UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

EMANUELLE ARAÚJO DE MEDEIROS

SEPARAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS VIA PROGRAMAÇÃO ÓTIMA DE DESTILAÇÃO EM BATELADA

Escola da Química - TPQBq

RIO DE JANEIRO

2013

EMANUELLE ARAÚJO DE MEDEIROS

SEPARAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS VIA PROGRAMAÇÃO ÓTIMA DE DESTILAÇÃO EM BATELADA

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS.

ORIENTADORES: José Luiz de Medeiros, D.Sc

Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

2013

M488s Medeiros, Emanuelle Araújo de.

Separação de Ácidos Graxos Via Programação Ótima de Destilação em Batelada./ Emanuelle Araújo de Medeiros – 2013.
xxiv, 177 f., il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2013.

Orientadores: José Luiz de Medeiros e Ofélia Queiroz Fernandes de Araújo

1. Ácidos Graxos. 2. Destilação em Batelada. 3. Otimização. 4. Simulação. – Teses. I. Medeiros, José Luiz (orient.). II. Araújo, Ofélia Queiroz Fernandes (orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Título.

CDD: 547.037

EMANUELLE ARAÚJO DE MEDEIROS

Separação de Ácidos Graxos Via Programação Ótima de Destilação em Batelada

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS.

Aprovada por :

Prof. José Luiz de Medeiros, D.Sc – Orientador

Profa. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D. – Orientadora

Profa. Líbia de Sousa Conrado Oliveira, D.Sc

Prof. Marcio Luis Lyra Paredes, Ph.D.

Prof. Estevão Freire, D.Sc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

2013

AGRADECIMENTOS

A realização desta Dissertação de Mestrado só foi possível graças à colaboração e a contribuição, de forma direta ou indireta, de várias pessoas e instituições, às quais gostaria de exprimir algumas palavras de agradecimento e profundo reconhecimento, em particular:

Primeiramente à Deus, pela sua presença constante na minha vida, sem que eu precise pedir, pelo auxílio nas minhas escolhas e me confortar nas horas difíceis.

Ao Prof. José Luiz, pela disponibilidade manifestada para orientar este trabalho, pela exigência de método e rigor, pela incansável orientação científica, esclarecimentos, opiniões e sugestões, pela confiança que me concedeu e pelo permanente estímulo que, por vezes, se tornaram decisivos em determinados momentos da elaboração desta tese;

À Profa. Ofélia pela cedência e indicação de alguma bibliografia relevante para a temática em análise, pelos oportunos conselhos, pela acessibilidade, cordialidade e simpatia demonstradas;

À Chemtech pela oportunidade da realização deste mestrado In Company, possibilitando o acúmulo das atividades de projeto na empresa e das atividades acadêmicas na UFRJ.

À minha dupla inseparável do mestrado Luiza, pela colaboração, amizade e espírito de entreajuda;

Ao meu companheiro Fabio, pelo incentivo e força para que eu pudesse continuar;

Por último, mas não menos importante, aos meus pais e irmãos pelo apoio e compreensão inestimáveis, pelos diversos sacrifícios suportados e pelo constante encorajamento a fim de prosseguir a elaboração deste trabalho.

A todos, enfim, reitero o meu apreço e a minha eterna gratidão.

"A persistência é o menor caminho do êxito."

(Charles Chaplin)

RESUMO

MEDEIROS, Emanuelle Araújo de. **Separação de Ácidos Graxos Via Programação Ótima de Destilação em Batelada**. Orientadores: José Luiz de Medeiros e Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ/TPQBq, 2013. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)

Recentemente operações de destilação em batelada vêm ocupando espaço crescente no cenário da engenharia de separação. Isto se explica pela alta flexibilidade destas operações que são capazes de se adaptar a rápidas mudanças de paradigmas comparativamente às rígidas destilações estacionárias de grandes capacidades operacionais que dependem de quadros estáveis de matérias primas, produtos e preços. Operações de destilação em batelada, ao contrário, são superiores em cenários típicos de química fina onde prevalece a comercialização de produtos de alta pureza, alto valor unitário, mercado restrito e influenciado por fatores como sazonalidade de procura e oferta.

Ao mesmo tempo, tendo em vista o concebível quadro associado às mudanças climáticas e ao fim do ciclo de abundância de combustíveis fósseis, é possível vislumbrar em futuro próximo um novo cenário industrial baseado na chamada Química Verde em que commodities vegetais, algais, microbiais e animais prevalecem, sempre associadas a suas típicas sazonalidades, multiplicidades de variedades regionais e temporais, e ciclos de preços.

Neste trabalho acessou-se uma plausível intersecção dos dois cenários acima na qual ácidos graxos de alto valor devem ser separados a partir de hidrolisados de óleos vegetais com operações de destilação em batelada a vácuo. Neste contexto, um modelo de cascata pseudo-estacionária simplificado e flexível foi usado para simular o desempenho das clássicas operações de destilação em batelada de um vaso – a saber, Retificação em Batelada, Esgotamento em Batelada e Coluna de Destilação Batelada de Tanque Intermediário – visando a obter os ácidos graxos palmítico, esteárico, oleico, linoleico e linolênico a partir de hidrolisados de óleo de soja, palma e milho.

Subsequentemente abordou-se a programação ótima dessas mesmas operações usando-se a formulação de política ótima de retiradas para cargas quaternárias visando-se a maximizar localmente o lucro anualizado do empreendimento. Para

isto formulou-se uma transformação algébrica não inversível viabilizando a substituição de variáveis de decisão e das várias restrições de cada uma destas destilações por novas variáveis irrestritas que permitissem tratar a resolução com otimizadores locais irrestritos como o Método Simplex.

Tendo-se em vista um quadro de premissas comuns e a localidade dos ótimos obtidos, evidenciou-se que a Coluna de Destilação em Batelada com Tanque Intermediário (CDBTI) foi a de melhor desempenho na separação dos óleos de palma e milho, obtendo um lucro anualizado de $1{,}2 \times 10^7$ \$/ano e $1{,}6 \times 10^7$ \$/ano, respectivamente; enquanto a Retificadora em Batelada foi superior na separação do óleo de soja obtendo um lucro anualizado de $6{,}6 \times 10^6$ \$/ano. Comparando-se os nove possíveis empreendimentos, a separação CDBTI do óleo de milho foi a de maior lucro anualizado.

ABSTRACT

MEDEIROS, Emanuelle Araújo de. **Fatty Acids Separation through Optimal Programming of Batch Distillation** Advisers: José Luiz de Medeiros e Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ/TPQBq, 2013. Dissertation (MSc in Technology of Chemical and Biochemical Processes)

Recently, batch distillation operations are occupying a growing space in the scenario of separation engineering. This may be explained by the high flexibility of these operations that can adapt to rapid paradigm changes in opposition to the rigid stationary distillations with high operational capacities that depend on immobile conditions of raw materials, products and prices. Batch distillations, on the contrary, are superior in typical fine chemistry scenarios where prevails the commercialization of products of high purity, high unitary value, restrict market and influenced by seasonality of offer and demand.

At the same time, having in mind the conceivable background associated to climate changes and the end of the fossil fuels era, it is possible to sketch a new industrial scenario in near future based on Green Chemistry where commodities of vegetal, algal, microbian and animal nature prevail, always associated to their typical seasonality, price cycles and multiple regional and temporal varieties.

In this work it was addressed a plausible intersection of the two scenarios above in which fatty acids of high value have to be separated from hydrolyzed vegetal oils by means of vacuum batch distillations. In this context, a pseudo-stationary simplified cascade model was used to simulate the performance of classical single vessel batch distillations – namely, Batch Rectifier (BR), Batch Stripper (BS) and Middle Vessel Column (MVC) – in order to obtain palmitic, stearic, oleic, linoleic and linolenic fatty acids from hydrolyzed soy, corn and palm oils.

Subsequently, the optimal programming of single vessel batch distillations was approached via a formulation of optimal policy of withdrawals for quaternary feeds, searching for local maximization of the venture Annualized Profit. To accomplish this, a non-invertible algebraic transformation of variables was formulated for the substitution of constrained variables and their constraints by

unrestricted variables allowing the resolution with local unconstrained solvers like the Simplex Method.

Taking into account a set of common premises and the local character of the found optima, it was shown that the Middle-Vessel Column (MVC) gave the best performance for fractionation of palm and corn hydrolyzed oils with an annualized profit of $1.2x10^7$ \$/year e $1.6x10^7$ \$/year, respectively, whereas the Batch Rectifier gave the best fractionation of hydrolyzed soy oil with an annualized profit of $6.6x10^6$ \$/year. Comparing the nine possible enterprises, the MVC fractionation of corn oil gave the best Annualized Profit.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1-1 – Hidrólise de glicerídeos....5
Figura 2.1-2 - Frutos oleaginosos. (a) Soja. (b) Palma. (c) Milho....6
Figura 2.2.3-1 – Representação do ácido palmítico....14
Figura 2.2.4-1 – Representação do ácido esteárico....14
Figura 2.2.5-1 - Representação do ácido oleico....15
Figura 2.2.6-1 - Representação do ácido linoleico....15
Figura 2.2.7-1 - Representação do ácido linolênico....16
Figura 2.3-1 – CDBR e CDBE....19
Figura 2.3-2 – CDBTI....19
Figura 3-1 – Curvas da pressão de vapor de alguns ácidos graxos versus a temperatura....28
Figura 3-2 – Função característica para algumas propriedades....29
Figura 4.1-1 – Função Preço para sistema ternário hipotético....37
Figura 4.2-1 – Esquema de cascata geral para destilação multi-componente....39
Figura 5-1 – Pressão de vapor (mmHg) de ácidos graxos versus temperatura (oC) 61
Figura 5-2 – Entalpia molar de vaporização (kJ/mol) versus temperatura (oC) 61
Figura 5-3 – Volatilidades Relativas no Hidrolisado de Óleo de Soja vs pressão (mmHg) 62
Figura 5.1.1: Perfis de Composição de Fase Líquida [Ex. 5.1.1 com Tab. 5.1.2]....64
Figura 5.1.2: Perfis de Composição de Fase Vapor [Ex. 5.1.1 com Tab. 5.1.2] 65
Figura 5.1.3: Perfis de Fatores ELV [Ex. 5.1.1 com Tab. 5.1.2] 65
Figura 5.1.4: Perfis de Taxas L e V da Coluna [Ex. 5.1.1 com Tab. 5.1.2] 66
Figura 5.1.5: Análise Econômica da Separação [Ex. 5.1.1 com Tab. 5.1.2]....66
Figura 5.1.6: Perfis de Composição de Fase Líquida [Ex. 5.1.1 com Tab. 5.1.3]....68

Figura 5.1.7: Perfis de Composição de Fase Vapor
[Ex. 5.1.1 com Tab. 5.1.3] 68
Figura 5.1.8: Perfis de Fatores ELV [Ex. 5.1.1 com Tab. 5.1.3] 69
Figura 5.1.9: Perfis de Taxas L e V da Coluna
[Ex. 5.1.1 com Tab. 5.1.3] 69
Figura 5.1.10: Análise Econômica da Separação
[Ex. 5.1.1 com Tab. 5.1.3] 69
Figura 5.2.1-1 – Curso da otimização AP para a separação do
óleo de soja via CDBE....71
Figura 5.2.1-2 – Curso da otimização de Tc's para a
separação do óleo de soja via CDBE....72
Figura 5.2.1-3 – Curso de otimização de Bc's para a
separação do óleo de soja via CDBE....72
Figura 5.2.1-4 – Dinâmica do tanque da CDBE para o
óleo de soja (a) antes e (b) após otimização....73
Figura 5.2.1-5 – Primeira retirada da CDBE para o
óleo de soja (a) antes e (b) após otimização....74
Figura 5.2.1-6 – Segunda retirada da CDBE para o
óleo de soja (a) antes e (b) após otimização....75
Figura 5.2.1-7 – Terceira retirada da CDBE para o
óleo de soja (a) antes e (b) após otimização....76
Figura 5.2.1-8 – Quarta retirada da CDBE para o
óleo de soja (a) antes e (b) após otimização....77
Figura 5.2.1-9 – Quinta retirada da CDBE para o
óleo de soja (a) antes e (b) após otimização....78
Figura 5.2.1-10 – Sexta retirada da CDBE para o
óleo de soja (a) antes e (b) após otimização....79
Figura 5.2.1-11 – Variação no tempo de AP da CDBE para o
óleo de soja (a) antes e (b) após otimização....80
Figura 5.2.1-12 – Curso da otimização de AP para a
separação do óleo de soja via CDBR....81
Figura 5.2.1-13 – Curso de Otimização de Tc's para a
separação do óleo de soja via CDBR....82

Figura 5.2.1-14 – Curso da otimização de Dc's para a separação do óleo de soja via CDBR.....82
Figura 5.2.1-15 – Dinâmica do tanque da CDBR para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização.....83
Figura 5.2.1-16 – Primeira retirada da CDBR para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização.....84
Figura 5.2.1-17 – Segunda retirada da CDBR para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização.....85
Figura 5.2.1-18 – Terceira retirada da CDBR para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização.....86
Figura 5.2.1-19 – Quarta retirada da CDBR para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização.....87
Figura 5.2.1-20 – Quinta retirada da CDBR para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização.....88
Figura 5.2.1-21 – Sexta retirada da CDBR para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização.....89
Figura 5.2.1-22 – Variação no tempo de AP para CDBR com óleo de soja (a) antes e (b) após otimização.....90
Figura 5.2.1-23 – Curso da otimização AP para a separação do óleo de soja via CDBTI.....91
Figura 5.2.1-24 – Curso da otimização de Tc's para a separação do óleo de soja via CDBTI.....92
Figura 5.2.1-25 – Curso de otimização de Dc's e Bc's para a separação do óleo de soja via CDBTI.....92
Figura 5.2.1-26 – Dinâmica do tanque da CDBTI para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização.....93
Figura 5.2.1-27 – Primeira retirada da seção retificadora da CDBTI para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização.....94
Figura 5.2.1-28 – Segunda retirada da seção retificadora da CDBTI para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização.....95
Figura 5.2.1-29 – Terceira retirada da seção retificadora da CDBTI para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização.....96
Figura 5.2.1-30 – Primeira retirada da seção esgotadora da CDBTI para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização.....97

Figura 5.2.1-31 – Segunda retirada da seção esgotadora da
CDBTI para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização.....98
Figura 5.2.1-32 – Terceira retirada da seção esgotadora da
CDBTI para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização.....99
Figura 5.2.1-33 – Variação no tempo de AP da
CDBTI para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização.....100
Figura 5.2.2-1 – Curso de otimização do AP para a
separação do óleo de palma via CDBE.....101
Figura 5.2.2-2 – Curso de otimização de Tc's para a
separação do óleo de palma via CDBE.....102
Figura 5.2.2-3 – Curso de otimização de Bc's para a
separação do óleo de palma via CDBE.....102
Figura 5.2.2-4 – Dinâmica do tanque da CDBE para o
óleo de palma (a) antes e (b) após otimização.....103
Figura 5.2.2-5 – Primeira retirada da CDBE para o
óleo de palma (a) antes e (b) após otimização.....104
Figura 5.2.2-6 – Segunda retirada da CDBE para o
óleo de palma (a) antes e (b) após otimização.....105
Figura 5.2.2-7 – Terceira retirada da CDBE para o
óleo de palma (a) antes e (b) após otimização.....106
Figura 5.2.2-8 – Quarta retirada da CDBE para o
óleo de palma (a) antes e (b) após otimização.....107
Figura 5.2.2-9 – Quinta retirada da CDBE para o
óleo de palma (a) antes e (b) após otimização.....108
Figura 5.2.2-10 – Sexta retirada da CDBE para o
óleo de palma (a) antes e (b) após otimização.....109
Figura 5.2.2-11 – Variação no tempo de AP da CDBE para o
óleo de palma (a) antes e (b) após otimização.....110
Figura 5.2.2-12 – Curso de otimização de AP para a
separação do óleo de palma via CDBR.....111
Figura 5.2.2-13 – Curso de otimização de Tc's para a
separação do óleo de palma via CDBR.....112
Figura 5.2.2-14 – Curso de otimização de Dc's para a
separação do óleo de palma via CDBR.....112

Figura 5.2.2-15 – Dinâmica do tanque CDBR para o
óleo de palma (a) antes e (b) após otimização.....113
Figura 5.2.2-16 – Primeira retirada da CDBR para o
óleo de palma (a) antes e (b) após otimização.....114
Figura 5.2.2-17 – Segunda retirada da CDBR para o
óleo de palma (a) antes e (b) após otimização.....115
Figura 5.2.2-18 – Terceira retirada da CDBR para o
óleo de palma (a) antes e (b) após otimização.....116
Figura 5.2.2-19 – Quarta retirada da CDBR para o
óleo de palma (a) antes e (b) após otimização.....117
Figura 5.2.2-20 – Quinta retirada da CDBR para o
óleo de palma (a) antes e (b) após otimização.....118
Figura 5.2.2-21 – Sexta retirada da CDBR para o
óleo de palma (a) antes e (b) após otimização.....119
Figura 5.2.2-22 – Variação no tempo de AP da CDBR para o
óleo de palma (a) antes e (b) após otimização.....120
Figura 5.2.2-23 – Curso de otimização de AP para a
separação do óleo de palma via CDBTI.....121
Figura 5.2.2-24 – Curso de otimização de Tc's para a
separação do óleo de palma via CDBTI.....122
Figura 5.2.2-25– Curso de otimização de Dc's e Bc's na
separação do óleo de palma via CDBTI.....122
Figura 5.2.2-26 – Dinâmica do tanque da CDBTI para o
óleo de palma (a) antes e (b) após otimização.....123
Figura 5.2.2-27 – Primeira retirada da seção retificadora da
CDBTI para o óleo de palma (a) antes e (b) após otimização.....124
Figura 5.2.2-28 – Segunda retirada da seção retificadora da
CDBTI para o óleo de palma (a) antes e (b) após otimização.....125
Figura 5.2.2-29 – Terceira retirada da seção retificadora da
CDBTI para o óleo de palma (a) antes e (b) após otimização.....126
Figura 5.2.2-30 – Primeira retirada da seção esgotadora da
CDBTI para o óleo de palma (a) antes e (b) após otimização.....127
Figura 5.2.2-31 – Segunda retirada da seção esgotadora da
CDBTI para o óleo de palma (a) antes e (b) após otimização.....128

Figura 5.2.2-32 – Terceira retirada da seção esgotadora da
CDBTI para o óleo de palma (a) antes e (b) após otimização.....129
Figura 5.2.2-33 – Variação no tempo de AP da CDBTI para o
óleo de palma (a) antes e (b) após otimização.....130
Figura 5.2.3-1 – Curso de otimização de AP para a separação do
óleo de milho via CDBE.....131
Figura 5.2.3-2 – Curso de otimização de Tc's para a
separação do óleo de milho via CDBE.....132
Figura 5.2.3-3 – Curso de otimização de Bc's para a
separação do óleo de milho via CDBE.....132
Figura 5.2.3-4 – Dinâmica do tanque da CDBE para
óleo de milho (a) antes e (b) após otimização.....133
Figura 5.2.3-5– Primeira retirada da CDBE para
óleo de milho (a) antes e (b) após otimização.....134
Figura 5.2.3-6– Segunda retirada da CDBE para
óleo de milho (a) antes e (b) após otimização.....135
Figura 5.2.3-7 – Terceira retirada da CDBE para
óleo de milho (a) antes e (b) após otimização.....136
Figura 5.2.3-8– Quarta retirada da CDBE para o
óleo de milho (a) antes e (b) após otimização.....137
Figura 5.2.3-9 – Variação no tempo de AP da CDBE para o
óleo de milho (a) antes e (b) após otimização.....138
Figura 5.2.3-10 – Curso de otimização de AP para a
separação do óleo de milho via CDBR.....139
Figura 5.2.3-11 – Curso de Otimização de Tc's para a
separação do óleo de milho via CDBR.....140
Figura 5.2.3-12 – Curso de otimização de Dc's para a
separação do óleo de milho via CDBR.....140
Figura 5.2.3-13 – Dinâmica do tanque da CDBR para
óleo de milho (a) antes e (b) após otimização.....141
Figura 5.2.3-14 – Primeira retirada da CDBR para o
óleo de milho (a) antes e (b) após otimização.....142
Figura 5.2.3-15 – Segunda retirada da CDBR para o
óleo de milho (a) antes e (b) após otimização.....143

Figura 5.2.3-16 – Terceira retirada da CDBR para o
óleo de milho (a) antes e (b) após otimização.....144
Figura 5.2.3-17 – Quarta retirada da CDBR para o
óleo de milho (a) antes e (b) após otimização.....145
Figura 5.2.3-18 – Variação no tempo de AP da CDBR para o
óleo de milho (a) antes e (b) após otimização.....146
Figura 5.2.3-19 – Curso de otimização de AP para a
separação do óleo de milho via CDBTI.....147
Figura 5.2.3-20 – Curso de otimização de Tc's para a
separação do óleo de milho via CDBTI.....148
Figura 5.2.3-21 – Curso de otimização de Dc's e Bc's na
separação do óleo de milho via CDBTI.....148
Figura 5.2.3-22 – Dinâmica do tanque da CDBTI para
óleo de milho (a) antes e (b) após otimização.....149
Figura 5.2.3-23 – Primeira retirada da seção retificadora da
CDBTI para óleo de milho (a) antes e (b) após otimização.....150
Figura 5.2.3-24 – Segunda retirada da seção retificadora da
CDBTI para o óleo de milho (a) antes e (b) após otimização.....151
Figura 5.2.3-25 – Primeira retirada da seção esgotadora da
CDBTI para o óleo de milho (a) antes e (b) após otimização.....152
Figura 5.2.3-26 – Segunda retirada da seção esgotadora da
CDBTI para o óleo de milho (a) antes e (b) após otimização.....153
Figura 5.2.3-27 – Variação no tempo de AP da CDBTI para o
óleo de milho (a) antes e (b) após otimização.....154
Figura 5.3-1 – Dinâmica do tanque principal da CDBR para o óleo de soja.....155
Figura 5.3-2 – Variação de AP em simulação CDBR para o óleo de soja.....155

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1-1 - Composição de Ácidos Graxos em Óleos (porcentagem em peso)....5
Tabela 2.2-1 – Simbologia e nomenclatura sistemática e usual de ácidos graxos....9
Tabela 2.2.2-1 – Propriedades Físico-Químicas de Ácidos Graxos....13
Tabela 3-1 - Parâmetros Ajustáveis para o Método de Contribuição de Ceriani & Meirelles....26
Tabela 3-2 - Parâmetros Ajustáveis para o Termo de Correção Q....27
Tabela 3-3 - Funções Características do Método Marrero & Gani (2001)....29
Tabela 3-4 - Parâmetros de Primeira Ordem do Método Marrero & Gani (2001)....30
Tabela 3-5 – Propriedades físicas dos ácidos graxos via Marrero & Gani (2001)....30
Tabela 4.1-1 – Preços das matérias primas e dos produtos ácidos graxos especificados usados nesta Dissertação....37
Tabela 4.2.3-1 – Especificações para alguns separadores (* : Especificação)....44
Tabela 4.4.1: Itens de Configuração Comuns a todas as DB-1T para Separação de Ácidos Graxos nesta Dissertação....51
Tabela 5.1: Características de Hidrolisados de Alguns Óleos Vegetais como Cargas de Separações de Ácidos Graxos nesta Dissertação....60
Tabela 5.1.1: Exemplo 5.1.1 – Dados da Carga SOYOIL....63
Tabela 5.1.2: Conjunto 1 de Especificações para Destilação da Carga SOYOIL com COLUNA CONVENCIONAL na Tabela 4.2.3-1....64
Tabela 5.1.3: Conjunto 2 de Especificações para Destilação da Carga SOYOIL com COLUNA CONVENCIONAL na Tabela 4.2.3-1....67
Tabela 5.2.1-1 – Programações antes e depois da otimização da CDBE para o óleo de soja....71
Tabela 5.2.1-2 – Programações antes e depois da otimização da CDBR para o óleo de soja....81
Tabela 5.2.1-3 – Programação antes e depois da otimização da CDBTI para o óleo de soja....91
Tabela 5.2.2-1 – Programações antes e depois da otimização da

CDBE para o óleo de palma.....101
Tabela 5.2.2-2 – Programações antes e depois da otimização da CDBR para o óleo de palma.....111
Tabela 5.2.2-3 – Programações antes e depois da otimização da CDBTI para o óleo de palma.....121
Tabela 5.2.3-1 – Programações antes e depois da otimização da CDBE para o óleo de milho.....131
Tabela 5.2.3-2 – Programações antes e depois da otimização da CDBR para o óleo de milho.....139
Tabela 5.2.3-3 – Programações antes e depois da otimização da CDBTI para o óleo de milho.....147
Tabela A.1 – Variáveis para análise de lucratividade de DB-1T.....166

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E NOMENCLATURA

A_D, A_B – Funções de Retirada de Topo e Fundo no modelo dinâmico DB-1T

AP – Lucro Anualizado (*Annualized Profit*) da DB-1T (US$/ano)

A_j,B_j,C_j,D_j – Matrizes referentes ao Estágio *j* no Modelo MSCDB da Sec. 4.2

α_i – Volatilidade Relativa de Espécie *i* com Referência a espécie *j* para a Relação ELV no Modelo MSCDB

β_i – Fração Molar de Vapor referente à Carga F_j no Modelo MSCDB

$\{B_{Ci}\}$ – Conjunto de *m* retiradas de fundo (mol/s) na Programação DB-1T

B^{MAX} – Máxima taxa de retirada de fundo (mol/s) em DB-1T ($B^{MAX}=0.99*V$)

CAPEX – Investimento (*Capital Expenditures*) ou Gastos de Capital (US$)

C_{AT} – Custo Anualizado Total (US$/ano)

CDBE – Coluna de Destilação em Batelada de Esgotamento

CDBR – Coluna de Destilação em Batelada de Retificação

CDBTI – Coluna de Destilação em Batelada com Tanque Intermediário

C_{UTIL} – Custo Anual com Utilidades Térmicas (US$/ano)

DB – Destilação em Batelada

DB-1T – Operações de Destilação em Batelada de um Tanque

DB-nT – Operações de Destilação em Batelada de n Tanques

$\{D_{Ci}\}$ – Conjunto de *m* retiradas de topo (mol/s) na Programação DB-1T

D^{MAX} – Máxima taxa de retirada de topo (mol/s) em DB-1T ($D^{MAX}=0.99*V$)

DP – Programação Dinâmica (*Dynamic Programming*)

ε_j – Eficiência de Estágio (Murphree) de Fase Líquida (Modelo MSCDB)

ELV – Equilíbrio Líquido-Vapor

FUG – Método Fenske-Underwood-Gilliland

F_j – Carga (mol/s) no Estágio *j* do Modelo MSCDB

$\underline{H}(t)$ – Vetor *Nc* X 1 de *Hold-ups* (mol) de espécies no tanque DB-1T em *t*

H_0 – *Hold-up* total de líquido (mol) no tanque da DB-1T em *t=0*

$\underline{H}_0$ – Vetor *Nc* X 1 de *Hold-ups* (mol) de espécies no tanque DB-1T em *t=0*

$\underline{H}_{Bk}(t)$ – Vetor *Nc* X 1 de *Hold-ups* (mol) de espécies no tanque de coleta B_{Ck} *(k=1..m)* da DB-1T em *t*

$\underline{H}_{Dk}(t)$ – Vetor *Nc* X 1 de *Hold-ups* (mol) de espécies no tanque de coleta D_{Ck} *(k=1..m)* da DB-1T em *t*

$\boldsymbol{H_F}$ – *Hold-up* total de líquido (mol) no tanque DB-1T ao fim da batelada

$\underline{\boldsymbol{H}}_{\boldsymbol{F}}$ – Vetor *Nc* X 1 de *Hold-ups* de espécies (mol) no tanque DB-1T ao fim da batelada

$\overline{H}_{Lj}, \overline{H}_{Vj}$ – Entalpias Molares (kJ/mol) de correntes $\boldsymbol{L_j}$, $\boldsymbol{V_j}$ (Modelo MSCDB)

INT – Indicador de intervalo de tempo ativo no modelo dinâmico DB-1T

ISBL – Investimento (US$) em itens instalados *Inside Battery Limits*

$\boldsymbol{K_{ij}}$ – Fator de Separação ELV da Espécie *i* no Estágio *j* (Modelo MSCDB)

$\boldsymbol{L_j}$ – Vazão de Fase Líquida (mol/s) no Estágio *j* (Modelo MSCDB)

$\boldsymbol{\lambda}$ – Entalpia Média de Vaporização (kJ/mol) para MT (Modelo MSCDB)

m – Número de Intervalos de Tempo na Programação da DB-1T

MESH – Equações de Balanço de Massa, Equilíbrio, Normalização e Energia

$\boldsymbol{M_P}$ – Custo Anual com Aquisição de Matérias Primas (US$/ano)

MS – Índice Marshall-Swift de Variação de Preços de Equipamentos de Processo nos EUA

MSCDB – Modelo Simplificado de Cascata de Destilação Pseudo-Estacionária Multicomponente para Operações em Batelada

MT – Aproximação McCabe-Thiele

N – Número Total de Estágios em Cascata na Operação

$\boldsymbol{N_{BATCH}}$ – Número de bateladas anuais da DB-1T

Nc – Número de Componentes (Espécies) do Sistema

NLP – Programação Não Linear *(Non Linear Programming)*

OPEX – Custo Operacional *(Operational Expenditures)* Anual (US$/ano)

P – Pressão Absoluta (bar)

PDM – Problema do Destilado Máximo

PLAM – Problema do Lucro Anualizado Máximo

PMP – Princípio de Máximo de Pontryagin

PTM – Problema de Tempo Mínimo

$\boldsymbol{Pm(\underline{X})}$ – Preço (US$/mol) via Função Preço para a mistura $\underline{X}$ (Sec. 4.1)

$\boldsymbol{Q_j}$ – Carga Térmica (kW) no Estágio *j* no Modelo MSCDB

R – Receita Anual do Empreendimento DB-1T (US$/ano)

RR – Razão de Refluxo de Topo de Colunas de Destilação

SVBD – Single Vessel Batch Distillations

$\boldsymbol{S^{max}}$ – Entropia máxima

$\$_{Bi}$ – Preço Unitário (US$/mol) do *Hold-up* Integrado da Retirada B_{Ci} ao fim da DB-1T (via Função Preço)

$\$_{Di}$ – Preço Unitário (US$/mol) do *Hold-up* Integrado da Retirada D_{Ci} ao fim da DB-1T (via Função Preço)

$\$_F$ – Preço Unitário (US$/mol) do *Hold-up* no tanque da DB-1T ao fim da batelada (via Função Preço)

$\$_0$ – Preço Unitário (US$/mol) do *Hold-up* no Tanque DB-1T em *t=0*

t – Tempo (s) na batelada da DB-1T

T – Temperatura Absoluta (K)

$\{T_{Ci}\}$ – Conjunto de *m* Intervalos de Tempo (s) na Programação DB-1T

$\underline{\theta,\phi,\psi,\zeta}$ – Variáveis de Decisão Irrestritas na Otimização DB-1T na Sec. 4.3.1

θ_{BATCH} – Tempo(s) de Batelada (*Batch Time*) em Operação DB-1T

θ_{IDLE} – Tempo(s) de Ociosidade de DB-1T ao Fim de Batelada ($0.1*\theta_{BATCH}$)

U_j – Retirada de Líquido (mol/s) no Estágio *j* do Modelo Simplificado de Cascata Pseudo-Estacionária Multicomponente (MSCDB)

UIQPA – União Internacional de Química Pura e Aplicada

V – Vazão de Vapor de Topo (mol/s) da DB-1T

V_j – Vazão de Fase Vapor (mol/s) no Estágio *j* (Modelo MSCDB)

$\underline{X_j}$ – Vetor de Frações Molares de Fase Líquida no Estágio *j* (Modelo MSCDB)

$\underline{X_j}^*$ – Vetor de Frações Molares de Fase Líquida **em ELV** no Estágio *j* (Modelo MSCDB)

$\underline{Y_j}$ – Vetor de Frações Molares de Fase Vapor no Estágio *j* (Modelo MSCDB)

W_j – Retirada de Vapor (mol/s) no Estágio *j* do Modelo Simplificado de Cascata Pseudo-Estacionária Multicomponente (MSCDB)

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO 1

1.1 OBJETIVO 1

1.2 MOTIVAÇÃO 1

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO 2

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 5

2.1 ÓLEOS VEGETAIS 5

2.1.1 Óleo de Soja 6

2.1.2 Óleo de Palma 7

2.1.3 Óleo de Milho 8

2.2 ÁCIDOS GRAXOS 9

2.2.1 Ácidos Graxos Ômega 11

2.2.2 Características Físico-Químicas dos Ácidos Graxos 12

2.2.3 Ácido Palmítico 13

2.2.4 Ácido Esteárico 14

2.2.5 Ácido Oleico 14

2.2.6 Ácido Linoleico 15

2.2.7 Ácido-Linolênico 16

2.3 DESTILAÇÃO EM BATELADA DE UM VASO 16

2.3.1 Métodos para Simulação de Colunas de Destilação em Batelada de um Vaso 20

2.3.2 Otimização de Colunas de Destilação em Batelada de um Vaso 22

CAPÍTULO 3 – MÉTODOS DE ESTIMATIVA DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DOS ÁCIDOS GRAXOS 25

CAPÍTULO 4 – PROGRAMAÇÃO ÓTIMA DE OPERAÇÕES DE DESTILAÇÃO EM BATELADA DE UM TANQUE 32

4.1 FUNÇÃO PREÇO PARA AVALIAÇÃO DE CORTES DE DESTILAÇÃO 34

4.2 MODELO SIMPLIFICADO DE CASCATA PSEUDO-ESTACIONÁRIA MULTICOMPONENTE PARA OPERAÇÕES DE DESTILAÇÃO EM BATELADA (MSCDB) 38

4.2.1 Equações MESH para um estágio j (j = 1, ..., N) 39

4.2.2 Simplificações McCabe-Thiele (MT) 40

4.2.3 Cálculo de L, V e Q em MESH-MT 42
4.2.4 Resolução Composicional 45
4.2.5 Volatilidades Relativas Constantes 46
4.3 ITENS ECONÔMICOS DE FORMULAÇÕES PLAM 46
4.4 MODELAGEM DINÂMICA E PROGRAMAÇÃO ÓTIMA DE OPERAÇÕES DE DESTILAÇÃO EM BATELADA DE UM VASO – DB-1T 49
4.4.1 Modelo Dinâmico e Cálculo de Objetivo (AP) para CDBR (Fig. 2.3.1) 52
4.4.2 Modelo Dinâmico e Cálculo de Objetivo (AP) para CDBE (Fig. 2.3.1) 53
4.4.3 Modelo Dinâmico e Cálculo de Objetivo (AP) para CDBTI (Fig. 2.3.2) (Estágios N/2 + N/2) 54
4.5 TRANSFORMAÇÃO DE VARIÁVEIS PARA PROGRAMAÇÃO DB-1T POR OTIMIZAÇÃO IRRESTRITA PELO MÉTODO SIMPLEX 56
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS 58
5.1 DESTILAÇÃO ESTACIONÁRIA DE MISTURAS MULTICOMPONENTES DE ÁCIDOS GRAXOS 63
5.2 SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA SEPARAÇÃO DOS ÓLEOS DE SOJA, PALMA E MILHO VIA CDBE, CBDR E CDBTI 70
5.2.1 Separação Do Óleo De Soja 70
5.2.2 Separação Do Óleo De Palma 101
5.2.3 Separação Do Óleo De Milho 131
5.3 SOLUÇÕES ESPÚRIAS ENCONTRADIÇAS NA OTIMIZAÇÃO DE DESTILAÇÃO EM BATELADA 155
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÃO 158
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 161
APÊNDICE A - MODELO SIMPLIFICADO DE LUCRATIVIDADE : FUNÇÃO LUCRO ANUALIZADO (AP) 166
APÊNDICE B - LEI DE RAOULT E FATORES DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR (Ki) 175
APÊNDICE C - EQUAÇÃO CLAUSIUS-CLAPEYRON PARA ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO DE FLUIDO PURO 177

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 OBJETIVO

Neste trabalho, objetivou-se programar otimamente a separação dos ácidos graxos palmítico, esteárico, oleico, linoleico e linolênico via destilação em batelada a vácuo a partir dos hidrolisados de óleos vegetais de soja, palma e milho, visando-se a purificar estes ácidos.

Em seguida, realizar um estudo comparativo de desempenhos econômicos sob o viés da formulação de política ótima de retiradas com função objetivo Lucro Anualizado.

1.2 MOTIVAÇÃO

A destilação em batelada (DB) é um dos mais antigos processos de separação utilizados na indústria química. No entanto, apesar de ter sido considerada ultrapassada pela implementação maciça de colunas de destilação contínua de grande capacidade no século passado, a destilação em batelada (DB) está sendo revitalizada, pelo seu uso em separações de pequenas quantidades de produtos com alto valor agregado. Podem-se citar como exemplo os processos biotecnológicos e a produção de especialidades químicas.

A DB é uma operação unitária, que tem suscitado um interesse crescente na indústria ao longo das últimas duas décadas (AHÓN, 2001). Em primeiro lugar, há um ganho enorme de flexibilidade pelo fato da DB operar em regime transiente, uma condição mais geral que o regime estacionário das destilações contínuas; i.e. há condições de lucratividade atingíveis via DB, a partir de uma certa carga, que são inatingíveis em regime estacionário pelo mesmo equipamento. Em segundo lugar, tem havido uma mudança significativa nos paradigmas de mercado de produtos químicos que pode ser traduzido pela busca à qualidade associada a quantidades não necessariamente grandes e sob o impacto de sazonalidades e quadros flutuantes de demanda e oferta. Trata-se da indústria de Química Fina ou

de Especialidades Químicas caracterizada por processar taxas pequenas (< 1000 t/ano) a preços unitários relativamente altos (> US$10/kg).

Alguns ácidos graxos de cadeia longa enquadram-se nesta última categoria. Eles são frequentemente encontrados em alimentos ingeridos pelos seres humanos e têm grande importância como fonte de nutrientes indispensáveis à saúde. Entre os principais, destacam-se o ômega3 (ácido linolênico) e ômega6 (ácido linoleico) que são constituídos por ácidos graxos insaturados responsáveis pela diminuição do nível de triglicerídeos e colesterol LDL.

Os ácidos graxos destilados possuem inúmeras aplicações e visam atender a diversos mercados como o alimentício, tintas e vernizes, fertilizantes, agroquímicos, plásticos, borrachas, resinas, surfactantes, ésteres, lubrificantes, cosméticos, biocombustíveis, entre outros. Há algumas vantagens comparativas que caracterizam os ácidos graxos como valiosa matéria-prima básica, tais como, serem imediatamente biodegradáveis, naturalmente renováveis, e sob contínua disponibilidade. Tais fatores tornam vantajosa a utilização de ácidos graxos destilados para o processamento e industrialização.

A crescente demanda mundial por produtos ecologicamente corretos e biodegradáveis deixa mais versátil a aplicação de ácidos graxos destilados, pois além de preservar os recursos naturais tais produtos não agregam as características indesejáveis encontradas nas matérias-primas oriundas de carbono fóssil.

Atualmente existe uma busca incansável por novas tecnologias verdes devido à crescente preocupação acerca do meio ambiente. Portanto diversas empresas têm desenvolvido produtos que utilizam fontes de energia e matérias primas renováveis, além de produtos e resíduos biodegradáveis.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esse trabalho se estrutura em capítulos. Neste primeiro capítulo encontram-se: o objetivo, a motivação ou justificativa da relevância deste trabalho, bem como a sua estrutura.

O segundo capítulo é voltado para a revisão bibliográfica, onde abordaram-se diversos tópicos relacionados ao foco central deste trabalho, destacando-se: os

óleos vegetais; os ácidos graxos; a estimativa de propriedades termodinâmicas de ácidos graxos; a modelagem de cascatas de destilação contínua; a modelagem de operações de destilação em batelada de um vaso; e a formulação de otimização de destilação em batelada de um vaso pela formulação de política ótima de retiradas.

No terceiro capítulo, apresentam-se os métodos de estimativa das propriedades termodinâmicas dos ácidos graxos, uma vez que estas propriedades são importantíssimas para o processo de destilação e não são obtidas facilmente na literatura, portanto foram considerados alguns métodos de contribuição de grupos para calculá-las.

Já o quarto capítulo aborda aspectos teóricos em programação ótima de operações de destilação em batelada com colunas de um vaso, a saber, a Coluna de Destilação em Batelada com Tanque Intermediário (CDBTI), a Coluna de Destilação em Batelada Retificadora (CDBR) e a Coluna de Destilação em Batelada de Esgotamento (CDBE). O enfoque adotado procura encaminhar o Problema de Programação Ótima de DBs – de resto um Problema de Otimização tipicamente NLP (*Non Linear Programming)*, com dezenas de Restrições no caso de cargas quaternárias – rumo à otimização irrestrita**.** Como ingredientes necessários a isto, são apresentados: (i) o modelo simplificado de cascata pseudo-estacionária para destilação em batelada (MSCDB) utilizado para a construção do Modelo de Simulação Dinâmica de DBs com base na hipótese de *Hold-up* concentrado no inventário líquido do vaso da DB; (ii) a Função Preço para avaliar economicamente os produtos das DBs viabilizando a remoção de restrições de qualidade que incidiriam naturalmente sobre estes produtos; (iii) a construção do objetivo econômico baseado no lucro anualizado do empreendimento; e (iv) a transformação algébrica não inversível para converter variáveis de decisão restritas e suas restrições em variáveis irrestritas no domínio $(-\infty, \infty)$.

No quinto capítulo, apresentam-se vários resultados numéricos e gráficos aqui obtidos, tais como: (i) simulações estacionárias de destilações a vácuo dos hidrolisados de óleos de soja, palma e milho; (ii) simulações dinâmicas das três operações DB de um vaso – CDBTI, CDBR, CDBE – para os hidrolisados de óleos de soja, palma e milho; e (iii) otimização de empreendimentos de DBs de um vaso para as três cargas de hidrolisados de óleo de soja, palma e milho, com respeito às seguintes variáveis de decisão de política de retiradas de DBs: Conjunto Discreto de Taxas de Destilado da Política de Destilação da DB $\{D_{Ci}\}$, Conjunto Discreto de

Taxas de Produto de Fundo da Política de Destilação da DB $\{B_{Ci}\}$, e Conjunto Discreto de Intervalos de Tempo da Política de Destilação da DB $\{T_{Ci}\}$.

O sexto capítulo contém, por fim, as conclusões do trabalho desenvolvido.

Por último, são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas na elaboração desta dissertação, que conta ainda com três apêndices: (i) o Apêndice A apresenta os modelos de custos e as premissas consideradas para o cálculo do ISBL dos equipamentos; (ii) o Apêndice B discute o modelo de Equilíbrio Líquido-Vapor para as separações por destilação de ácidos graxos em baixa pressão; e (iii) o Apêndice C apresenta a Equação de Clausius-Clayperon para estimar a entalpia de vaporização dos ácidos graxos sob baixa pressão a partir de expressões matemáticas de pressões de vapor em função da temperatura.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais são compostos basicamente por glicerídeos e normalmente se encontram na fase líquida a temperatura ambiente. (ULLMAN, 2003)

Os glicerídeos são constituídos por moléculas de glicerol ($C_3H_8O_3$) unidas a uma, duas ou três moléculas de ácidos graxos. Quando os glicerídeos estão ligados a três moléculas de ácidos graxos, são conhecidos como triglicerídeos. 97% dos óleos são constituídos por triglicerídeos.

Os glicerídeos podem ser hidrolisados em glicerol e ácidos graxos como mostra a Figura 2.1-1:

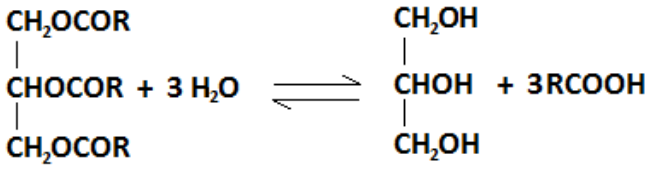


Figura 2.1-1 – Hidrólise de glicerídeos

Para a produção de ácidos graxos em escala comercial, utilizam-se como matérias-primas principalmente os óleos e gorduras disponíveis em grandes quantidades. Cada óleo possui uma composição característica de ácidos graxos.

A Tabela 2.1-1 mostra a composição dos ácidos graxos em alguns óleos.

Tabela 2.1-1 - Composição de Ácidos Graxos em Óleos (porcentagem em peso)

Ácido Graxo	Nº de Carbonos	Óleo de Soja	Óleo de Coco	Óleo de Palma	Óleo de Algodão	Óleo de Milho	Óleo de Oliva	Óleo de Canola
Mirístico	C 14:0	Traços	15–21	0–2	0–2	0–1	0–1	0-1
Palmítico	C 16:0	7–12	7–11	38–48	17–29	8–19	7–16	2-5
Palmitoléico	C 16:1	Traços	-	-	0–2	-	-	Traços
Esteárico	C 18:0	2–3	2–4	3–6	1–4	0–4	1–3	0-3
Oleico	C 18:1	20–30	6–8	38–44	13–44	19–50	65–85	11-60
Linoleico	C 18:2	45–58	1–3	9–12	33–58	36–62	4–15	12-24
Linolênico	C 18:3	4–10	-	-	-	0–2	0–1	6-15
Araquídico	C 20:0	0–3	-	0–1	0–1	-	0–1	0-2
Gadoléico	C 20:1	0–1	-	-	Traços	-	-	0-14

Ácido Graxo	Nº de Carbonos	Óleo de Soja	Óleo de Coco	Óleo de Palma	Óleo de Algodão	Óleo de Milho	Óleo de Oliva	Óleo de Canola
Láurico	C 12:0	-	45–53	-	-	0–1	-	-
Capróico	C 6:0	-	0–1	-	-	-	-	-
Caprílico	C 8:0	-	5–10	-	-	-	-	-
Cáprico	C 10:0	-	5–10	-	-	-	-	-

FONTE: ULLMAN, 2003.

Pode-se observar que a maioria dos óleos possuem em sua composição uma quantidade significativa dos ácidos palmítico, oleico e linoleico (ômega 6).

Neste trabalho, estudou-se a separação dos ácidos graxos nos hidrolisados de óleos de soja, palma e milho. A Figura 2.1-2 mostra imagens das correspondentes sementes oleaginosas.

(a) (b) (c)

Figura 2.1-2 - Frutos oleaginosos. (a) Soja. (b) Palma. (c) Milho

2.1.1 Óleo de Soja

O óleo de soja é extraído da semente de soja sendo utilizado como fonte de alimento. Com as novas tecnologias de produção de biodiesel também pode ser convertido em biocombustível.

A partir da década de 70, a cultura da soja evoluiu significativamente nos estados produtores, não só no Sul, mas também nos estados do Centro-Oeste do Brasil. Com o desenvolvimento de novos cultivos adaptados às diferentes regiões agroclimáticas do País, o Brasil tornou-se o segundo maior produtor mundial de soja. (BIODIESELBR.COM, 2012)

A soja é amplamente cultivada em vários países do mundo. Os principais produtores mundiais são os Estados Unidos, o Brasil, a Argentina e a China. No

Brasil, as principais áreas produtoras estão nas regiões Sul, Sudeste e Centro-oeste do país. Os estados do Paraná, Rio Grande do Sul, Mato Grosso e de Goiás são os principais produtores de soja do Brasil. A soja no Brasil é predominantemente utilizada para o processamento do grão em óleo e proteína.

A soja é uma das principais fontes de proteína e óleo vegetal do mundo. Ela tem sido cultivada comercialmente e utilizada nas alimentações humana e animal por milênios, sem nenhum registro de danos causados aos consumidores ou ao meio ambiente.

Neste trabalho, considerou-se que o hidrolisado de óleo de soja é composto basicamente pelos ácidos palmítico, oleico, linoleico e alfa-linolênico, conforme mostra a Tabela 2.1-1.

2.1.2 Óleo de Palma

No Brasil, a palma, chamada de "palmeira do dendê", foi introduzida pelos escravos no século XVI.

Anualmente, cada hectare de palma pode render até 5 toneladas de óleo, ou seja 10 a 12 cachos de frutos, cada um pesando entre 20 a 30 kg e cada cacho portando de 1000 a 3000 frutos. Isto representa 5 a 10 vezes mais que qualquer outro cultivo comercial de óleo vegetal. A palma produz um rendimento médio em óleo de aproximadamente 3700 quilogramas/hectare, anualmente. (BIODIESELBR.COM, 2012)

No Brasil as primeiras indústrias de extração de óleo de palma se estabeleceram no Estado da Bahia na década de 50. A organização da agroindústria ocorreu mais tarde, no início dos anos 70 no Pará, onde a partir daí identificou-se o cultivo do dendezeiro como a grande fonte de óleo e gordura vegetal. O Pará possui um parque industrial composto por 10 empresas, sendo este o maior produtor brasileiro, responsável por mais ou menos 85% do total do óleo de palma produzido no Brasil. Seguindo, podemos citar em ordem decrescente o Amapá, a Bahia e o Amazonas. (BIODIESELBR.COM, 2012)

Devido à sua versátil composição em ácidos graxos e triglicerídeos, o óleo de palma presta-se através de processamento, para a produção de uma grande variedade de produtos. O processo de fracionamento desenvolve-se de modo descontínuo, por bateladas.

Pesquisas recentes mostram que o óleo de palma bruto pode ser usado diretamente como combustível para acionar carros com motores adaptados. (COELHO et al, 2004). Foi constatado que emissões gasosas produzida pelos motores com óleo de palma bruto seria menos danosa ao ambiente que a dos motores a diesel.

Segundo Kartina e Suhaila (2011) existe um grande potencial na utilização do óleo de soja usado e do óleo de palma para a produção do biodiesel.

Neste trabalho, considerou-se que a composição do hidrolisado de óleo de palma corresponde basicamente aos ácidos palmítico, esteárico, oleico e linoleico, conforme mostra a Tabela 2.1-1.

2.1.3 Óleo de Milho

O milho é originário das Américas, seu nome científico é Zea mays. O milho foi o principal alimento das populações pré-colombianas, e seu cultivo tem mais de 7 mil anos de existência.

Atualmente, 65% da produção de milho, se destinam à alimentação animal. O restante é destinado à produção de óleo e também de outros derivados do milho, tais como: fubá, canjica, pipoca, tortilhas, cuscuz.

O óleo de milho é extraído do gérmen do milho e é considerado um óleo bastante saudável por dificultar a formação de gordura no sangue, reduzindo o nível de colesterol.

Rico em ácidos graxos poli-insaturados, tais como o ácido linoleico essencial para um crescimento, desenvolvimento e funcionamento saudável do organismo. Rico em vitamina E, importante antioxidante que ajuda a retardar o envelhecimento das células e dos tecidos do organismo e contribui para o bom funcionamento do sistema imunológico. O óleo de milho também é rico em vitamina A que contribui para o reforço do sistema imunológico sendo também benéfico para a visão.

Devido à sua excelente qualidade, o óleo de milho tem aplicações muito variadas, dentre as quais podemos citar: indústria farmacêutica, cosmética, alimentícia, veterinária, ração animal, entre outros.

Neste trabalho, considerou-se que o hidrolisado de óleo de milho é composto basicamente pelos ácidos palmítico, oleico e linoleico, conforme mostra a Tabela 2.1-1.

2.2 ÁCIDOS GRAXOS

Ácidos graxos são ácidos carboxílicos com uma longa cadeia alifática. Estes são frequentemente classificados pela ausência ou presença de insaturações. Os ácidos que contém duas ou mais insaturações são chamados poli-insaturados e representados por símbolos numéricos como, por exemplo, C 18:2, que representa o ácido linoleico, sendo que o número justaposto ao símbolo C indica o número de átomos de carbono e o segundo número, a quantidade de duplas ligações.

As duplas ligações existentes nos ácidos graxos insaturados de ocorrência natural estão na configuração *cis*, predominantemente. Isômeros *cis-trans* possuem propriedades físicas diferentes, têm diferentes pontos de fusão e ebulição e podem apresentar diferentes reatividades. Os teores de ácidos graxos *trans* aparecem em pequenas quantidades nos ácidos graxos dos óleos e gorduras vegetais, em teores relativamente maiores em óleos e gorduras de origem animal e em grandes quantidades em gorduras modificadas pelo processo de hidrogenação. Nos ácidos graxos, caso a configuração seja omitida, admite-se, geralmente, para a dupla ligação, a configuração *cis*.

A Tabela 2.2-1 mostra a simbologia e nomenclatura UIQPA (União Internacional de Química Pura e Aplicada) e usual de diversos ácidos graxos.

Tabela 2.2-1 – Simbologia e nomenclatura sistemática e usual de ácidos graxos

Simbologia	Nomenclatura UIQPA	Nomenclatura Usual
2:0	Ácido etanoico	Ácido acético
4:0	Ácido butanoico	Ácido butírico
6:0	Ácido hexanóico	Ácido capróico
7:0	Ácido heptanóico	Ácido enântico
8:0	Ácido octanóico	Ácido caprílico
9:0	Ácido nonanóico	Ácido pelargônico
10:0	Ácido decanóico	Ácido cáprico
11:0	Ácido undecanóico	Ácido undecílico
11:1 n-1	Ácido 10-undecenóico	Ácido undecilênico

Simbologia	Nomenclatura UIQPA	Nomenclatura Usual
12:0	Ácido dodecanóico	Ácido láurico
12:1 n-3	Ácido 9-dodecenóico	Ácido lauroléico
13:0	Ácido tridecanóico	Ácido tridecílico
14:0	Ácido tetradecanóico	Ácido mirístico
14:1 n-9	Ácido 5-tetradecenóico	Ácido fisetérico
14:1 n-5	Ácido 9-tetradecenóico	Ácido miristoléico
15:0	Ácido pentadecanóico	Ácido pentadecílico
15:1 n-5	Ácido 10-pentadecenóico	-
16:0	Ácido hexadecanóico	Ácido palmítico
16:1 n-7	Ácido 9-hexadecenóico	Ácido palmitoléico
16:2 n-6	Ácido 7,10-hexadecadienóico	-
17:0	Ácido heptadecanóico	Ácido margárico
17:1 n-7	Ácido 10-heptadecenóico	-
18:0	Ácido octadecanóico	Ácido esteárico
18:1 n-12	Ácido 6-octadecenóico	Ácido petroselínico
18:1 n-11	Ácido 7-octadecenóico	-
18:1 n-9	Ácido 9-octadecenóico	Ácido oleico
18:1 n-7	Ácido 11-octadecenóico	Ácido cis-vaccênico
18:1 n-6	Ácido 12-octadecenóico	-
18:2 n-6	Ácido 9,12-octadecadienóico	Ácido linoleico (LA)
18:3 n-6	Ácido 6,9,12-octadecatrienóico	Ácido gama-linolênico
18:3 n-3	Ácido 9,12,15-octadecatrienóico	Ácido alfa-linolênico (LNA)
19:0	Ácido nonadecanóico	Ácido nanodecílico
20:0	Ácido eicosanóico	Ácido araquídico
20:1 n-9	Ácido 11-eicosenóico	Ácido gadoléico

FONTE: SOUZA et al, 1998.

Os ácidos graxos poli-insaturados são essenciais para todas as células do nosso corpo, pois exercem funções essenciais para o organismo – incluindo a produção de energia, o aumento de metabolismo, o aumento do crescimento muscular, o transporte do oxigênio, o crescimento normal celular, além de proporcionar funções nervosas adequadas e participar da regulação hormonal, sendo usado de forma terapêutica em fases do ciclo menstrual das mulheres com melhora significativa na tensão pré- menstrual (TPM) e na menopausa, melhorando sua qualidade de vida.

Os ácidos graxos são um dos mais importantes produtos oleoquímicos, tanto para seu uso direto como o de seus derivados. O uso dos óleos e gorduras naturais tem um importante papel tanto para aplicações técnicas como para a nutrição.

Suarez e outros (2009) abordaram questões relacionadas às tecnologias que estão sendo estudadas no sentido de produzir combustíveis alternativos passíveis de serem utilizados como substitutos ao diesel fóssil utilizando como matéria-prima os ácidos graxos e seus derivados.

Castro e outros (2004) discutiram alguns aspectos técnicos, problemas e perspectivas relacionados à produção de óleo e derivados de gorduras utilizando técnicas de biotransformação.

Embora vários ácidos graxos sejam encontrados naturalmente, apenas os ácidos carboxílicos de cadeia C_8 – C_{22} tem importância comercial. Além disso, em muitos campos de aplicação, vários cortes são empregados, em vez da utilização dos ácidos graxos quimicamente puros. (ULLMAN, 2003)

2.2.1 Ácidos Graxos Ômega

Do ponto de vista metabólico, fisiológico e mesmo patológico, tem sido importante precisar a posição da última dupla ligação dos ácidos graxos insaturados em relação ao grupo metil terminal da cadeia carbônica de um ácido graxo. A informação fornecida está associada com grupos ou famílias de ácidos graxos, como, por exemplo, famílias ômega-3, ômega-6, ômega-9, as quais podem apresentar atividades biológicas diferenciadas.

Um ácido graxo essencial é um ácido graxo poli-insaturado que é sintetizado por plantas, mas não pelo corpo humano e, portanto, deve ser incluso na alimentação. Dois ácidos graxos são denominados essenciais: o ácido linoleico (ômega-6) e o α-linolênico (ômega-3), e estão presentes em abundância em óleos vegetais como o de algodão, linhaça, milho e soja. (CARVALHO et al, 2003).

Nas designações da simbologia para os ácidos ômega, são utilizadas a letra n ou a letra ω (ômega), seguidas de um número que indica o número do carbono que dista da última dupla ligação até o grupo metil terminal da cadeia carbônica de um determinado ácido graxo. As duas letras são comumente utilizadas, embora a comunidade internacional tenha, na maioria das vezes, usado a letra n. (VISENTAINER; FRANCO, 2006)

2.2.2 Características Físico-Químicas dos Ácidos Graxos

O conhecimento das propriedades físicas e químicas dos ácidos graxos é um dos pré-requisitos para a produção industrial e aplicações técnicas. Propriedades termodinâmicas e de transporte são necessárias para o cálculo de transferência de calor, para os processos de separação por destilação e reações químicas. E mais, o comportamento do escoamento no estado líquido pode ser confiantemente predito somente quando a densidade e viscosidade são conhecidas.

O comportamento de fusão é muito específico para cada ácido graxo. O ponto de fusão dos ácidos graxos depende do número de carbonos, do grau de saturação e da estrutura da cadeia.

Em uma cadeia linear, o ponto de fusão dos ácidos graxos aumenta com o aumento da cadeia. Para ácidos graxos insaturados, o comportamento é mais complexo.

O calor de vaporização e as propriedades relacionadas ao ponto de ebulição e pressão de vapor são muito importantes para a destilação de ácidos graxos e sua separação térmica por meio de destilação fracionada. Para evitar decomposição, os processos térmicos são realizados na menor temperatura possível sob vácuo. (ULLMAN, 2003)

Em tempos passados, as destilações de ácidos graxos normalmente eram feitas a pressão atmosférica e com grandes quantidades de vapor d'água de arraste. As desvantagens do uso do vapor na destilação se sobrepõem às vantagens, no entanto pequenas quantidades de vapor são indispensáveis para prevenir a formação de anidros e para desodorização. (ULLMAN, 2003)

O ponto de ebulição e o calor de vaporização molar aumentam com o aumento da massa molar. Investigações experimentais do equilíbrio de fases mostram um comportamento quase que ideal de misturas de ácidos graxos, especialmente quando sob vácuo (ULLMAN, 2003). Informações sobre as propriedades de alguns ácidos graxos são mostradas na Tabela 2.2.2-1 a seguir.

Tabela 2.2.2-1 – Propriedades Físico-Químicas de Ácidos Graxos

Nome	Fórmula	Massa Molar (g/mol)	Massa Específica (kg/m³)	Temperatura de Fusão (K)	Temperatura de Ebulição (K)
Ácido Butanóico	$C_4H_8O_2$	88,11	958	281	437 (60 mmHg)
Ácido Pentanóico	$C_5H_{10}O_2$	102,1	938	253	383–384
Ácido Hexanóico	$C_6H_{12}O_2$	116,2	927	270	477–478
Ácido Heptanóico	$C_7H_{14}O_2$	130,2	917	265,5	385–387
Ácido Octanóico	$C_8H_{16}O_2$	144,2	910	289	510–511
Ácido Decanóico	$C_{10}H_{20}O_2$	172,3	893	304	541–543
Ácido Laurico	$C_{12}H_{24}O_2$	200,3	883	317	498 (100 mmHg)
Ácido Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	256,4	852	335	544.5
Ácido Esteárico	$C_{18}H_{36}O_2$	284,5	845	342	634
Ácido Oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	282,5	891	284	493–495 (7 mmHg)
Ácido Linoleico	$C_{18}H_{32}O_2$	280,4	903	268	406 (0.07 mmHg)
Ácido Linolenico	$C_{18}H_{30}O_2$	278,4	916	284	503–505

FONTE: SADRAMELI, 2008.

2.2.3 Ácido Palmítico

Ácido palmítico ou ácido hexadecanóico (C 16:0) é um dos ácidos graxos saturados mais comuns. Como o próprio nome indica, o ácido palmítico é encontrado em grande quantidade no óleo de palma.

O segundo ácido graxo em maior quantidade no leite materno é o ácido palmítico, com aproximadamente 18%. (TEICHERT; AKOH, 2011)

Posey e outros (2009) demonstraram que ácidos graxos saturados e, mais especificamente, o ácido palmítico inibem a ação cerebral da insulina. Esse hormônio produzido pelo pâncreas age numa área do cérebro rica em receptores dotados da propriedade de reconhecê-lo. Em seres humanos, enquanto esses receptores estão ativos, o cérebro mantém sua sensibilidade aos efeitos da insulina, e o apetite diminui; quando os receptores se tornam resistentes à ação da insulina, assim o peso tende a aumentar.

Segundo também Benoit e outros (2009) o ácido palmítico prejudica a leptina e a capacidade da insulina para regular a ingestão de alimentos e o peso do corpo.

O ácido palmítico é empregado em formulações de cremes e emulsões cosméticas, dando consistência e um toque aveludado à pele.

Como este ácido graxo é de baixo custo e adiciona textura a alimento processados, ele tem sido muito usado na indústria alimentícia.

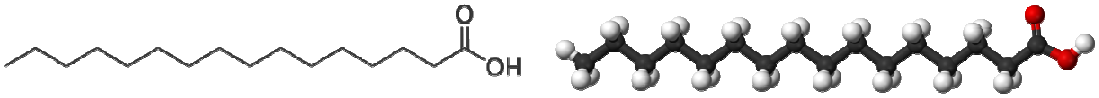


Figura 2.2.3-1 – Representação do ácido palmítico

2.2.4 Ácido Esteárico

O ácido graxo esteárico (C 18:0) é o segundo ácido graxo saturado mais consumido no Ocidente. Dados indicam que as principais fontes deste ácido na dieta ocidental vêm de peixes, carnes, cereais e leite. (MARSET et al, 2009)

Investigações científicas tem mostrado que os ácidos graxos saturados têm efeitos negativos sobre o perfil lipídico e o seu consumo está associado a um maior risco cardiovascular. Portanto, recomenda-se evitar o seu consumo. No entanto, nem todos os ácidos graxos saturados se comportam do mesmo modo, como por exemplo, o ácido esteárico. Este ácido tem um baixo nível de absorção intestinal e a sua ingestão não modifica negativamente o perfil lipídico. Por esse motivo, considera-se o ácido esteárico um ácido graxo "neutro" em relação à saúde cardiovascular. (VALENZUELA et al, 2011)

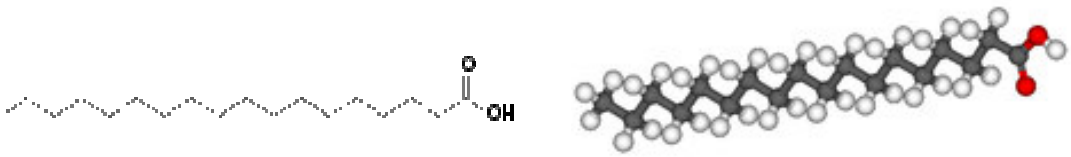


Figura 2.2.4-1 – Representação do ácido esteárico

2.2.5 Ácido Oleico

O ácido oleico é um ácido graxo de cadeia longa possuindo 18 carbonos na sua estrutura, uma dupla ligação (C 18:1) e é um ácido graxo essencial (ômega 9).

Ele é muito utilizado como aditivo em base de sabões e sabonetes, para dar lubricidade e emoliência. É muito empregado em cremes e emulsões cosméticas pelas suas propriedades emolientes e para recompor a oleosidade em peles

ressecadas e com problemas de escamação. É usado em bronzeadores e produtos solares e pós-solares devido a sua capacidade de proteção e regeneração da pele dos danos e queimaduras causados pelos raios solares.

Outro benefício documentado sobre o ácido oleico é que ele pode ser responsável também pela redução da pressão arterial (hipotensão) através do azeite de oliva. Terés e outros (2008) demonstraram no seu trabalho que o efeito hipotensor do azeite de oliva é causado pelo seu alto teor de ácido oleico.

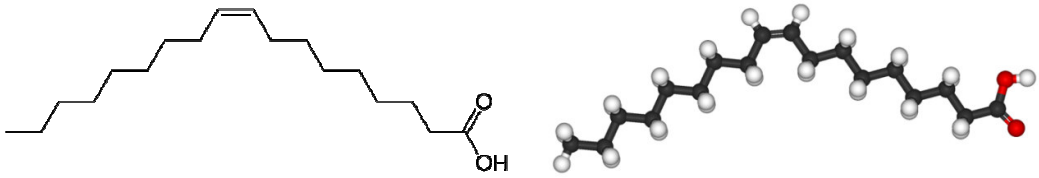


Figura 2.2.5-1 - Representação do ácido oleico

2.2.6 Ácido Linoleico

O ácido linoleico ou ácido 9-12-octadecadienóico é o ácido graxo insaturado ômega-6 com 18 carbonos e duas insaturações (C 18:2), de fórmula química CH_3-$(CH_2)_4$-CH=CH-CH_2-CH=CH-$(CH_2)_7$COOH.

O ácido linoleico tem sido considerado um potente agente anti-obesidade, pelas suas possíveis propriedades moduladoras no metabolismo lipídico. Entretanto, seu efeito quanto à perda de peso ainda é controverso. (MOURÃO et al, 2005)

O ácido linoleico é utilizado na fabricação de óleos de secagem rápida, que são úteis para tintas e vernizes a óleo. Estas aplicações exploram a fácil reação do ácido linoleico com oxigênio no ar, o que conduz a formação de uma película estável.

O ácido linoleico tornou-se muito popular na indústria de produtos de beleza por causa de suas propriedades benéficas para a pele. Letawe e outros (1998) mostraram em seu estudo que o ácido linoleico ajuda no combate à acne.

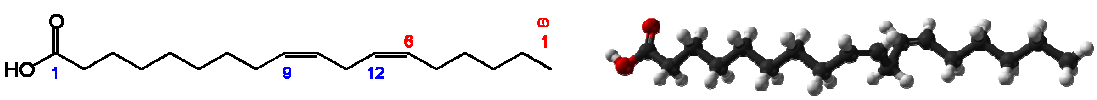


Figura 2.2.6-1 - Representação do ácido linoleico

2.2.7 Ácido-Linolênico

O ácido α-linolênico ou ácido cis,cis,cis-9,12,15-octadecatrienóico (C 18:3) é um membro do grupo de ácidos graxos essenciais chamados ômega-3, requeridos pelas dietas de todos os mamíferos.

Os ácidos graxos poli-insaturados tem uma importante função no organismo, que no caso da família ômega-3 envolve a diminuição do risco de desenvolvimento de doenças cardiovasculares. (NASCIMENTO et al, 2012)

Embora alguns estudos in vitro e experimentos com animais tenham mostrado que o ácido graxo ômega-3 pode ser útil no tratamento e na prevenção do câncer, os ensaios clínicos, no que se refere ao tratamento, são poucos e têm mostrado resultados conflitantes. (CARMO; CORREIA, 2009)

O ácido alfa-linolênico também é utilizado para tratar a artrite reumatóide, esclerose múltipla, lúpus, diabetes e doença renal.

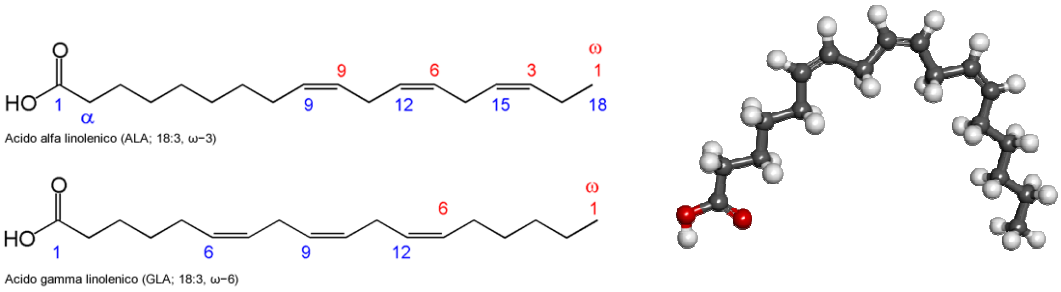


Figura 2.2.7-1 - Representação do ácido linolênico

2.3 DESTILAÇÃO EM BATELADA DE UM VASO

A destilação em batelada (DB) de um vaso (ou de um tanque, ou de tanque simples), referenciada pela sigla DB-1T, é um tipo de operação unitária de separação muito utilizada nas indústrias de química fina, farmacêuticas, bioquímicas, e alimentícias para processar pequenas quantidades de materiais com alto valor agregado (ZAMPROGNA et al, 2004). A DB-1T é um processo de separação dinâmico em que as condições do processo variam com o tempo. Esta natureza transiente da DB-1T permite que ela seja operada e configurada de várias formas (JAIN; KIM; SMITH, 2012), resultando em grande flexibilidade comparativamente à rigidez da destilação estacionária.

Misturas multicomponentes podem ser separadas em uma única DB-1T enquanto que várias colunas estacionárias interligadas seriam necessárias para separar a mesma mistura continuamente (FILETI et al, 2000). Além disso, o sucesso da DB-1T é devido à flexibilidade operacional, ou seja, quando misturas completamente diferentes devem ser processadas frequentemente, a versatilidade da operação DB-1T é extremamente útil para cumprir múltiplos cortes especificados sem alterar o equipamento. Estas características são cruciais para responder rapidamente às demandas do mercado caracterizadas por produtos de pouco tempo de vida comercial e de especificações rígidas (ZAMPROGNA et al, 2004).

Mas devido a esta excessiva flexibilidade e por ser um processo dinâmico de natureza instável é que podem existir problemas de operação nas DB-1T. O projeto conceitual da DB-1T é bem mais difícil quando comparado com o projeto de destilação contínua, sendo normalmente realizado através de abordagens de tentativa e erro e plantas piloto (KIM; DIWEKAR, 2000).

Devido à sua flexibilidade e baixo custo operacional, DBs-1T são importantes nas indústrias farmacêuticas e de química fina, principalmente se a capacidade de operação requerida for pequena. No entanto, este processo possui algumas desvantagens, como demandas elevadas de energia e maior tempo de processo. Para substâncias termo-sensíveis, o elevado tempo de residência pode levar à sua degradação (WARTER et al, 2004).

Em comparação com a destilação contínua, operações DB oferecem opções atrativas de flexibilidade e economia pela redução de equipamentos, porque o mesmo equipamento pode ser utilizado para diferentes produtos, dependendo da demanda do mercado (MONROY-LOPERENA; ALVAREZ-RAMIREZ, 2003).

O projeto de uma operação DB-1T é muito mais complexo, comparado a uma coluna de destilação contínua já que se considera estado não permanente. A complexidade do problema aumenta com o número de componentes em sistemas multicomponentes. A operação DB-1T pode ser modelada, levando-se em conta dois modos de operação básicos: com refluxo variável e composição do produto constante; ou refluxo constante e composição do produto variável (DIWEKAR; MADHAVAN, 1991).

As operações DB-1T com um vaso ou um tanque – *Single Vessel Batch Distillations* (SVBD) – podem ser retificadoras, esgotadoras ou colunas com tanque intermediário.

A Coluna de Destilação em Batelada Retificadora (CDBR) é uma coluna convencional de destilação em batelada. A alimentação é realizada no recipiente inferior da coluna e os produtos são retirados do topo (WARTER et al, 2004). A CDBR possui o mais longo histórico de serviços sendo vastamente utilizada na indústria química e nas indústrias farmacêuticas e de especialidades químicas (KIM; DIWEKAR, 2000).

Na Coluna de Destilação em Batelada de Esgotamento (CDBE), a alimentação é carregada pelo topo e os produtos são retirados pelo fundo (KIM; DIWEKAR, 2000). Os constituintes de maior ponto de ebulição são separados primeiro do sistema. Logo, o líquido no vaso de topo fica gradativamente mais rico nos constituintes de menor ponto de ebulição (STICHLMAIR; FAIR, 1998).

Por fim, tem-se a Coluna de Destilação em Batelada com Tanque Intermediário (CDBTI), que possui as secções de esgotamento e retificação acopladas ao tanque de carga. Esta configuração é a mais flexível que existe para operações DB-1T (KIM; DIWEKAR, 2000), pois é possível obter-se simultaneamente frações leves e pesadas, no topo e no fundo do aparato, respectivamente. Ao final da destilação, no tanque intermediário, permanecerá uma fração de componentes de volatilidade intermediária (WARTER et al, 2004). A CDBTI foi o foco de estudos detalhados de DBs-1T no final da década de 90 (GRUETZMANN et al, 2006). As Figuras 2.3-1 e 2.3-2 mostram uma representação das operações DB de um vaso, a saber, coluna de destilação retificadora (CDBR), de esgotamento (CDBE) e com tanque intermediário (CDBTI).

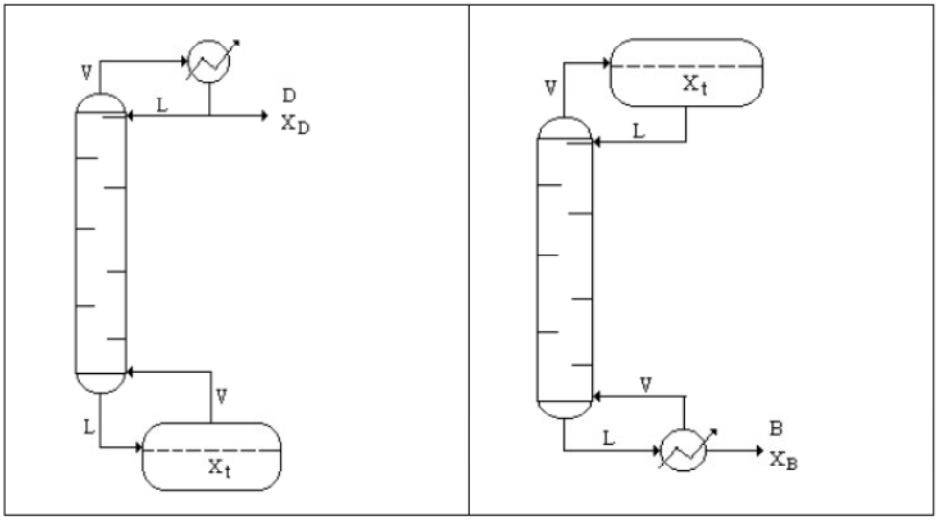


Figura 2.3-1 – CDBR e CDBE

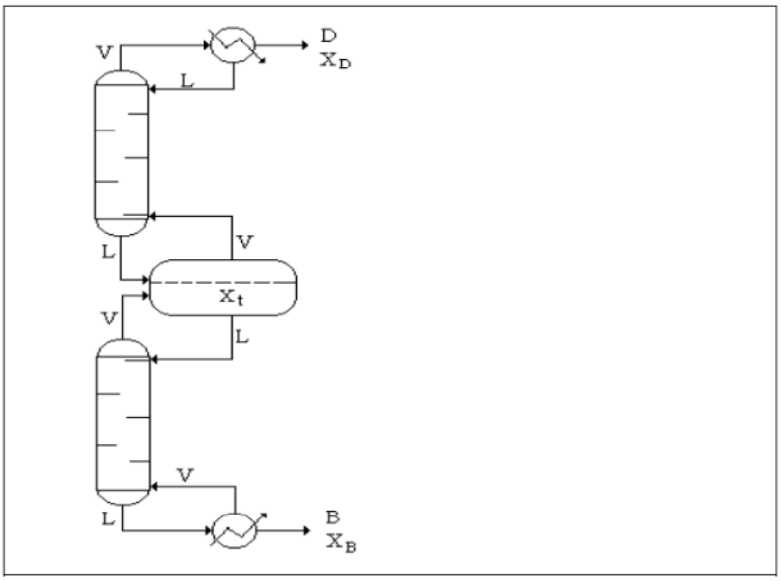


Figura 2.3-2 – CDBTI

Davidyan e outros (1994) apresentaram uma modelagem para descrever a CDBTI. Os autores defenderam que as CDBTIs apresentam vantagens quando comparadas com as colunas batelada convencionais, tais como:

- Uma mistura binária pode ser separada em seus respectivos componentes puros para condições de valores de razão de refluxo (de topo ou de fundo) finitos e, em alguns casos, em menor tempo que as colunas DB convencionais;
- Para o caso de misturas ternárias, sempre podem ser escolhidos parâmetros como razão de refluxo de topo e de fundo, de forma a obter-se uma

certa composição desejada para determinado componente da mistura, no remanescente no tanque intermediário;

- Para o caso de uma mistura multicomposta, esta pode ser separada em frações leves, pesadas ou intermediárias simultaneamente, podendo ser removidas, desta maneira impurezas leves e/ou pesadas da mistura inicial.

2.3.1 Métodos para Simulação de Colunas de Destilação em Batelada de um Vaso

A partir dos anos 80, a maioria dos trabalhos desenvolvidos na área de projeto e/ou simulação de processos de DB passaram a ser direcionados para separação de misturas multicompostas. Pois, até então, a maioria dos trabalhos eram limitados à separação de misturas binárias, como por exemplo Luyben (1971) e Kerkhof e Vissers (1978).

Pode-se citar Van Dongen e Doherty (1985) que desenvolveram um modelo simples para DB de misturas multicompostas azeotrópicas.

Luyben (1988) apresentou um procedimento para simular a separação em coluna retificadora em batelada de uma mistura ternária. Este procedimento permite determinar o tempo de operação necessário para alcançar a especificação do primeiro produto de interesse (*start-up*). Também permite determinar as quantidades e os tempos para obtenção dos demais produtos com especificações estabelecidas, quantidades de produtos fora de especificação (*slop cuts*) que poderão ser reciclados e utilizados em uma posterior batelada. Para a simulação, as seguintes simplificações foram utilizadas: *hold-up's* de estágios e condensador constantes, vazões molares e volatilidades relativas constantes. Luyben (1988) estendeu para misturas ternárias o conceito de índice de performance (CAP), introduzido por ele mesmo em 1971. Este índice é definido como a soma das quantidades dos produtos obtidos dividida pelo tempo utilizado para a obtenção dos mesmos, somado aos tempos de carga, descarga e limpeza. O autor justifica que este fator pode ser utilizado na determinação do projeto ótimo de uma coluna de separação em batelada.

Quintero-Marmol e Luyben (1990) exploraram diversos esquemas de operação para a separação em batelada de misturas ternárias, empregando o mesmo modelo

e simplificações presentes em Luyben (1988). Os diferentes esquemas estudados foram:

- Reciclo total dos produtos fora de especificação (*slop cuts*). Todos os *slop cuts* da batelada anterior são misturados com a nova alimentação inicial. Demonstrou-se que é possível atingir um pseudo estado estacionário após alguns ciclos.
- Destilação de misturas multicomponentes quase binárias. Os *slop cuts* são armazenados em tanques diferentes até se alcançar uma determinada quantidade. As misturas quase binárias são destiladas e os produtos obtidos somam-se aos produtos iniciais.
- Destilação em batelada alimentada. Os *slop cuts* são alimentados à coluna em um estágio e tempo adequados na próxima batelada.
- Destilação intermitente. Quando o líquido no condensador (destilação e refluxo total) alcança uma dada especificação, este é removido e a operação é reiniciada.

Os autores indicaram que os esquemas de operação mais eficientes são a destilação de misturas multicomponente quase binárias e a destilação intermitente.

Uma vez que o tamanho do problema de simulação de colunas de destilação em batelada cresce com o número de estágios e o número de componentes, acarretando um maior consumo de tempo computacional, Diwekar e Madhavan (1991) propuseram um método simplificado (*short-cut*) para resolver o problema da simulação de colunas em batelada convencionais. O método baseia-se no método de Fenske-Underwood-Gilliland (FUG), habitualmente utilizado no projeto de colunas de destilação contínua. A premissa básica utilizada é que a coluna de destilação em batelada pode ser considerada como uma coluna de destilação pseudo-contínua (i.e. pseudo-estacionária), com a composição da alimentação alterando-se a cada instante de tempo. Isto permite que a abordagem simplificada possa ser utilizada repetidamente em cada instante da DB. Para estabelecer a relação entre razão de refluxo mínimo, número mínimo de estágios, razão de refluxo de operação e número de estágios, Diwekar e Madhavan (1991) utilizaram a equação de Gilliland-Molokanov.

2.3.2 Otimização de Colunas de Destilação em Batelada de um Vaso

Ao longo da destilação de uma mistura multicomposta, são obtidos diferentes produtos (cortes). Alguns desses cortes serão produtos dentro de especificação e outros serão *slop cuts* que poderão ser posteriormente descartados ou reciclados.

A determinação dos melhores parâmetros operacionais, tais como razão de refluxo ou a vazão de vapor no interior da coluna, é uma questão que diferentes pesquisadores têm abordado como um problema de controle ótimo.

Vários objetivos podem ser traçados para a otimização de operações DB, como por exemplo, maximização do lucro anualizado, minimização do tempo de destilação em batelada, minimização da energia gasta, ou maximização do rendimento do produto (JAIN; KIM; SMITH, 2012).

O problema de controle ótimo pode ser definido por (DIWEKAR, 1992):

$$\underset{\underline{u}(t)}{\text{Min}} \quad \Phi\left(t, \underline{X}(t), \frac{d\underline{X}(t)}{dt}, \underline{u}(t), \underline{\underline{v}}\right) \tag{2.3.2.1}$$

s.a.

$$\underline{h}\left(t, \underline{X}(t), \frac{d\underline{X}(t)}{dt}, \underline{u}(t), \underline{\underline{v}}\right) = \underline{0} \tag{2.3.2.2}$$

$$\underline{g}\left(t, \underline{X}(t), \frac{d\underline{X}(t)}{dt}, \underline{u}(t), \underline{\underline{v}}\right) \leq \underline{0} \tag{2.3.2.3}$$

$$\underline{X}(t = 0) = \underline{X}_0 \tag{2.3.2.4}$$

$$\underline{u}(L) \leq \underline{u}(t) \leq \underline{u}(U) \tag{2.3.2.5}$$

Onde Φ é a função objetivo a ser otimizada; t é a variável independente (tempo); $\underline{X}(t)$ é o vetor de variáveis de estado (número de moles e composições no tanque); $\underline{u}(t)$ é o vetor de variáveis de controle (razão de refluxo e vazão molar de vapor); $\underline{\underline{v}}$ é o vetor de parâmetros invariantes com o tempo (número de moles iniciais, composições iniciais, número de estágios); $\underline{h}$ é o vetor de restrições de igualdade (uma vez que as operações de DB são processos dinâmicos, essas restrições serão um sistema de equações algébrico-diferenciais, DAES) e $\underline{g}$ é o vetor de restrições de desigualdade (geralmente restrições de pureza de produtos), $\underline{X}_0$ é o vetor de condições iniciais do vetor de variáveis de estado, $\underline{u}(L)$ e $\underline{u}(U)$ são os vetores de limites inferior e superior, respectivamente, do vetor de variáveis de controle $\underline{u}(t)$. Os métodos mais utilizados para a resolução desse tipo de problema

são a programação dinâmica (DP), o princípio de máximo de Pontryagin (PMP), ou um dos métodos de programação não-linear (NLP).

Leipold e outros (2009) apresentaram uma nova abordagem para executar otimizações dinâmicas multi-objetivo de DB utilizando um algoritmo evolutivo. A aplicação deste algoritmo foi mostrada através da programação ótima de uma CDBTI. Eles comprovaram que o algoritmo proposto pode ser aplicado para problemas matemáticos complexos. Portanto, o algoritmo trata com sucesso a otimização de CDBTIs.

Na linha de simulação dinâmica e programação ótima de DBs-1T (SVBD), Ahón e de Medeiros (2001) abordaram programação ótima de campanhas CDBR, CDBE e CDBTI com cargas quaternárias sob a formulação de política ótima de alocação de retiradas de topo e fundo. Este trabalho também implementou diversas estratégias rigorosas ou baseadas em métodos simplificados distintas das usadas por Diwekar e Madhavan [1991] visando a abordar programação ótima de DBs como problemas de Otimização NLP corretamente postos. Neste sentido, este trabalho implementou:

- Modelo de cascata pseudo-estacionária multicomponente com grande flexibilidade de especificação que a permitia operar acoplada a tanques em modos CDBR, CDBE ou CDBTI. Este modelo de cascata baseia-se no esquema iterativo do Método Bubble-Point de Destilação Multicomponente de Wang-Henke (AHÓN, 2001) porém substituindo-se o balanço de energia pela Aproximação McCabe-Thiele (i.e. taxas molares de líquido e vapor constantes por seção de destilação) e adotando fatores de ELV (K_i) na pressão da DB, a partir de Volatilidades Relativas Constantes para as espécies presentes (Diwekar e Madhavan (1991) também adotaram Volatilidades Relativas Constantes, porém dentro das premissas do Método Fenske-Underwood-Gilliland).

- Função Preço para avaliar economicamente os produtos das DBs viabilizando a remoção de restrições de qualidade que incidiriam naturalmente sobre estes produtos. No contexto da Função Preço de Ahón e de Medeiros, o conceito principal é definir uma estrutura algébrica diferenciável (i.e. intrinsecamente matematicamente suave) capaz de atribuir preços baixos e de perfil *flat* para misturas mal especificadas (*slop cuts*), seguindo-se a intensa ascensão do preço de um produto à medida que este se aproxima assintoticamente da zona de especificação (efeito *virada de pH na titulação ácido-base fortes*), e a

rápida quebra da curva de ascensão, levando à adoção de novo perfil *flat* na zona de especificação para produtos extra-especificados (i.e. o preço torna-se insensível à purificação excessiva de um produto).

- Construção do objetivo econômico baseado no Lucro Anualizado do Empreendimento, de forma a definir formulação NLP para a programação ótima de DBs de um vaso.

Nesta Dissertação estas três contribuições de Ahón e de Medeiros (2001) serão adotadas para compor a programação ótima das três operações DB de um vaso no contexto da separação de ácidos graxos a partir de hidrolisado de óleos vegetais. O modelo de cascata acima é aqui denominado Modelo Simplificado de Cascata Pseudo-estacionária para Destilação em Batelada (MSCDB). Todavia, esta dissertação reformulará os três componentes acima introduzidos por Ahón e de Medeiros, em um contexto de otimização irrestrita de DBs de ácidos graxos pela formulação de transformação algébrica não inversível para converter variáveis de decisão restritas (e.g. taxas de retiradas de destilado, taxas de retiradas de fundo e intervalos de tempos) e suas restrições em variáveis puramente irrestritas no domínio $(-\infty, \infty)$. O contexto de otimização irrestrita funcionará perfeitamente nesta dissertação graças a estas transformações algébricas não inversíveis e ao papel libertador da função preço que tornará desnecessário a imposição de restrições de pureza dos produtos da DB. Isto é, com a função preço de Ahón e de Medeiros (2001) a DB será automaticamente punida com precificação pessimista se gerar produtos "sujos" e recompensada por preços altos ao cumprir metas de separação; mas não receberá "bônus extras" se desperdiçar tempo e energia extras aprimorando cortes além do necessário. Os três componentes acima introduzidos por Ahón e de Medeiros serão detalhados matematicamente, juntamente com a transformação não inversível de variáveis de DB, no Capítulo 4 desta dissertação.

CAPÍTULO 3 – MÉTODOS DE ESTIMATIVA DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DOS ÁCIDOS GRAXOS

Os métodos de estimativa de propriedades termodinâmicas são amplamente utilizados em problemas de engenharia e constituem uma excelente alternativa para a predição das propriedades termodinâmicas de diversos compostos.

A determinação experimental de tais propriedades termodinâmicas exige equipamentos e mão de obra especializada e o método geralmente é demorado e de custo elevado. Portanto, modelos e equações que sejam capazes de predizê-las são bastante estudados.

Vários estudiosos propuseram métodos de estimativa de propriedades termodinâmicas por Contribuição de Grupos, como, por exemplo, Lydersen (1955), Klincewicz e Reid (1984), Joback e Reid (1987), Constantinou e Gani (1994) e Wen e Qiang (2001).

Esses métodos são fáceis de implementar e requerem, além da estrutura molecular como dado de entrada para as predições, apenas o ponto normal de ebulição para a estimativa da temperatura crítica e a massa molar do composto para a predição da pressão crítica, No entanto uma das principais limitações desses métodos tem a ver com o fato deles não distinguirem isômeros CIS-TRANS ou Isômeros Óticos na estimativa das propriedades (LIMA E BUARQUE, 2007).

Os métodos de estimativa de propriedades acima descritos trabalham com base em contribuição de grupos fragmentando a estrutura molecular da substância e somando as contribuições de cada fragmento. Métodos que não fazem contribuição de grupos levam em consideração algumas outras propriedades da substância (massa molar, temperatura de fusão, densidade, etc) (NETO et al, 2009).

Os modelos de contribuição de grupos tornam-se muito atraentes na determinação de propriedades termodinâmicas de compostos e misturas, seja para uso em avaliações preliminares de processos, seja em desenvolvimento de novos produtos, quando, frequentemente, dados experimentais não são encontrados. Isso ocorre porque são, em geral, simples, rápidos e com precisão que pode ser plenamente suficiente em alguns casos.

Na simulação das operações de separação por destilação, uma das propriedades mais importantes é a Pressão de Vapor dos compostos em interesse. Porém, a diversidade na composição de misturas de ácidos graxos é bastante ampla e para muitos destes ácidos não se têm sequer dados obtidos experimentalmente.

A maioria dos métodos de predição da Pressão de Vapor são baseados na Equação de Clausius-Clapeyron, como, por exemplo, os métodos propostos por Bokis e outros (1999) e Tu (1996).

Bokis e outros mostraram que o melhor expoente para correlacionar o logaritmo da Pressão de Vapor como uma função inversa da temperatura é 1,5 ao invés de 1, como tradicionalmente usado. Outra ideia do seu trabalho é a inclusão de um termo de perturbação que descreve a influência do comprimento da cadeia na Pressão de Vapor (CERIANI; MEIRELLES, 2004).

Ceriani e Meirelles (2004) desenvolveram um novo modelo para estimar a pressão de vapor de álcoois, ésteres, ácidos graxos e acilgliceróis sob a forma de método de contribuição de grupos, utilizando como referência o modelo UNIFAC (UNIquac Functional group Activity Coefficients; FREDENSLUND et al, 1975). Através de parâmetros de contribuição de grupos, ajustados a dados experimentais, a equação proposta prediz a Pressão de Vapor apenas com informações da temperatura e constituição da substância de interesse. A expressão obtida foi a seguinte:

$$\ln P_i^{vp} = \sum_k N_k \left(A_{1k} + \frac{B_{1k}}{T^{1.5}} - C_{1k} \ln T - D_{1k} T \right) + \left[M_i \sum_k N_k \left(A_{2k} + \frac{B_{2k}}{T^{1.5}} - C_{2k} \ln T - D_{2k} T \right) \right] + Q \qquad (3.1)$$

Os valores possíveis para os parâmetros ajustáveis para cada grupo são mostrados na Tabela 3-1 a seguir:

Tabela 3-1 - Parâmetros Ajustáveis para o Método de Contribuição de Ceriani & Meirelles

Grupo	A_{1k}	B_{1k}	C_{1k}	D_{1k}	A_{2k}	B_{2k}	C_{2k}	D_{2k}
CH_3	-117,5	7232,3	-22,7939	0,0361	0,00338	-63,3963	-0,00106	0,000015
CH_2	8,4816	-10987,8	1,4067	-0,00167	-0,00091	6,7157	0,000041	-1,3E-06
COOH	8,0734	-20478,3	0,0359	-0,00207	0,00399	-63,9929	-0,00132	0,00001
$CH=_{cis}$	2,4317	1410,3	0,7868	-0,004	0	0	0	0

Grupo	A_{1k}	B_{1k}	C_{1k}	D_{1k}	A_{2k}	B_{2k}	C_{2k}	D_{2k}
$CH=_{trans}$	1,843	526,5	0,6584	-0,0037	0	0	0	0
COO	7,116	49152,6	2,337	-0,0085	0,00279	10,0396	-0,00034	2,95E-06
OH	28,4723	-16694	3,257	0	0,00485	0	0	0
CH_2CHCH_2	688,3	-349293	122,5	-0,1814	-0,0015	0	0	0

FONTE: CERIANI & MEIRELLES, 2004

O termo N_k é o número de grupos k na molécula, M_i representa a massa molar dos componentes e o termo Q consiste em um fator de correção proposto pelo método. Este fator de correção pode ser desmembrado em funções que dependem de outros parâmetros ajustáveis. Estas equações e parâmetros são mostrados nas equações abaixo e na Tabela 3-2, respectivamente.

$$\mathbf{Q = \xi_1 q + \xi_2} \tag{3.2}$$

$$\boldsymbol{q = \alpha + \frac{\beta}{T^{1.5}} - \gamma \ln(T) - \delta T} \tag{3.3}$$

$$\mathbf{\xi_1 = f_0 + N_c f_1} \tag{3.4}$$

$$\mathbf{\xi_2 = s_0 + N_{cs} s_1} \tag{3.5}$$

Os termos N_c e N_{cs} representam, respectivamente, o número de carbonos da molécula e o número de carbonos presentes na cadeia carbônica que substitui o hidrogênio presente na carboxila, originando um éster.

Tabela 3-2 - Parâmetros Ajustáveis para o Termo de Correção *Q*

Composto	f_0	f_1	s_0	s_1	α	β	γ	δ
Ésteres	0,2773	-0,00444	-0,4476	0,0751	-	-	-	-
Acilgliceróis	0	0	0	0	-	-	-	-
Ácidos Graxos	0,001	0	0	0	-	-	-	-
Álcoois	0,7522	-0,0203	0	0	-	-	-	-
-	-	-	-	-	3,4443	-499,3	0,6136	-0,00517

FONTE: CERIANI & MEIRELLES, 2004

Através do método de Ceriani e Meirelles (2004) foi obtida a Figura 3-1, que mostra o comportamento da Pressão de Vapor dos ácidos graxos com a temperatura.

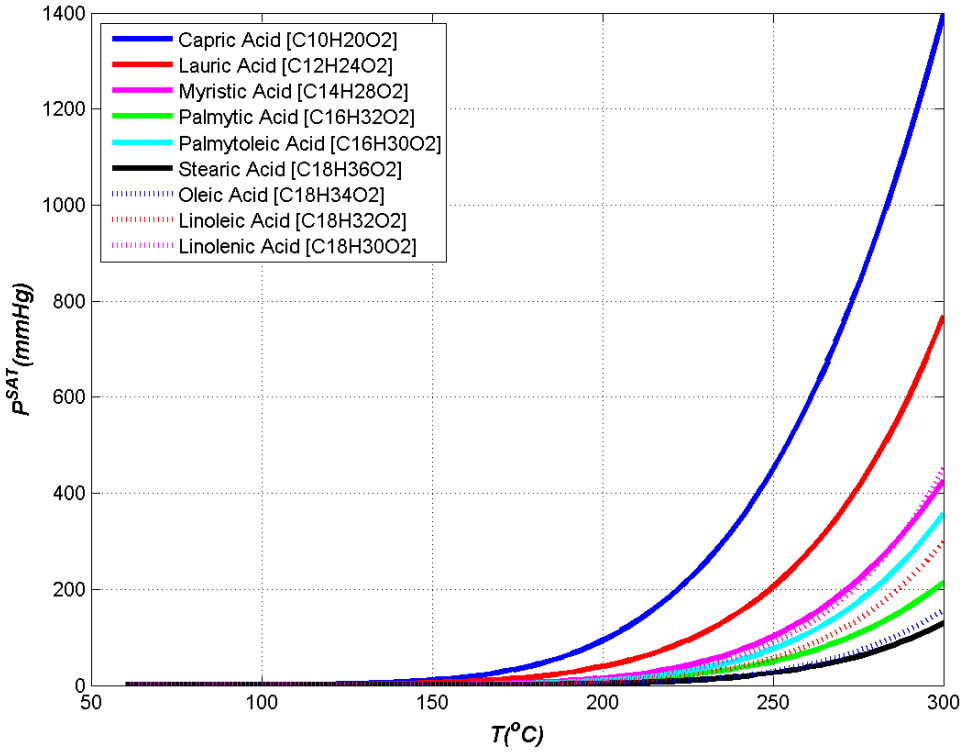


Figura 3-1 – Curvas da pressão de vapor de alguns ácidos graxos *versus* temperatura

Há ainda métodos que mesclam contribuição de grupo e estimativas baseadas em outras propriedades.

O método de contribuição de grupos desenvolvido por Marrero e Gani (2001) apresenta uma estrutura mais avançada de contribuição, pois divide as mesmas em contribuições de primeira, segunda e terceira ordens.

A segunda e a terceira ordens são adicionadas visando contornar problemas que são verificados em outros métodos com relação a situações mais complexas, como isômeros e estruturas de ressonância.

A função característica deste modelo é a mesma utilizada pelo método de Constantinou (1995), cuja equação é mostrada a seguir:

$$\mathbf{f(X)} = \sum_i \mathbf{N_i\, C_i} + \boldsymbol{\omega} \sum_j \mathbf{M_j\, D_j} + \mathbf{z} \sum_k \mathbf{O_k\, E_k} \qquad (3.6)$$

Onde Ci é a contribuição de grupo de primeira-ordem, que ocorre N_i vezes; D_j é a contribuição de grupo de segunda-ordem que ocorre M_j vezes e E_k é a contribuição de grupo de terceira-ordem que ocorre O_k vezes.

Os parâmetros ω e *z* assumem valores iguais a '0' se não ocorrem contribuições de segunda e terceira ordem, respectivamente, e iguais a '1' se as mesmas estão presentes (MARRERO & GANI, 2001).

A função característica pode assumir diferentes formas dependendo da propriedade que se quer prever, como mostra a Figura 3-2 a seguir:

Selected function for each property

Property (X)	Left-hand side of Eq. (1) (function $f(X)$)	Right-hand side of Eq. (1) (group-contribution terms)
Normal melting point (T_m)	$\exp(T_m/T_{m0})$	$\sum_i N_i T_{m1i} + \sum_j M_j T_{m2j} + \sum_k O_k T_{m3k}$
Normal boiling point (T_b)	$\exp(T_b/T_{b0})$	$\sum_i N_i T_{b1i} + \sum_j M_j T_{b2j} + \sum_k O_k T_{b3k}$
Critical temperature (T_c)	$\exp(T_c/T_{c0})$	$\sum_i N_i T_{c1i} + \sum_j M_j T_{c2j} + \sum_k O_k T_{c3k}$
Critical pressure (P_c)	$(P_c - P_{c1})^{-0.5} - P_{c2}$	$\sum_i N_i P_{c1i} + \sum_j M_j P_{c2j} + \sum_k O_k P_{c3k}$
Critical volume (V_c)	$V_c - V_{c0}$	$\sum_i N_i V_{c1i} + \sum_j M_j V_{c2j} + \sum_k O_k V_{c3k}$
Standard Gibbs energy at 298 K (G_f)	$G_f - G_{f0}$	$\sum_i N_i G_{f1i} + \sum_j M_j G_{f2j} + \sum_k O_k G_{f3k}$
Standard enthalpy of formation at 298 K (H_f)	$H_f - H_{f0}$	$\sum_i N_i H_{f1i} + \sum_j M_j H_{f2j} + \sum_k O_k H_{f3k}$
Standard enthalpy of vaporization at 298 K (H_v)	$H_v - H_{v0}$	$\sum_i N_i H_{v1i} + \sum_j M_j H_{v2j}$
Standard enthalpy of fusion (H_{fus})	$H_{fus} - H_{fus0}$	$\sum_i N_i H_{fus1i} + \sum_j M_j H_{fus2j} + \sum_k O_k H_{fus3k}$

Figura 3-2 – Função característica para algumas propriedades

FONTE: MARRERO & GANI, 2001

As possíveis diferenças são mostradas na Tabela 3-3 a seguir.

Tabela 3-3 - Funções Características do Método Marrero & Gani (2001)

Propriedades	*f*(X)	Parâmetros Ajustáveis	Valores
Temperatura de Fusão (Tm)	exp (Tm/Tm_0)	Tm_0	147,450 K
Temperatura de Ebulição (Tb)	exp (Tb(Tb_0)	Tb_o	222,543 K
Temperatura Crítica (Tc)	exp (Tc/Tc_0)	Tc_0	231,239 K
Pressão Crítica (Pc)	(Pc-Pc_1)$^{-0,5}$ – Pc_2	Pc_1	5,9827 bar
		Pc_2	0,108998 bar-0,5
Volume Crítico (Vc)	Vc – Vc_0	Vc_0	7,95 cm_3/mol

FONTE: MARRERO & GANI, 2001

Os parâmetros de primeira ordem utilizados neste método de contribuição de grupos são mostrados na Tabela 3-4 a seguir.

Tabela 3-4 - Parâmetros de Primeira Ordem do Método Marrero & Gani (2001)

	Tb_{1i}	Tc_{1i}	Pc_{1i}	Vc_{1i}
CH_3	0,8491	1,7506	0,0186	68,35
CH_2	0,7141	1,3327	0,0135	56,28
CH=CH	1,5596	3,0741	0,023	98,43
COOH	5,1108	14,6038	0,009885	90,66

FONTE: MARRERO & GANI, 2001

As propriedades calculadas de alguns ácidos graxos utilizando Marrero & Gani (2001) encontram-se listadas na Tabela 3-5.

Tabela 3-5 – Propriedades físicas dos ácidos graxos via Marrero & Gani (2001)

Nome	Temperatura normal de ebulição T_b (°C)	Temperatura crítica T_c (°C)	Pressão crítica P_c (kPa)	Volume crítico V_c (m^3/kgmol)
Palmitoléico	345	552	1556,4	0,941
Oleico	364	569	1413,9	1,053
Gadoléico	381	584	1300,9	1,166
Alfa-linolênico	367	573	1453,3	1,025
Gama-linolênico	367	573	1453,3	1,025
Linoleico	366	571	1433,3	1,039
Capróico	211	438	3319,8	0,392
Caprílico	245	465	2687,5	0,505
Cáprico	274	489	2252,4	0,617
Láurico	299	511	1940,3	0,730
Mirístico	322	531	1708,9	0,842
Palmítico	343	549	1532,6	0,955
Esteárico	362	566	1395,1	1,067
Araquídico	380	582	1285,9	1,180

Para alcançar o objetivo deste trabalho, no contexto de destilações em batelada de ácidos graxos, foi necessário estimar pontos de bolha e/ou de orvalho destas misturas, bem como as volatilidades relativas dos mesmos ácidos e as suas entalpias de vaporização, todas estas propriedades dependendo obviamente da pressão da separação. Todavia, tendo-se em vista que as pressões destas destilações são invariavelmente sub-atmosféricas (i.e. destilações a vácuo são usadas) e que há total ausência de água nas cargas de ácidos graxos (i.e. líquidos são praticamente associados a misturas de compostos apolares de grande cadeia alifática, que lembram o comportamento de óleo diesel da indústria do petróleo), considerou-se a fase gasosa como gás ideal e a fase líquida como solução ideal.

Isto é, uma vez que a pressão do sistema é muito baixa e a solução líquida é composta por uma mistura de espécies química e estruturalmente similares, a suposição da idealidade não se distancia da realidade. Portanto, será utilizada a Lei de Raoult para resolução de problemas de ELV como pontos de bolha e de orvalho de cargas de separação nas pressões especificadas. Os Fatores de ELV (K_i) nestes casos serão escritos apenas em função da pressão de vapor dos ácidos graxos obtidas pelos métodos anteriores e da pressão em questão ($K_i=P^{SAT}_i(T)/P$). Estes cálculos são detalhados no Apêndice B desta dissertação.

A partir das soluções de pontos de bolha e/ou de orvalho de cargas de separação nas pressões especificadas, serão estimadas as volatilidades relativas das espécies pertinentes que serão *mantidas constantes* nas cascatas multi-estágios MSCDB para resolução da *separação multicomponente.* Isto é, seguindo Ahón e de Medeiros (2001), não haverá a estimativa de perfis de temperatura nas cascatas MSCDB, já que os Fatores de ELV (K_i) *nestas cascatas* serão agora, pela hipótese de volatilidades relativas constantes, dependentes apenas das citadas volatilidades relativas (na pressão da separação) e da composição de fase líquida.

Por fim, têm-se que as entalpias molares de vaporização de ácidos graxos puros serão estimadas nas condições de cargas das destilações (juntamente com os Pontos de Bolha e Orvalho acima citados), pela equação de Clausius-Clapeyron utilizando-se as fórmulas disponíveis para estimativa de pressões de vapor dos ácidos graxos em função da temperatura. Este cálculo está descrito no Apêndice C nessa dissertação. O leitor deve notar que em pressão baixa a Equação de Clausius-Clapeyron deriva da rigorosa Equação de Clapeyron para transição líquido-vapor sendo assintoticamente exata se a predição de pressão de vapor estiver correta a partir da temperatura.

Valores de entalpia de vaporização de ácidos graxos puros na pressão da separação, são necessários para estimar-se, por média ponderal na composição da carga, a Entalpia de Vaporização Média de um mol de mistura na pressão da separação. Este valor é, por sua vez, usado para operar a aproximação McCabe-Thiele nas cascatas MSCDB e para estimar-se cargas térmicas de condensador e refervedor.

CAPÍTULO 4 – PROGRAMAÇÃO ÓTIMA DE OPERAÇÕES DE DESTILAÇÃO EM BATELADA DE UM TANQUE

A classe de operações de destilação em batelada de um tanque engloba as operações retificador em batelada (CDBR), esgotador em batelada (CDBE) e coluna de destilação em batelada com tanque intermediário (CDBTI). A determinação da coluna de melhor desempenho econômico dependerá do tipo de separação e das premissas da formulação de otimização utilizada.

Há na literatura diversos trabalhos que abordam a questão da determinação de políticas de refluxo ótimo de colunas de destilação em batelada (especialmente retificadora) como um problema de controle ótimo. Esse tipo de problema pode ser formulado das seguintes maneiras: (1) Problema de Tempo Mínimo (PTM); (2) Problema de Destilado Máximo (PDM); e (3) Problema de Lucro Anualizado Máximo (PLAM).

Do ponto de vista da síntese de processos, o Problema de Lucro Anualizado Máximo (AHÓN, 2001) parece ser o critério mais completo, pois leva em conta todo um conjunto de fatores que afetam diretamente a rentabilidade econômica da campanha e sua capacidade de se sustentar e sobreviver financeiramente. A otimização através dos critérios de Tempo Mínimo e Destilado Máximo poderá levar a soluções diferentes para a programação, não servindo como substitutos do Problema do Lucro Anualizado Máximo (AHÓN, 2001).

O presente trabalho aborda a otimização do Lucro Anualizado Máximo (PLAM) na separação dos ácidos graxos por operações DB-1T, comparando o desempenho das operações CDBR, CDBE e CDBTI com respeito à separação de três hidrolisados de óleos vegetais comuns: soja, milho e palma.

A função objetivo é o Lucro Anualizado gerado pela campanha anual da DB – sob certo número de dias de operação anuais e tempo de ociosidade da DB, *idle time,* para carga, descarga e limpeza. Os preços dos produtos coletados são calculados através da Função Preço proposta por Ahón e de Medeiros (2001). Como já apresentado, a principal vantagem do uso desta Função Preço é que a mesma permite a remoção das restrições de pureza tradicionais impostas aos produtos da campanha, aplicando penalidades e recompensas de forma

infinitamente diferenciável (i.e. não há saltos ou descontinuidades – tipicamente criadas por construções *if ... then ... else* – tanto na Função Preço quanto em suas derivadas) e compatível com precificação de separações da indústria química. É importante ter-se claro que a Função Preço não é um objeto tipo Função Penalidade muito em voga em problemas de otimização restrita.

Em todos os casos, adotou-se um quadro comum de premissas da campanha, a saber, (i) operações com número total fixo de estágios; (ii) mesma quantidade, composição, preço e temperatura de carga por batelada; (iii) mesma pressão de destilação; (iv) mesma vazão molar de vapor de fundo; (v) mesma eficiência de Murphree de estágios; (vi) mesmo critério de avaliação econômica de Investimento de colunas, tanques e trocadores de calor (ISBL) e de custo operacional (aquecimento e resfriamento); (vii) mesmos parâmetros de Função Preço (e.g. preços unitários de ácidos graxos especificados, purezas comerciais mínimas para especificação comercial, etc) para avaliação econômica de produtos da campanha; e (viii) mesmos parâmetros da campanha anual (dias operacionais por ano, *idle time*, índice Marshall-Swift (MS) para correção anual de preços de equipamentos, etc).

Em todas as situações de programação ótima de DB-1T aqui conduzidas, o problema de lucro anualizado máximo (PLAM) foi resolvido utilizando-se a versão irrestrita da programação ótima de destilação em batelada de um vaso, versão esta viabilizada pela adoção da Função Preço de Ahón e de Medeiros (2001) para avaliação de precificação de cortes de destilação e pela introdução de transformação algébrica não-inversível nas variáveis de decisão clássicas em termos de novas variáveis irrestritas em $(-\infty,\infty)$. Esta versão irrestrita do PLAM foi resolvida localmente através de um otimizador local irrestrito clássico conhecido como Método Simplex Flexível de Nelder-Mead (RAO, 1996). A melhor programação DB-1T em termos de desempenho econômico do Lucro Anualizado é aquela que logrou obter bateladas mais rápidas (menores *Batch Times*) de modo que gerará maior volume de processamento anual, ao mesmo tempo em que conseguiu obter maior volume de frações com bons preços de mercado de forma a ser lucrativa frente aos custos da campanha (matéria prima, utilidades e capital).

As variáveis de decisão clássicas (i.e. antes da transformação não-inversível de variáveis acima) correspondem aos elementos da união de três conjuntos de mesmo número de elementos que definem a política de destilação ou programação

da DB, a saber: o conjunto discreto de taxas (mol/s) de retiradas de topo $\{D_{Ci}\}$, o conjunto discreto de taxas (mol/s) de retiradas de fundo $\{B_{Ci}\}$, e o conjunto discreto de intervalos de tempo (duração) de retiradas (s) $\{T_{Ci}\}$. O *Batch Time* corresponde à soma dos T_{Ci}. Dependendo da operação DB-1T usada, um dos dois conjuntos de taxas de retirada ($\{D_{Ci}\}$ ou $\{B_{Ci}\}$) poderá estar ausente da formulação de programação em questão (por exemplo, CDBE não utiliza $\{D_{Ci}\}$).

Outro ponto importante abordado neste capítulo é a utilização de um modelo de cascata pseudo-estacionária multicomponente simplificado (MSCDB), adequado à representação de esquemas operacionais DB com um tanque. A referência para o Modelo Simplificado de Cascata, a Formulação PLAM e a Função Preço aqui utilizados corresponde à Ahón e de Medeiros (2001).

4.1 FUNÇÃO PREÇO PARA AVALIAÇÃO DE CORTES DE DESTILAÇÃO

Diferentemente dos processos de separação contínuos, as operações DB-1T exibem um grau de liberdade adicional relacionado com sua capacidade de gerar produtos intermediários cujo processamento pode ser reiniciado e finalizado, em qualquer instante de tempo, em virtude da disponibilidade de estocagem. Todavia a avaliação de preço de cortes incompletos não é trivial e não costuma ser tópico estudado na Literatura.

Neste contexto, utilizou-se nesta Dissertação a Função Preço proposta por Ahón e de Medeiros (2001) para a avaliação de precificação de Cortes Líquidos de Destilação. Seu principal benefício é a possibilidade de remover as restrições de pureza dos produtos, muito utilizadas nos problemas de otimização de operações de destilação em batelada.

A Função Preço foi desenvolvida com base nos seguintes aspectos de cunho prático relacionados com o preço de cortes gerados em processos de separação:

- Primeiramente, um corte alcança um valor comercial típico quando atinge um grau mínimo de separação próximo ao estado de componente puro (este limite pode ser denominado Pureza Comercial);
- O valor do corte não aumenta ou aumenta muito lentamente (perfil *flat*) para graus de purificação acima da Pureza Comercial;
- Sempre existe uma determinada Pureza Comercial, com um Preço Comercial também particular, próximo de cada vértice de componente puro no

domínio composicional do fracionamento da mistura ou carga em questão (este domínio é um Simplexo *Nc-1* dimensional; por exemplo um triângulo para misturas ternárias ou um tetraedro para misturas quaternárias);

- O valor do corte decai rápida e abruptamente conforme o grau de separação se deteriora e a composição se afasta da Pureza Comercial (i.e. da proximidade de algum vértice de componente puro) em direção ao interior do Simplexo composicional *Nc-1* dimensional;
- Por último, existe um valor mínimo para o preço do corte no domínio composicional viável, que corresponde ao pior grau de separação possível. Termodinamicamente falando, isto corresponderia à condição de Máxima Entropia de Mistura, que seria idêntica à composição Equimolar no caso de Soluções Ideais. A resposta da Função Preço em uma vizinhança **não exatamente pequena** desta zona de valor mínimo de preço também deve exibir um perfil *flat* (i.e. mesmo **grandes** variações composicionais partindo da zona de preço mínimo, que todavia são insuficientes para atingir Purezas Comerciais, produzem **pequenas** melhorias irrelevantes no preço do corte).

A Função Preço é expressa através das Eqs. (4.1.1), aceitando parâmetros relativos a:

- Purezas Comerciais (em fração molar) de componentes X_i^{spc}
- Preço $P_i + P_0$ (US$/mol) para espécie i com pureza igual ou superior a X_i^{spc}
- Preço do estado de mistura de Máxima Entropia, P_0 (US$/mol).

Do ponto de vista da Função Preço, as espécies atingem purezas comerciais quando $X_i \geq X_i^{spc}$. A Função Preço é, na verdade, um interpolador entre os preços segundo a escala de entropia de solução ideal, mas este comportamento é muito "acelerado" quando próximo de se alcançar uma Pureza Comercial (i.e. efeito *virada de pH* para titulação ácido-base fortes) e é muito "desacelerado" ao ultrapassar-se a mesma.

$$P_m(\underline{X}) = P_O + \left(1 - S/S^{MAX}\right)\left[\sum_{i=1}^{N_C} P_i \varphi_i(\underline{X})\right] \qquad (4.1.1a)$$

$$S = -\sum_{i=1}^{Nc} \varphi_i(\underline{X}) ln\varphi_i(\underline{X}) \qquad (4.1.1b)$$

$$S^{max} = lnNc \tag{4.1.1c}$$

$$\varphi_i(\underline{X}) = \frac{X_i \prod_{k\neq i}^{Nc} \vartheta_k(X_k)}{\sum_j^{Nc} X_j \prod_{k\neq j}^{Nc} \vartheta_k(X_k)} \tag{4.1.1d}$$

$$\vartheta_k(X_k) = 0.5\left(1 + erf\left(K\left(X_k^{spc} - X_k - \varepsilon\right)\right)\right) \tag{4.1.1e}$$

Onde, $\varepsilon = 0.001$ e $K = 100$.

O preço da mistura P_m (US$/mol) é obtido como uma interpolação linear da entropia ideal de solução adimensional (S) via Eqs. (4.1.1a) e (4.1.1b), onde $\varphi_i(\underline{X})$ é a fração molar aparente do componente i dada pelas Eqs. (4.1.1d) e (4.1.1e) a partir da composição real ($\underline{X}$). As funções de transformação $\vartheta_k(X_k)$ são tais que $X_k < X_k^{spc} - \varepsilon \Rightarrow \vartheta_k \cong 1$; $X_k > X_k^{spc} - \varepsilon \Rightarrow \vartheta_k \cong 0$. De acordo com este modelo, o preço mínimo (P_0) é obtido na condição de entropia máxima (S^{max}), isto é, o pior grau de separação, onde a mistura contém todos os componentes em proporção equimolar aparente (Eq. 4.1.1c).

A Fig. 4.1-1 apresenta, como um exemplo hipotético, o comportamento da Função Preço para o sistema ternário ácido láurico, mirístico e palmítico considerando-se os seguintes parâmetros:

- Preço da mistura de Máxima Entropia $P_0 = 0{,}01\$/mol$;
- Preços de Componentes Especificados $P_{al} = 0{,}09\$/mol$, $P_{am} = 0{,}09\$/mol$, $P_{ap} = 0{,}08\$/mol$;
- Frações molares mínimas para Pureza Comercial de componentes X_{al}^{ESP}=0,60, X_{am}^{ESP}=0,70, X_{ap}^{ESP}=0,80.

Observa-se nesta figura que os produtos ao cruzarem as suas Purezas Mínimas, apresentam elevados patamares *flats* de preço. Vice-versa, os preços unitários de misturas caem bruscamente quando esta situa-se apenas um pouco abaixo de Purezas Comerciais mínimas.

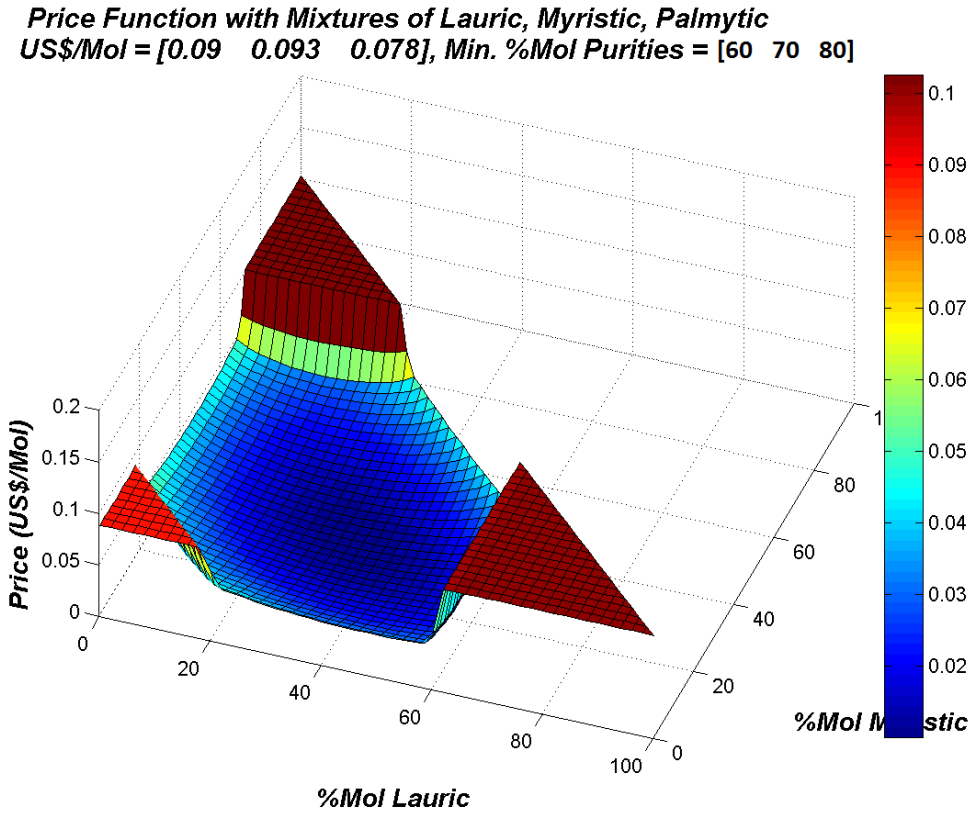


Figura 4.1-1 – Função Preço para sistema ternário hipotético

A Tabela 4.1-1 mostra os preços adotados, neste trabalho, para a matéria prima hidrolisado de óleo vegetal e para os produtos ácidos graxos especificados.

Tabela 4.1-1 – Preços das matérias primas e dos produtos ácidos graxos especificados usados nesta Dissertação

ITEM	PRECO ($/Kg)	Mol (kg/mol)	MÍNIMA PUREZA COMERCIAL (%mol)
Óleo de Soja	1,5	---	---
Óleo de Palma	1,35	---	---
Óleo de Milho	1,2	---	---
Ác. Palmítico	2,5	0.2564	95%
Ác. Esteárico	2,5	0.2845	95%
Ác. Oleico	2,5	0.2825	95%
Ác. Linoleico	3,5	0.2805	95%
Ác. Linolênico	4,5	0.2784	95%

4.2 MODELO SIMPLIFICADO DE CASCATA PSEUDO-ESTACIONÁRIA MULTICOMPONENTE PARA OPERAÇÕES DE DESTILAÇÃO EM BATELADA (MSCDB)

O comportamento dinâmico de operações DB-1T reflete o resultado da interação entre a cascata de separação pseudo-estacionária e o estado dinâmico de um tanque de grande capacidade, com seu conteúdo mantido como líquido saturado, devido à ebulição constante de líquido ou à condensação constante de vapor.

O modelo desenvolvido por Ahón e de Medeiros (2001) para MSCDB pode ser utilizado na simulação dinâmica e otimização de qualquer operação DB-1T ou DB-nT de misturas multicompostas. O modelo é simplificado em três aspectos principais:

- O tempo morto ao longo da cascata é considerado desprezível quando comparado com o tempo de resposta dos tanques. Isto é, não há *hold-up* de líquido efetivo da cascata. Consequentemente, a cascata opera em estado pseudo-estacionário onde tanto as variáveis internas e externas mudam simultaneamente com uma perturbação nas variáveis de entrada. A cascata e suas variáveis são apresentadas esquematicamente na Figura 4.2-1.
- Aproximação McCabe-Thiele para desacoplamento de balanços de energia. Isto é, admite-se que as entalpias de saturação, à pressão contante, são funções lineares das composições e paralelas. Esta simplificação permite resolução direta dos fluxos molares de líquido e vapor no interior da cascata.
- Resolução de ELV na cascata via adoção de Volatilidades Relativas Constantes ao longo de toda a cascata, valores estes definidos na pressão da cascata e calculados em uma condição de ELV para as cargas presentes através de Ponto de Bolha e/ou de Orvalho (Apêndice B).

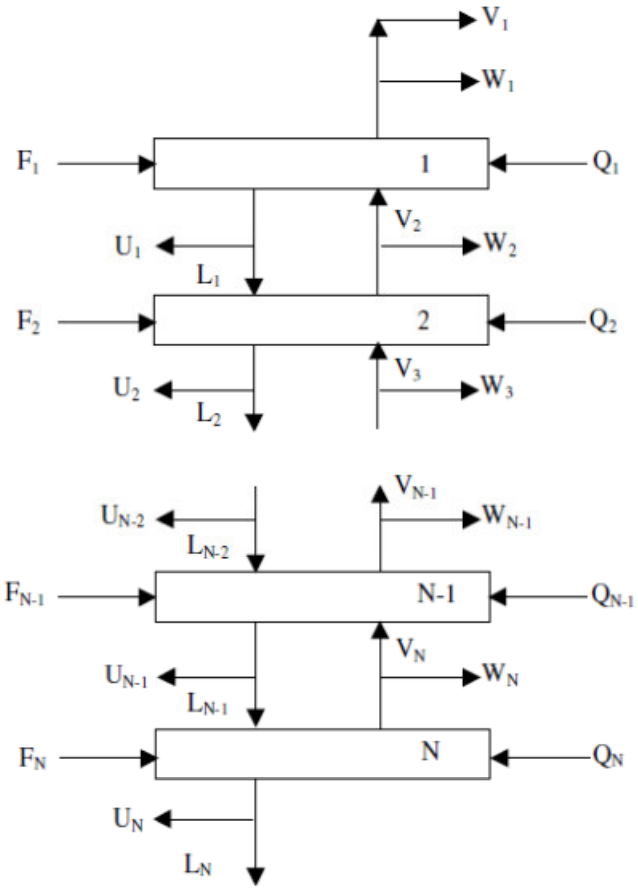


Figura 4.2-1 – Esquema de cascata geral para destilação multi-componente

As equações de modelagem de uma cascata multiestágio de baixa pressão **antes da introdução** das simplificações citadas acima, correspondem aos balanços de massa, relações de ELV considerando fase vapor como gás ideal, relações de normalização e equações de balanço de energia – sistema este conhecido como sistema MESH. O sistema MESH é descrito a seguir.

4.2.1 Equações MESH para um estágio j (j = 1, ..., N)

$$F_j\underline{Z}_j + L_{j-1}\underline{X}_{j-1} + V_{j+1}\underline{Y}_{j+1} - (L_j + U_j)\underline{X}_j - (V_j + W_j)\underline{Y}_j = \underline{0} \qquad (4.2.1.1)$$

$$\underline{Y}_j = \underline{\underline{K}}_j\underline{X}_j^* \qquad (4.2.1.2a)$$

$$\underline{X}_j^* = \frac{1}{\varepsilon_j}(\underline{X}_j - (1-\varepsilon_j)\underline{X}_{j-1}) \qquad (4.2.1.2b)$$

$$\underline{\underline{K}}_j = \underline{\underline{K}}_j\left(T_j, P_j, \underline{X}_j^*\right), \quad \underline{\underline{K}}_j = \underline{\underline{\text{diag}}}\left(K_{1j}, K_{2j}, \ldots, K_{Ncj}\right) \qquad (4.2.1.2c)$$

$$\underline{1}^t\underline{X}_j = 1 \qquad (4.2.1.3a)$$

$$\underline{1}^t\underline{Y}_j = 1 \qquad (4.2.1.3b)$$

$$F_j\overline{H}_{F_j} + Q_j + L_{j-1}\overline{H}_{L_{j-1}} - \left(L_j + U_j\right)\overline{H}_{L_j} - \left(V_j + W_j\right)\overline{H}_{V_j} + V_{j+1}\overline{H}_{V_{j+1}} = 0 \qquad (4.2.1.4)$$

Onde *Nc* é o número de componentes; Q_j é a carga térmica no estágio j; L_j e V_j são as vazões molares de líquido e vapor que saem do estágio j; F_j, U_j e W_j são, respectivamente, as vazões molares de alimentação, retiradas de líquido e de vapor correspondentes ao estágio j; ε_j é a eficiência de Murphree do estágio para a fase líquida; T_j e P_j são a temperatura e pressão do estágio j; $\underline{\underline{K}}$ é a matriz diagonal de dimensão Nc x Nc de Fatores de ELV, onde "diag" é um operador do matlab utilizado para gerar essa diagonal; $\overline{H}_{F_j}$, $\overline{H}_{L_j}$ e $\overline{H}_{V_j}$ são as entalpias molares da alimentação, do líquido e do vapor do estágio j.

A descrição do Sistema MESH corresponde ao seguinte:

- Eq. (4.2.1.1) descreve o balanço material por componente.
- Eqs. (4.2.1.2) mostram as relações de ELV, a definição de **composição molar do líquido em ELV** ($\underline{X}^*_j$) e sua relação com a composição real do líquido ($\underline{X}_j$) em função da Eficiência de Estágio de Murphree para Fase Líquida; e os Fatores de ELV (K_{ij}) como função da temperatura, pressão e composição do líquido em ELV ($\underline{X}^*_j$). Deve-se notar que no caso de Eficiências de Murphree unitárias, $\underline{X}^*_j = \underline{X}_j$.
- As Eqs. (4.2.1.3) são as restrições de normalização das frações molares da fase líquida e vapor, respectivamente.
- A Eq. (4.2.1.4) descreve o balanço de energia de estágio.

4.2.2 Simplificações McCabe-Thiele (MT)

$$\overline{H}_L^{SAT} = a + \underline{b}^t\underline{X} \qquad \text{(P cte)} \qquad (4.2.2.1)$$

$$\overline{H}_V^{SAT} = A + \underline{b}^t\underline{Y} \qquad \text{(P cte)} \qquad (4.2.2.2)$$

Onde $\lambda = A - a > 0$ é o calor latente molar médio de vaporização, considerado constante. E A, a e b são constantes para aproximação McCabe-Thiele.

Para uma carga F_j com composição $\underline{Z}_j$ e fração vaporizada β_j, obtém-se com as Eqs. (4.2.2.1) e (4.2.2.2):

$$\overline{H}_{F_j} = A\beta_j + a(1 - \beta_j) + \underline{b}^t\underline{Z}_j \qquad (4.2.2.3)$$

Onde β_j é a fração de vaporização da carga F_j.

A Eq. (4.2.2.3) pode ser extrapolada para cargas sub-resfriadas ($\beta < 0$) ou superaquecidas ($\beta > 1$). Substituindo-se Eqs. (4.2.2.1)-(4.2.2.3) na Eq. (4.2.1.4), para eliminar "A" e subsequentemente "a", obtém-se:

$$V_{j+1} = V_j + W_j - F_j\beta_j - \frac{Q_j}{\lambda} \qquad (4.2.2.4a)$$

$$L_j = L_{j-1} - U_j + F_j(1 - \beta_j) - \frac{Q_J}{\lambda} \qquad (4.2.2.4b)$$

Uma vez que Eqs. (4.2.2.4) foram obtidas a partir das Eqs. (4.2.1.3) e (4.2.1.4), através das Eqs. (4.2.2.1) e (4.2.2.2), poderão, portanto, ser incluídas nas Equações MESH após remoção das Eqs. (4.2.1.3a) e (4.2.1.4). Tem-se assim o sistema simplificado (MESH-MT) de equações de estágio:

$$F_j\underline{Z}_j + L_{j-1}\underline{X}_{j-1} + V_{j+1}\underline{Y}_{j+1} - (L_j + U_j)\underline{X}_j - (V_j + W_j)\underline{Y}_j = \underline{0} \qquad (4.2.2.5a)$$

$$\underline{Y}_j = \underline{\underline{K}}_j \frac{1}{\varepsilon_j}(\underline{X}_j - (1 - \varepsilon_j)\underline{X}_{j-1}) \qquad (4.2.2.5b)$$

$$\underline{1}^t\underline{Y}_j = 1 \qquad (4.2.2.5c)$$

$$V_{j+1} = V_j + W_j - F_j\beta_j - \frac{Q_j}{\lambda} \qquad (4.2.2.5d)$$

$$L_j = L_{j-1} - U_j + F_j(1 - \beta_j) - \frac{Q_J}{\lambda} \qquad (4.2.2.5e)$$

4.2.3 Cálculo de L, V e Q em MESH-MT

O conjunto de correntes líquidas $\underline{L}^t = [L_1 \ldots L_N]$, o conjunto de correntes de vapor $\underline{V}^t = [V_1 \ldots V_N]$ e o conjunto de cargas térmicas $\underline{Q}^t = [Q_1 \ldots Q_N]$ poderão ser resolvidos previamente à resolução composicional das Eqs. (4.2.2.5a-c) através das Eqs. (4.2.2.5d,e).

Sejam as seguintes matrizes com dimensão N x N:

$$\underline{\underline{M}}_V = \begin{bmatrix} -1 & 1 & & \\ & \ddots & \ddots & \\ & & -1 & 1 \\ & & & -1 \end{bmatrix}$$

$$\underline{\underline{M}}_Q = \frac{1}{\lambda}\underline{\underline{I}}$$

$$\underline{\underline{M}}_L = \begin{bmatrix} -1 & & & \\ 1 & -1 & & \\ & \ddots & \ddots & \\ & & 1 & -1 \end{bmatrix}$$

Assim as Eqs. (4.2.2.5d,e) correspondem, para toda a cascata, a:

$$\underline{\underline{M}}_V\underline{V} + \left[\underline{\underline{\mathrm{diag}}}\left(\underline{\beta}\right)\right]\underline{F} - \underline{W} + \underline{\underline{M}}_Q\underline{Q} = \underline{0} \qquad (4.2.3.1a)$$

$$\underline{\underline{M}}_L\underline{L} + \left[\underline{\underline{I}} - \underline{\underline{\mathrm{diag}}}\left(\underline{\beta}\right)\right]\underline{F} - \underline{U} - \underline{\underline{M}}_Q\underline{Q} = \underline{0} \qquad (4.2.3.1b)$$

Onde, analogamente,

$$\underline{F}^t = [F_1 \ldots F_N];$$
$$\underline{\beta}^t = [\beta_1 \ldots \beta_N];$$
$$\underline{W}^t = [W_1 \ldots W_N];$$
$$\underline{U}^t = [U_1 \ldots U_N]$$

O sistema linear (4.2.3.1), com posto 2N, é constituído por 2N equações para 3N variáveis. Portanto N relações independentes de especificação devem ser adicionadas. Admitindo-se apenas relações lineares de especificação do tipo:

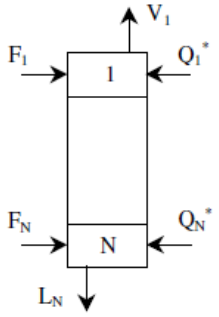
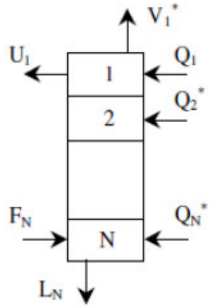
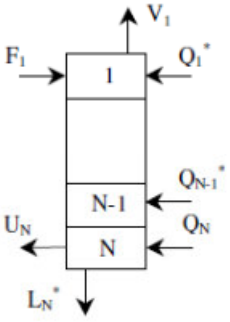
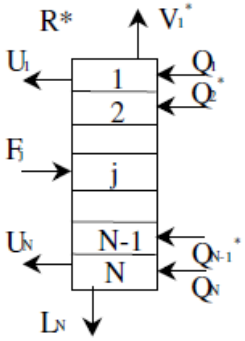
$$\underline{\underline{E}}_V V + \underline{\underline{E}}_L L + \underline{\underline{E}}_Q Q + \underline{\underline{E}}_F F + \underline{\underline{E}}_W W + \underline{\underline{E}}_U U = \underline{\eta} \qquad (4.2.3.2)$$

Onde $\underline{\eta}$ é o vetor N x 1 de especificações; $\underline{\underline{E_V}}$, $\underline{\underline{E_L}}$, $\underline{\underline{E_Q}}$, $\underline{\underline{E_F}}$, $\underline{\underline{E_W}}$, $\underline{\underline{E_U}}$ são matrizes de dimensão N x N. O sistema de Eqs. (4.2.3.2) é flexível e capaz de especificar diversas cascatas de destilação. As variáveis $\underline{L}$, $\underline{V}$ e $\underline{Q}$ são calculadas com Eqs. (4.2.3.1) e (4.2.3.2) através da Eq. (4.2.3.3). As especificações devem ser escolhidas adequadamente, de modo que o posto da matriz do lado esquerdo da Eq. (4.2.3.3) seja igual a 3N. As variáveis $\underline{F}$, $\underline{U}$, $\underline{W}$ e $\underline{\beta}$ são consideradas parâmetros da cascata.

$$\begin{bmatrix} \underline{\underline{M}}_V & \underline{\underline{0}} & \underline{\underline{M}}_Q \\ \underline{\underline{0}} & \underline{\underline{M}}_L & -\underline{\underline{M}}_Q \\ \underline{\underline{E}}_V & \underline{\underline{E}}_L & \underline{\underline{E}}_Q \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \underline{V} \\ \underline{L} \\ \underline{Q} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \underline{W} - \left[\underline{\underline{\mathrm{diag}}}\left(\underline{\beta}\right)\right]\underline{F} \\ \underline{U} - \left[\underline{\underline{I}} - \underline{\underline{\mathrm{diag}}}(\underline{\beta})\right]\underline{F} \\ \underline{\eta} - \underline{\underline{E}}_F \underline{F} - \underline{\underline{E}}_U \underline{U} - \underline{\underline{E}}_W \underline{W} \end{bmatrix} \qquad (4.2.3.3)$$

As matrizes $\underline{\underline{E_V}}$ $\underline{\underline{E_L}}$ $\underline{\underline{E_Q}}$ $\underline{\underline{E_F}}$ $\underline{\underline{E_U}}$ $\underline{\underline{E_W}}$ são operadores que atuam como seletores sobre os vetores de variáveis e parâmetros para construção de restrições dos separadores. São montadas de acordo com as especificações usadas em cada estágio ($\underline{\eta}$). Exemplos são mostrados na Tabela 4.2.3-1.

Tabela 4.2.3-1 – Especificações para alguns separadores (* : Especificação)

Separador	Esquema	$\underline{\eta}$	Matrizes de especificação
ABSORVEDOR		$\begin{bmatrix} Q_1^* \\ \vdots \\ Q_N^* \end{bmatrix}$	$\underline{\underline{E_Y}} = \underline{\underline{E_L}} = \underline{\underline{E_F}} = \underline{\underline{0}}$ $\underline{\underline{E_U}} = \underline{\underline{E_W}} = \underline{\underline{0}}$ $\underline{\underline{E_Q}} = \underline{\underline{I}}$
RETIFICADOR		$\begin{bmatrix} V_1^* \\ Q_2^* \\ \vdots \\ \vdots \\ Q_N^* \end{bmatrix}$	$\underline{\underline{E_L}} = \underline{\underline{E_F}} = \underline{\underline{E_U}} = \underline{\underline{E_W}} = \underline{\underline{0}}$ $\underline{\underline{E_Y}} = \begin{bmatrix} 1 & \underline{0}^t \\ \underline{0} & \underline{\underline{0}} \end{bmatrix}$ $\underline{\underline{E_Q}} = \begin{bmatrix} 0 & & & \\ & 1 & & \\ & & \ddots & \\ & & & 1 \end{bmatrix}$
ESGOTADOR		$\begin{bmatrix} Q_1^* \\ \vdots \\ \vdots \\ Q_{N-1}^* \\ L_N^* \end{bmatrix}$	$\underline{\underline{E_Y}} = \underline{\underline{E_F}} = \underline{\underline{E_U}} = \underline{\underline{E_W}} = \underline{\underline{0}}$ $\underline{\underline{E_L}} = \begin{bmatrix} \underline{\underline{0}} & \underline{0} \\ \underline{0}^t & 1 \end{bmatrix}$ $\underline{\underline{E_Q}} = \begin{bmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & \ddots & \\ & & & 0 \end{bmatrix}$
COLUNA CONVENCIONAL		$\begin{bmatrix} V_1^* \\ Q_2^* \\ \vdots \\ Q_{N-1}^* \\ R^* \end{bmatrix}$	$\underline{\underline{E_U}} = \underline{\underline{E_W}} = \begin{bmatrix} \underline{0} & \underline{\underline{0}} \\ -(R^*+1) & \underline{0}^t \end{bmatrix}; \underline{\underline{E_L}} = \underline{\underline{0}}$ $\underline{\underline{E_Y}} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & \underline{0}^t \\ \underline{0} & 0 & \underline{\underline{0}} \\ -(R^*+1) & 1 & \underline{0}^t \end{bmatrix}; \underline{\underline{E_F}} = \begin{bmatrix} \underline{0} & \underline{\underline{0}} \\ 1 & \underline{0}^t \end{bmatrix}$ $\underline{\underline{E_Q}} = \begin{bmatrix} 0 & & & \\ & 1 & & \\ & & \ddots & \\ & & & 0 \end{bmatrix}$

4.2.4 Resolução Composicional

Com os valores de $\underline{L}$, $\underline{V}$ e $\underline{Q}$, obtidos no item anterior, e substituindo-se a Eq. (4.2.2.5b) na Eq. (4.2.2.5a), as Eqs. (4.2.2.5a-c) podem ser postas como:

$$\underline{\underline{A}}_j\underline{X}_{j-1} + \underline{\underline{B}}_j\underline{X}_j + \underline{\underline{C}}_j\underline{X}_{j+1} = \underline{D}_j \qquad (j = 1, ..., N)$$

$$\underline{1}^t\underline{\underline{K}}_j\frac{1}{\varepsilon_j}\left(\underline{X}_j - (1-\varepsilon_j)\underline{X}_{j-1}\right) = 1 \qquad (4.2.4.1)$$

Onde $\underline{\underline{A}}$, $\underline{\underline{B}}$ e $\underline{\underline{C}}$ são matrizes de dimensão Nc x Nc e $\underline{D}_j$ é o vetor Nc x 1, dados por:

$$\underline{\underline{A}}_j = L_{j-1}\underline{\underline{I}} + (V_j + W_j)\left(\frac{1-\varepsilon_j}{\varepsilon_j}\right)\underline{\underline{K}}_j \quad (j > 1) \qquad (4.2.4.2a)$$

$$\underline{\underline{B}}_j = -\left[(L_j + U_j)\underline{\underline{I}} + V_{j+1}\left(\frac{1-\varepsilon_{j+1}}{\varepsilon_{j+1}}\right)\underline{\underline{K}}_{j+1} + (V_j + W_j)\frac{1}{\varepsilon_j}\underline{\underline{K}}_j\right] \quad (j < N) \qquad (4.2.4.2b)$$

$$\underline{\underline{B}}_j = -\left[(L_j + U_j)\underline{\underline{I}} + (V_j + W_j)\frac{1}{\varepsilon_j}\underline{\underline{K}}_j\right] \qquad (j = N) \qquad (4.2.4.2c)$$

$$\underline{\underline{C}}_j = V_{j+1}\frac{1}{\varepsilon_{j+1}}\underline{\underline{K}}_{j+1} \qquad (j < N) \qquad (4.2.4.2d)$$

$$\underline{D}_j = -F_j\underline{Z}_j \qquad (4.2.4.2e)$$

O sistema de Eqs. (4.2.4.1) pode ser posto matricialmente como:

$$\begin{bmatrix} \underline{\underline{B}}_1 & \underline{\underline{C}}_1 & & & \\ \underline{\underline{A}}_2 & \underline{\underline{B}}_2 & \underline{\underline{C}}_2 & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & \underline{\underline{A}}_{N-1} & \underline{\underline{B}}_{N-1} & \underline{\underline{C}}_{N-1} \\ & & & \underline{\underline{A}}_N & \underline{\underline{B}}_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \underline{X}_1 \\ \underline{X}_2 \\ \vdots \\ \underline{X}_{N-1} \\ \underline{X}_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \underline{D}_1 \\ \underline{D}_2 \\ \vdots \\ \underline{D}_{N-1} \\ \underline{D}_N \end{bmatrix} \qquad (4.2.4.3)$$

$$\underline{1}^t\underline{\underline{K}}_j\frac{1}{\varepsilon_j}\left(\underline{X}_j - (1-\varepsilon_j)\underline{X}_{j-1}\right) - 1 = 0 \qquad (j = 1, ..., N) \qquad (4.2.4.4)$$

4.2.5 Volatilidades Relativas Constantes

Em sistemas com aproximadamente volatilidades relativas constantes ($\underline{\alpha}$), a seguinte relação para fatores de ELV pode ser utilizada:

$$\underline{\underline{K}}_j = \underline{\underline{\text{diag}}}\left(\underline{\alpha}\right)/\left(\underline{\alpha}^t \underline{X}_j^*\right) \qquad (4.2.5.1)$$

Onde $\underline{\alpha}^t = [\alpha_1\ \alpha_2\ \ldots\ \alpha_{Nc}]$ é o vetor de volatilidades relativas constantes. Trata-se de um modelo de ELV extremamente simples, mas que poderá ser utilizado, associado às Eqs. (4.2.4.3), em casos onde métodos simplificados tradicionais são empregados. A forma (4.2.5.1) já satisfaz (4.2.4.4), de modo que as equações de ponto de bolha podem ser removidas do modelo de cascata. Todavia, as Eqs. (4.2.4.3) e (4.2.5.1) permanecem sendo um sistema algébrico não-linear, cuja resolução deve ser obtida iterativamente, seja por substituição sucessiva, seja simultaneamente.

4.3 ITENS ECONÔMICOS DE FORMULAÇÕES PLAM

A correta modelagem econômica de processos em batelada ou contínuos não é uma tarefa simples, seja porque as variáveis pertinentes a cenários econômicos não podem ser descritas analiticamente (devido à falta de conhecimento acerca de relações de causa e efeito, ou acerca de fatores causais), seja porque não são conhecidas com exatidão. Contudo, a adoção de certos valores típicos para alguns parâmetros econômicos simplifica aspectos enfadonhos presentes no problema, sem comprometer seriamente a exatidão final. Apesar desta simplificação, esse procedimento parece satisfatório para comparação de alternativas de processos na etapa de síntese (DOUGLAS, 1988).

Um critério econômico, baseado em uma análise de lucratividade, parece ser a forma mais justa de comparar alternativas de processos com diferentes investimentos e esquemas de processamento, dado que a aparente superioridade de uma operação mais poderosa (por exemplo, a CDBTI quando comparada com a CDBE ou a CDBR) é compensada por uma penalização que leva em conta seu maior custo de capital. Desta maneira, o fator decisivo é o investimento destinado para as

principais unidades de processo instaladas, o ISBL (um acrônimo para *Inside Battery Limits*). Nesta dissertação, o ISBL corresponde basicamente aos investimentos com colunas, tanque de carga da DB-1T e trocadores de calor. O Custo Anualizado Total (C_{AT}) da operação DB-1T (US$/ano) corresponde aos custos fixos da DB adicionados ao custo anual com consumo de matéria prima (M_P) e ao custo anual com utilidades térmicas (C_{UTIL}) de aquecimento (vapor d'água de baixa pressão) e de resfriamento (água de resfriamento 30-45^{o}C). Estes itens são discutidos no Apêndice A. Por simplificação, o C_{AT} não leva em conta a contribuição de termos como Mão de Obra e Manutenção, sendo também não levado em conta o CAPEX e OPEX dos sistemas de bombeamento, tubulações e sistema de vácuo. Todos estes seriam itens de custeio de difícil avaliação, que, contudo, penalizariam igualmente todas as DB-1T em questão não criando condições de distinção entre elas.

Nestes termos, tem-se a seguinte fórmula para o Lucro Anualizado do empreendimento (US$/ano) (ver Apêndice A):

$$AP = R - C_{AT} \tag{4.3.1}$$

Onde AP é Lucro Anualizado (US$/ano); R é a receita anual (US$/ano); e C_{AT} é o custo anualizado total (US$/ano). A Eq. (4.3.1) corresponde às Eqs. (A.30), (A.33) e (A.34) do Apêndice A que também detalha o cálculo de todos os componentes econômicos do C_{AT} na Eq. (4.3.1), no qual se destacam M_P e C_{UTIL}. O primeiro é o OPEX anual com aquisição de Matéria Prima (em US$/ano), estimado com o preço estipulado para cargas de DB-1T na Tab. 4.1.1 e com a quantidade processada por ano (mol/ano). C_{UTIL} , como já citado, representa o custo anual com utilidades térmicas (US$/ano). A receita anual R (em US$/ano) é dada com a Função Preço gerando precificação (US$/mol) de todos os cortes produzidos incluindo o remanescente no tanque de carga da DB-1T (ver parâmetros da Função Preço na Tab. 4.1.1) multiplicadas pelas produções anuais dos mesmos cortes (mol/ano).

A forma final do Lucro Anualizado (US$/ano) de DB-1T, bem como as do C_{AT}, M_P e R (todos em US$/ano) são dadas nas Eqs. (4.3.2) a (4.3.5) a partir de Eqs. (A.30), (A.31), (A.33) e (A.34) no Apêndice A. A Tabela A.1, também do Apêndice A, deve ser consultada para esclarecimentos acerca da nomenclatura usada.

$$AP = R - M_P - (5500/1.1)*V - \left(\frac{MS}{800}\right)*910*N^{0.8}*V^{0.5} - \left(\frac{MS}{800}\right)*9020*V^{0.65} - \left(\frac{MS}{280}\right)*6515.25*\left(\frac{H_0*MM_0}{\pi*\rho_0}\right)^{0.6287} \quad (4.3.2)$$

$$C_{AT} = M_P + (5500/1.1)*V + \left(\frac{MS}{800}\right)*910*N^{0.8}*V^{0.5} + \left(\frac{MS}{800}\right)*9020*V^{0.65} + \left(\frac{MS}{280}\right)*6515.25*\left(\frac{H_0*MM_0}{\pi*\rho_0}\right)^{0.6287} \quad (4.3.3)$$

$$M_P = \left(\frac{86400*300}{1.1*\left(\sum_i^m T_{Ci}\right)}\right)*H_0*\$_0 \quad \text{(US\$/ano)} \quad (4.3.4)$$

$$R = \left(\frac{86400*300*\left(\sum_i^m T_{Ci}.D_{Ci}.\$_{Di} + \sum_i^m T_{Ci}.B_{Ci}.\$_{Bi} + H_F.\$_F\right)}{1.1*\left(\sum_i^m T_{Ci}\right)}\right) \text{ (US\$/ano)} \quad (4.3.5)$$

Onde foi usado o Número de Bateladas Anuais da DB-1T a partir da Eq. (A.27):

$$N_{BATCH} = \frac{24*3600*300}{1.1*\left(\sum_i^m T_{Ci}\right)} \quad (4.3.6)$$

Nas Eqs. (4.3.2) a (4.3.5), os preços unitários das retiradas e do remanescente no tanque de carga (US$/mol) $\$_{Dci}$, $\$_{Bci}$, $\$_F$ são calculados pela Função Preço nas condições de composição das misturas existentes nos recipientes, referentes à coleta de cada um destes termos, ao final da DB-1T. O preço unitário da Carga $\$_0$ (US$/mol) é parâmetro especificado pelo Mercado na partida da DB-1T (ver Tab. A.1).

4.4 MODELAGEM DINÂMICA E PROGRAMAÇÃO ÓTIMA DE OPERAÇÕES DE DESTILAÇÃO EM BATELADA DE UM VASO – DB-1T

As operações DB-1T – CDBR, CDBE e CDBTI – serão modeladas dinamicamente segundo a formulação de Ahón e de Medeiros (2001) visando a obter a resposta econômica da operação em termos do Lucro Anualizado (*AP*) a partir da escolha das variáveis de decisão de cada tipo de DB-1T. Cada DB-1T tem sua política operacional ditada por conjuntos discretizados de decisões referentes a valores de taxas (mol/s) constantes de retiradas de topo ($\{D_{Ci}\}$) e/ou de fundo ($\{B_{Ci}\}$) por intervalos de tempo (s) correspondentes ($\{T_{Ci}\}$). A escolha das taxas de retirada de topo/fundo equivale a fazer escolhas acerca de variáveis operacionais como razão de refluxo de topo (*RR*) se está fixada a taxa de vapor de fundo ou de topo da DB-1T. O número de elementos discretos nos conjuntos de decisão é *m* que também depende da DB-1T e do número de componentes a separar (*Nc*).

Nesta dissertação é admitido que a taxa de vapor de topo (*V*) da DB-1T é fixa ao longo da batelada em um valor (mol/s) dado no seu quadro de premissas na Tabela 4.4.1. A programação ótima da DB-1T significa obter os valores dos elementos destes conjuntos sob restrições operacionais e de preparação visando a maximizar o critério AP (US$/ano); i.e. AP é a Função Objetivo a ser maximizada pela programação da batelada. O tempo gasto na batelada (*Batch Time*), θ_{BATCH} em (s) – dado pela soma dos elementos $\{T_{Ci}\}$ – determinará o número de bateladas anuais (N_{BATCH}) em um ano operacional de 300dias de 86400s cada, após levar-se em conta o tempo de ociosidade da DB-1T (θ_{IDLE} =0.1*θ_{BATCH}). As variáveis de decisão e suas restrições (excetuando restrições internas de cascatas de separação impostas pelo modelo MSCDB) de programação ótima de DB-1T são:

- Variáveis de Decisão CDBR: $\{D_{Ci}\}$, $\{T_{Ci}\}$ *(i=1..m)*, onde *m=2.(Nc-1)*
- Restrições CDBR : $\underline{0} \le \underline{T}c$, $\underline{0} \le \underline{D}c \le D^{MAX} * \underline{1}$, $\underline{T}^t c\, \underline{D}c \le H_0$
- Variáveis de Decisão CDBE: $\{B_{Ci}\}$, $\{T_{Ci}\}$ *(i=1..m)*, onde *m=2.(Nc-1)*
- Restrições CDBE : $\underline{0} \le \underline{T}c$, $\underline{0} \le \underline{B}c \le B^{MAX} * \underline{1}$, $\underline{T}^t c\, \underline{B}c \le H_0$
- Variáveis de Decisão CDBTI: $\{D_{Ci}\}$, $\{B_{Ci}\}$, $\{T_{Ci}\}$ *(i=1..m)*, onde *m=(Nc-1)*
- Restrições CDBTI: $\underline{0} \le \underline{T}c$, $\underline{0} \le \underline{D}c \le D^{MAX} * \underline{1}$, $\underline{0} \le \underline{B}c \le B^{MAX} * \underline{1}$, $\underline{T}^t c\, \underline{D}c + \underline{T}^t c\, \underline{B}c \le H_0$

Para construir-se os modelos dinâmicos de DB-1T a nomenclatura no início desta dissertação é utilizada. Também parte dos itens necessários foi acessada no Apêndice A e serão aqui invocados. Inicialmente parte-se dos termos e funções nas Eqs. (4.4.1) a (4.4.5) que são comuns a todos os casos a serem abordados. Em seguida as operações DB-1T são detalhadas caso a caso.

$$\theta_{BATCH} = \sum_{i}^{m} T_{Ci} \tag{4.4.1}$$

$$N_{BATCH} = \frac{24 * 3600 * 300}{1.1 * \left(\sum_{i}^{m} T_{Ci} \right)} \tag{4.4.2}$$

$$INT\left(t, \underline{Tc}\right) = i \qquad \text{se} \qquad \sum_{k=1}^{i-1} T_{Ck} \le t < \sum_{k=1}^{i} T_{Ck} \tag{4.4.3}$$

$$A_D\left(t, \underline{Tc}, \underline{Dc}, i\right) = Dc_i \quad \text{se} \qquad \sum_{k=1}^{i-1} T_{Ck} \le t < \sum_{k=1}^{i} T_{Ck} \tag{4.4.4a}$$

$$A_D\left(t, \underline{Tc}, \underline{Dc}, i\right) = 0 \qquad \text{se} \qquad t < \sum_{k=1}^{i-1} T_{Ck} \; ou \; \sum_{k=1}^{i} T_{Ck} \le t \tag{4.4.4b}$$

$$A_B\left(t, \underline{Tc}, \underline{Bc}, i\right) = Bc_i \quad \text{se} \qquad \sum_{k=1}^{i-1} T_{Ck} \le t < \sum_{k=1}^{i} T_{Ck} \tag{4.4.5a}$$

$$A_B\left(t, \underline{Tc}, \underline{Bc}, i\right) = 0 \qquad \text{se} \qquad t < \sum_{k=1}^{i-1} T_{Ck} \; ou \; \sum_{k=1}^{i} T_{Ck} \le t \tag{4.4.5b}$$

A seguir são revistos os modelos dinâmicos de operações DB-1T. Nesta descrição surge o contexto ***[...] = MSCDB(...)*** o qual faz referência à atuação do modelo MSCDB como sub-rotina computacional para obter a resposta pseudo-estacionária de uma cascata de estágios. Nesta sub-rotina as variáveis de entrada da cascata estão à direita entre *(...)* enquanto as variáveis de saída à esquerda entre *[...].* Típicas variáveis de entrada desta sub-rotina são parâmetros ($\underline{F}, \underline{B}, \underline{\underline{Z}}, \underline{U}, \underline{W}, \underline{\varepsilon}, \lambda, \underline{\alpha}$), o tipo de cascata (`$retificador$`,$'esgotador'$,$'coluna'$) e o vetor de especificações ($\underline{\eta}$). Típicas variáveis de saída são perfis de variáveis de estágios ($\underline{\underline{X}}, \underline{\underline{YL}}, \underline{V}, \underline{\dot{Q}}, \underline{\underline{K}}$). Para consultar os tipos de cascatas MSCDB, seus parâmetros operacionais e respectivas especificações ($\underline{\eta}$) consultar a Tab. 4.2.3.1.

Todas as operações DB-1T – CDBR, CDBE e CDBTI – compartilham um certo conjunto comum de definições de modo a que faça sentido a comparação de desempenho econômico entre elas para separação de cargas de ácidos graxos. Estas premissas comuns são listadas na Tabela 4.4.1. Neste contexto, visando a garantir que todas DB-1T desempenhem em bases iguais de comparação com relação ao tamanho das cascatas, todas as DB-1T têm o tamanho total das cascatas com o mesmo valor *N* fazendo com que a CDBTI tenha *N/2* estágios na cascata de retificação e na de esgotamento. Na Tab. 4.4.1 a aparente vantagem em termos de número de variáveis de decisão de CDBR (12 ou 8) e CDBE (12 ou 8) sobre CDBTI (9 ou 6) é compensada pela maior flexibilidade desta última frente às outras já que CDBTI é um equipamento de separação mais completo que executa retificação e esgotamento simultaneamente.

Tabela 4.4.1: Itens de Configuração Comuns a todas as DB-1T para Separação de Ácidos Graxos nesta Dissertação

ITEM	CDBR	CBE	CDBTI
MS (ano 2012)	1540	1540	1540
Dias Operacionais por Ano	300	300	300
$\theta_{IDLE}/\theta_{BATCH}$	0.1	0.1	0.1
Hold-up de Carga (H_0)	80.10^3 mol	80.10^3 mol	80.10^3 mol
Número de Componentes (Nc)	4 ou 3	4 ou 3	4 ou 3
Hold-ups (Nc X 1) de Componentes na Carga	$\underline{H_0}$	$\underline{H_0}$	$\underline{H_0}$
Estágios (N)	20	20	10 + 10
Eficiência de Estágio (ε_L)	1	1	1
Taxa de Vapor de Topo (V)	5mol/s	5mol/s	5mol/s
Número de Intervalos {T_{Ci}} de Tempo (m)	2(Nc-1)=6 ou 4	2(Nc-1)=6 ou 4	Nc-1=3 ou 2
Número de Retiradas {D_{Ci}} de Topo (m)	2(Nc-1)=6 ou 4	---	Nc-1=3 ou 2
Número de Retiradas {B_{Ci}} de Fundo (m)	---	2(Nc-1)=6 ou 4	Nc-1=3 ou 2
Hold-ups de Coleta de Topo	$\underline{H}_{D1},\ldots,\underline{H}_{Dm}$	---	$\underline{H}_{D1},\ldots,\underline{H}_{Dm}$
Hold-ups de Coleta de Fundo	---	$\underline{H}_{B1},\ldots,\underline{H}_{Bm}$	$\underline{H}_{B1},\ldots,\underline{H}_{Bm}$
Número de Variáveis de Decisão para Programação	12 ou 8	12 ou 8	9 ou 6
RR para Estado Inicial Viável	9	9	9

ITEM	CDBR	CBE	CDBTI
Pressão	10mmHg	10mmHg	10mmHg
Custo de Aquecimento	3.5US$/$10^6$BTU	3.5US$/$10^6$BTU	3.5US$/$10^6$BTU
Custo de Água de Resfriamento	2US$/$10^6$BTU	2US$/$10^6$BTU	2US$/$10^6$BTU
Material de Equipamentos	Aço carbono	Aço carbono	Aço carbono

4.4.1 Modelo Dinâmico e Cálculo de Objetivo (AP) para CDBR

$$\frac{d\underline{\underline{H}}}{dt} = -Dc\left(INT\left(t,\underline{Tc}\right)\right) * \underline{X}_D \tag{4.4.6a}$$

$$\frac{d\underline{\underline{H}}_{D1}}{dt} = A_D\left(t,\underline{Tc},\underline{Dc},1\right) * \underline{X}_D \tag{4.4.6b}$$

$$\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots$$

$$\frac{d\underline{\underline{H}}_{Dm}}{dt} = A_D\left(t,\underline{Tc},\underline{Dc},m\right) * \underline{X}_D \tag{4.4.6c}$$

$$\underline{X}_D = \underline{X}(:,1) \tag{4.4.6d}$$

$$\left[\underline{\underline{X}},\underline{\underline{YL}},\underline{V},\underline{\dot{Q}},\underline{\underline{K}}\right] = MSCDB\left(\underline{F},\underline{\beta},\underline{\underline{Z}},\underline{U},\underline{W},\underline{\eta},\text{`retificador`},\underline{\varepsilon},\lambda,\underline{\alpha}\right) \tag{4.4.6e}$$

$$\underline{F} = \underline{0}; F(N) = V; \underline{\beta} = \underline{0}; \beta(N) = 1; \underline{W} = \underline{0}; \underline{\eta} = \underline{0}; \underline{\varepsilon} = \underline{1} \tag{4.4.6f}$$

$$\underline{\underline{Z}} = \underline{\underline{0}}; \underline{\underline{Z}}(:,N) = \underline{\underline{DIAG}}(\underline{\alpha}) * \underline{H} / \left(\underline{\alpha}^t \underline{H}\right) \tag{4.4.6g}$$

$$\underline{U} = \underline{0}; U(1) = D_C\left(INT\left(t,\underline{Tc}\right)\right) \tag{4.4.6h}$$

- Condição Inicial *(t=0)*: $\underline{H} = \underline{H}_0; \underline{H}_{Dk} = \underline{0},\ k = 1\ldots m$ (4.4.6i)

- Integrar Eqs. (4.4.6a) a (4.4.6h) desde *t=0* a θ_{BATCH} (4.4.6j)

- Em $t=\theta_{BATCH}$, obtidos $\underline{H}_F, \underline{H}_{D1}, \ldots, \underline{H}_{Dm}$ calcular:

$$\$_F = P_m\left(\underline{H}_F / \left(\underline{1}^t \underline{H}_F\right)\right),\quad \$_{Di} = P_m\left(\underline{H}_{Di} / \left(\underline{1}^t \underline{H}_{Di}\right)\right),\quad i = 1\ldots m \tag{4.4.6k}$$

$$R = \left(\frac{86400 * 300 * \left(\sum_{i}^{m} T_{Ci} . D_{Ci} . \$_{Di} + H_F . \$_F \right)}{1.1 * \left(\sum_{i}^{m} T_{Ci} \right)} \right) \text{ (US\$/ano)} \qquad (4.4.6l)$$

$$M_P = \left(\frac{86400 * 300}{1.1 * \left(\sum_{i}^{m} T_{Ci} \right)} \right) * H_0 * \$_0 \qquad \text{(US\$/ano)} \qquad (4.4.6m)$$

$$AP = R - M_P - (5500/1.1) * V - \left(\frac{MS}{800} \right) * 910 * N^{0.8} * V^{0.5} - \left(\frac{MS}{800} \right) * 9020 * V^{0.65} - \left(\frac{MS}{280} \right) * 6515.25 * \left(\frac{H_0 * MM_0}{\pi * \rho_0} \right)^{0.6287} \qquad (4.4.6n)$$

4.4.2 Modelo Dinâmico e Cálculo de Objetivo (AP) para CDBE

$$\frac{d\underline{H}}{dt} = -Bc\left(INT\left(t, \underline{Tc}\right)\right) * \underline{X}_B \qquad (4.4.7a)$$

$$\frac{d\underline{H}_{B1}}{dt} = A_B\left(t, \underline{Tc}, \underline{Bc}, 1\right) * \underline{X}_B \qquad (4.4.7b)$$

$$\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots$$

$$\frac{d\underline{H}_{Bm}}{dt} = A_B\left(t, \underline{Tc}, \underline{Bc}, m\right) * \underline{X}_B \qquad (4.4.7c)$$

$$\underline{X}_B = \underline{X}(:, N) \qquad (4.4.7d)$$

$$\left[\underline{\underline{X}}, \underline{\underline{YL}}, \underline{V}, \underline{\dot{Q}}, \underline{\underline{K}}\right] = MSCDB\left(\underline{F}, \underline{\beta}, \underline{\underline{Z}}, \underline{U}, \underline{W}, \underline{\eta}, \text{`esgotador`}, \underline{\varepsilon}, \lambda, \underline{\alpha}\right) \qquad (4.4.7e)$$

$$\underline{F} = \underline{0}\ ,\ F(1) = V + Bc\left(INT\left(t, \underline{Tc}\right)\right)\ \underline{\beta} = \underline{0}; \underline{W} = \underline{0}; \underline{\eta} = \underline{0}; \underline{\varepsilon} = \underline{1} \qquad (4.4.7f)$$

$$\underline{\underline{Z}} = \underline{\underline{0}}; \underline{\underline{Z}}(:, 1) = \underline{H} / \left(\underline{1}^t \underline{H}\right) \qquad (4.4.7g)$$

$$\underline{U} = \underline{0};\ U(N) = Bc\left(INT\left(t, \underline{Tc}\right)\right) \qquad \ldots (4.4.7h)$$

- Condição Inicial *(t=0)*: $\underline{H} = \underline{H}_0 ; \underline{H}_{Bk} = \underline{0},\ k = 1 \ldots m$ (4.4.7i)

- Integrar Eqs. (4.4.7a) a (4.4.7h) desde *t=0* a θ_{BATCH} (4.4.7j)

- Em $t=\theta_{BATCH}$, obtidos $\underline{H}_F, \underline{H}_{B1}, \ldots, \underline{H}_{Bm}$ calcular:

$$\$_F = P_m\left(\underline{H}_F \,/\, \left(\underline{1}^t\, \underline{H}_F\right)\right)\ ,\quad \$_{Bi} = P_m\left(\underline{H}_{Bi} \,/\, \left(\underline{1}^t\, \underline{H}_{Bi}\right)\right)\ ,\quad i = 1 \ldots m \tag{4.4.7k}$$

$$R = \left(\frac{86400 * 300 * \left(\sum_i^m T_{Ci} . B_{Ci} . \$_{Bi} + H_F . \$_F \right)}{1.1 * \left(\sum_i^m T_{Ci} \right)} \right) \text{ (US\$/ano)} \tag{4.4.7l}$$

$$M_P = \left(\frac{86400 * 300}{1.1 * \left(\sum_i^m T_{Ci} \right)} \right) * H_0 * \$_0 \qquad \text{(US\$/ano)} \tag{4.4.7m}$$

$$\begin{aligned} AP = R - M_P - (5500/1.1) * V - \left(\frac{MS}{800}\right) * 910 * N^{0.8} * V^{0.5} \\ - \left(\frac{MS}{800}\right) * 9020 * V^{0.65} \\ - \left(\frac{MS}{280}\right) * 6515.25 * \left(\frac{H_0 * MM_0}{\pi * \rho_0}\right)^{0.6287} \end{aligned} \tag{4.4.7n}$$

4.4.3 **Modelo Dinâmico e Cálculo de Objetivo (AP) para CDBTI (Estágios N/2 + N/2)**

$$\frac{d\underline{H}}{dt} = -Dc\left(INT\left(t, \underline{T}c\right)\right) * \underline{X}_D - Bc\left(INT\left(t, \underline{T}c\right)\right) * \underline{X}_B \tag{4.4.8a}$$

$$\frac{d\underline{H}_{D1}}{dt} = A_D\left(t, \underline{T}c, \underline{D}c, 1\right) * \underline{X}_D \tag{4.4.8b}$$

⋮ ⋮ ⋮

$$\frac{d\underline{H}_{Dm}}{dt} = A_D\left(t,\underline{Tc},\underline{Dc},m\right) * \underline{X}_D \tag{4.4.8c}$$

$$\frac{d\underline{H}_{B1}}{dt} = A_B\left(t,\underline{Tc},\underline{Bc},1\right) * \underline{X}_B \tag{4.4.8d}$$

$\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots$

$$\frac{d\underline{H}_{Bm}}{dt} = A_B\left(t,\underline{Tc},\underline{Bc},m\right) * \underline{X}_B \tag{4.4.8e}$$

$$\underline{X}_D = \underline{\underline{X}}(:,1) \tag{4.4.8f}$$

$$\left[\underline{\underline{X}},\underline{\underline{YL}},\underline{V},\underline{\dot{Q}},\underline{\underline{K}}\right] = MSCDB\left(\underline{F},\underline{\beta},\underline{\underline{Z}},\underline{U},\underline{W},\underline{\eta},\text{`retificador`},\underline{\varepsilon},\lambda,\underline{\alpha}\right) \tag{4.4.8g}$$

$$\underline{F} = \underline{0};\ F(N/2) = V;\ \underline{\beta} = \underline{0};\ \beta(N/2) = 1;\ \underline{W} = \underline{0};\ \underline{\eta} = \underline{0};\ \underline{\varepsilon} = \underline{1} \tag{4.4.8h}$$

$$\underline{\underline{Z}} = \underline{\underline{0}};\ \underline{\underline{Z}}(:,N/2) = \underline{\underline{DIAG}}(\underline{\alpha}) * \underline{H} / \left(\underline{\alpha}^t\,\underline{H}\right) \tag{4.4.8i}$$

$$\underline{U} = \underline{0};\ U(1) = D_C\left(INT\left(t,\underline{Tc}\right)\right) \tag{4.4.8j}$$

$$\underline{X}_B = \underline{\underline{X}}^E(:,N/2) \tag{4.4.8k}$$

$$\left[\underline{\underline{X}}^E,\underline{\underline{Y}}^E\,\underline{L}^E,\underline{V}^E,\underline{\dot{Q}}^E,\underline{\underline{K}}^E\right] = MSCDB\left(\underline{F}^E,\underline{\beta}^E,\underline{\underline{Z}}^E,\underline{U}^E,\underline{W}^E,\underline{\eta}^E,\text{`esgotador`},\underline{\varepsilon},\lambda,\underline{\alpha}\right) \tag{4.4.8l}$$

$$\underline{F}^E = \underline{0}\ ,\ F^E(1) = V + Bc\left(INT\left(t,\underline{Tc}\right)\right)\ \underline{\beta}^E = \underline{0};\ \underline{W}^E = \underline{0};\ \underline{\eta}^E = \underline{0};\ \underline{\varepsilon} = \underline{1} \tag{4.4.8m}$$

$$\underline{\underline{Z}}^E = \underline{\underline{0}};\ \underline{\underline{Z}}^E(:,1) = \underline{H} / \left(\underline{1}^t\,\underline{H}\right) \tag{4.4.8n}$$

$$\underline{U}^E = \underline{0}; \qquad U^E(N/2) = Bc\left(INT\left(t,\underline{Tc}\right)\right) \tag{4.4.8o}$$

- Condição Inicial *(t=0)*: $\underline{H} = \underline{H}_0;\ \underline{H}_{Dk} = \underline{0},\ \underline{H}_{Bk} = \underline{0},\ k = 1\ldots m$ (4.4.8p)

- Integrar Eqs. (4.4.8a) a (4.4.8o) desde *t=0* a θ_{BATCH} (4.4.8q)

- Em $t=\theta_{BATCH}$, obtidos $\underline{H}_F, \underline{H}_{D1}, \ldots, \underline{H}_{Dm}, \underline{H}_{B1}, \ldots, \underline{H}_{Bm}$ calcular:

$$\$_F = P_m\left(\underline{H}_F / \left(\underline{1}^t\,\underline{H}_F\right)\right), \$_{Di} = P_m\left(\underline{H}_{Di} / \left(\underline{1}^t\,\underline{H}_{Di}\right)\right),\ \$_{Bi} = P_m\left(\underline{H}_{Bi} / \left(\underline{1}^t\,\underline{H}_{Bi}\right)\right),\ i = 1\ldots m \tag{4.4.8r}$$

$$R = \left(\frac{86400 * 300 * \left(\sum_{i}^{m} T_{Ci} . D_{Ci} . \$_{Di} + \sum_{i}^{m} T_{Ci} . B_{Ci} . \$_{Bi} + H_F . \$_F \right)}{1.1 * \left(\sum_{i}^{m} T_{Ci} \right)} \right) \text{ (US\$/ano)}$$

(4.4.8s)

$$M_P = \left(\frac{86400 * 300}{1.1 * \left(\sum_{i}^{m} T_{Ci} \right)} \right) * H_0 * \$_0 \qquad \text{(US\$/ano)} \qquad \text{(4.4.8t)}$$

$$AP = R - M_P - (5500 / 1.1) * V - \left(\frac{MS}{800} \right) * 910 * N^{0.8} * V^{0.5} - \left(\frac{MS}{800} \right) * 9020 * V^{0.65} - \left(\frac{MS}{280} \right) * 6515.25 * \left(\frac{H_0 * MM_0}{\pi * \rho_0} \right)^{0.6287}$$

(4.4.8u)

4.5 TRANSFORMAÇÃO DE VARIÁVEIS PARA PROGRAMAÇÃO DB-1T POR OTIMIZAÇÃO IRRESTRITA PELO MÉTODO SIMPLEX

Visando à remoção das restrições nas variáveis de decisão em otimizações de DB-1T (Sec. 4.4), as variáveis de decisão originais são expressas como funções diferenciáveis de novas variáveis de decisão reais irrestritas em (-∞,∞). As variáveis de decisão originais e as novas variáveis irrestritas de DB-1T, são:

- Retiradas de Topo nos intervalos de tempo da programação da DB-1T (D_{Ci})

$$Dc_i = D^{MAX} \left(\frac{\phi_i^{\,2}}{1 + \phi_i^{\,2}} \right) \qquad \text{(4.5.1)}$$

- Retiradas de Fundo nos intervalos de tempo da programação da DB-1T (Bc_i)

$$Bc_i = D^{MAX} \left(\frac{\phi_i^{\,2}}{1 + \phi_i^{\,2}} \right) \left(\frac{\psi_i^{\,2}}{\theta_i^{\,2}} \right) \qquad \text{(4.5.2)}$$

- Intervalos de Tempo de Retiradas da programação da DB-1T (Tc_i)

$$Tc_i = \left(\frac{H_0}{D^{MAX}}\right)\left(\frac{1+\phi_i^{\,2}}{\phi_i^{\,2}}\right)\left(\frac{\theta_i^{\,2}}{\vartheta^2 + \sum_e^m \psi_e^{\,2} + \sum_e^m \theta_e^{\,2}}\right) \tag{4.5.3}$$

Portanto no problema de Programação Ótima de DB-1T, agora tem-se para o Lucro Anualizado (US$/ano) a seguinte dependência nas novas variáveis:

$$AP\left(\begin{bmatrix} \underline{T}_C(\vartheta,\underline{\psi},\underline{\theta},\underline{\phi}) \\ \underline{D}_C(\vartheta,\underline{\psi},\underline{\theta},\underline{\phi}) \\ \underline{B}_C(\vartheta,\underline{\psi},\underline{\theta},\underline{\phi}) \end{bmatrix}\right) = AP\left(\vartheta,\underline{\psi},\underline{\theta},\underline{\phi}\right) \qquad \vartheta,\theta_i,\psi_i,\phi_i \in (-\infty,\infty) \tag{4.5.4}$$

Com $B^{MAX} = D^{MAX} = 0.99 * V$ estas transformações garantirão o cumprimento automático das restrições seguintes:

- CDBR: $\underline{0} \le \underline{T}c$, $\underline{0} \le \underline{D}c \le D^{MAX} * \underline{1}$, $\underline{T}^t c\, \underline{D}c \le H_0$
- CDBE: $\underline{0} \le \underline{T}c$, $\underline{0} \le \underline{B}c \le B^{MAX} * \underline{1}$, $\underline{T}^t c\, \underline{B}c \le H_0$
- CDBTI: $\underline{0} \le \underline{T}c$, $\underline{0} \le \underline{D}c \le D^{MAX} * \underline{1}$, $\underline{0} \le \underline{B}c \le B^{MAX} * \underline{1}$, $\underline{T}^t c\, \underline{D}c + \underline{T}^t c\, \underline{B}c \le H_0$

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS

Todo os arcabouços de banco de dados de ácidos graxos e óleos vegetais, propriedades termodinâmicas, destilação multicomponente, destilação em batelada multicomponente DB-1T de ácidos graxos e de otimização da programação de DB-1T multicomponente de ácidos graxos utilizados nesta dissertação, foram integrados em um software desenvolvido em MATLAB R2007a denominado FATTY. FATTY integra os seguintes itens sob Interface Gráfica:

- **Banco de Dados de Ácidos Graxos** com pressão de vapor, composição atômica, densidade, capacidade calorífica, preço (US$/kg), etc.
- **Ferramenta de Calibração de Fórmulas de Propriedades Termodinâmicas de Ácidos Graxos** (pressão de vapor, capacidade calorífica, densidade, etc) a partir de dados em temperatura.
- **Ferramenta para Geração de Propriedades Termodinâmicas de Ácidos Graxos** derivadas como entalpia de vaporização (kJ/mol) em temperatura;
- **Banco de Dados de Hidrolisados de Óleos Vegetais como Cargas de Ácidos Graxos** para processos de separação com informações sobre composição, preço (US$/kg), ponto de bolha, volatilidades relativas, etc.
- **Gerenciador de Cargas de Ácidos Graxos** incluindo: (i) resolvedor ELV (ponto de bolha, ponto de orvalho e flash) com pressão e composição especificada; e (ii) estimador de volatilidades relativas versus pressão.
- **Avaliador Econômico de Cortes e Cargas de Ácidos Graxos** através da Função Preço, incluindo Visualizador 3D para Sistemas Ternários.
- **Simulador de Destilações Multicomponentes Estacionárias de Cargas de Ácidos Graxos a Baixa Pressão** em colunas descritas com o modelo simplificado de cascata pseudo-estacionária multicomponente (MSCDB) com as seguintes características: (i) múltiplas alimentações materiais (F_j) e de calor (Q_j); (ii) múltiplas retiradas de líquido (U_j) e de vapor (W_j); (iii) especificações flexíveis de diversas configurações na Tab. 4.2.3.1, incluindo razão de refluxo de topo (RR), cargas térmicas de topo/fundo, destilado vapor de topo (V_1), etc; (iv) avaliação de parâmetros econômicos da destilação (AP, *ISBL*, C_{UTIL}, C_{AT}, R); (v) geração de perfis *X, Y, K, L, V* versus estágio.

- **Simulador Dinâmico de Destilações em Batelada DB-1T Multicomponentes de Cargas de Ácidos Graxos a Baixa Pressão** com modelo simplificado de cascata pseudo-estacionária multicomponente (MSCDB) com as seguintes características: (i) operações com configurações CDBR, CDBE e CDBTI; (ii) premissas de simulação: seleção de carga, seleção de DB-1T, *MS*, H_F, $\$_F$, *RR, V, N,* eficiência de estágio*;* (iii) inicializa solução $\{D_{Ci}\}$, $\{B_{Ci}\}$, $\{T_{Ci}\}$ viável a partir das premissas da DB-1T; (iv) avaliação de parâmetros econômicos da DB-1T em campanha anual (*AP, ISBL,* C_{UTIL}, C_{AT}, *R*); (v) geração de perfis temporais *X, Hold-Ups, Preços de Hold-ups de Tanques*, *AP*, etc.
- **Otimizador Local de Programações de Destilações em Batelada DB-1T Multicomponentes de Cargas de Ácidos Graxos a Baixa Pressão** com modelo simplificado de cascata pseudo-estacionária multicomponente (MSCDB) com as seguintes características: (i) operações com configurações CDBR, CDBE e CDBTI; (ii) variáveis de decisão $\{D_{Ci}\}$, $\{B_{Ci}\}$, $\{T_{Ci}\}$; (iii) transformação de variáveis de decisão a variáveis irrestritas para utilização do método SIMPLEX de otimização irrestrita; (iv) premissas de otimização: seleção de carga, seleção DB-1T, *MS*, H_F, $\$_F$, *RR, V, N,* eficiência de estágio*;* (v) inicializa solução $\{D_{Ci}\}$, $\{B_{Ci}\}$, $\{T_{Ci}\}$ viável a partir das premissas; (vi) avaliação de parâmetros econômicos da programação ótima da DB-1T (*AP, ISBL,* C_{UTIL}, C_{AT}, *R*); (vii) geração de perfis de busca SIMPLEX para $\{D_{Ci}\}$, $\{B_{Ci}\}$, $\{T_{Ci}\}$, *AP, ISBL,* C_{UTIL}, M_P, *R*; (viii) geração de perfis temporais (dinâmicos) na solução final de *X, Hold-Ups, preços de Hold-ups de tanques*, *AP*, etc.

As características operacionais de FATTY serão demonstradas neste Capítulo de Resultados através de várias funções em sequência. Em primeiro lugar, várias cargas de hidrolisados de óleos de soja, milho e palma foram criadas artificialmente (tendo composição similar a dos verdadeiros óleos respectivos) e instaladas nos Bancos de Dados de FATTY com o objetivo de fracionamento em diversos tipos de Destilação – Destilação Estacionária, Destilação em Batelada DB-1T apenas Viável e Destilação em Batelada DB-1T com Programação Otimizada – visando a obter os ácidos palmítico, esteárico, oleico, linoleico e linolênico com determinados graus de pureza comercial. As cargas são descritas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Características de Hidrolisados de Alguns Óleos Vegetais como Cargas de Separações de Ácidos Graxos nesta Dissertação

Item	Hidrolisado SOYOIL	Hidrolisado Óleo de Soja	Hidrolisado Óleo de Milho	Hidrolisado Óleo de Palma
Ac. Linolênico	10%mol	8%mol	---	---
Ac. Linoleico	50%mol	54%mol	51%mol	10%mol
Ac. Palmítico	10%mol	12%mol	15%mol	47%mol
Ac. Oleico	30%mol	26%mol	34%mol	38%mol
Ac. Esteárico	---	---	---	5%mol
Preço	*1.5US$/kg*	*1.5US$/kg*	*1.2US$/kg*	*1.35US$/kg*

Em segundo lugar, a fim de demonstrar os recursos do pacote termodinâmico de FATTY, foram gerados os comportamentos das pressões de vapor e entalpias molares de vaporização para ácidos puros em função da temperatura. Para misturas líquidas de composição constante também foi gerado o comportamento de volatilidades relativas em função da pressão pelo procedimento do Apêndice B. A Fig. 5-1 mostra o gráfico das pressões de vapor versus temperatura enquanto a Fig. 5-2 apresenta as curvas análogas para entalpias de vaporização geradas a partir das curvas de pressão de vapor conforme mostrado no Apêndice C. A partir da Fig. 5.1 pode-se observar que, dependendo da temperatura, as pressões de vapor dos ácidos podem ser próximas, de modo que sua separação por destilação poderá ser difícil de ser obtida em alguns casos. Todavia, como também pode ser observado na Fig. 5.1, a dispersão dos valores de pressão de vapor é muito maior em baixas temperaturas, sugerindo que tais destilações são favorecidas se realizadas em baixa pressão (i.e. vácuo parcial).

Como visto na Fig. 5.2, o ácido palmítico, com a menor massa molar, é o ácido graxo aqui estudado com menores entalpias molares de vaporização, seguido do ácido esteárico. Os ácidos insaturados de 18 carbonos são os que possuem as maiores entalpias molares de vaporização. As diferenças entre as entalpias de vaporização destes ácidos decaem rapidamente com a temperatura. Estas curvas foram geradas pela Eq. de Clausius-Clapeyron no Apêndice C a partir da dependência da pressão de vapor dos ácidos na temperatura.

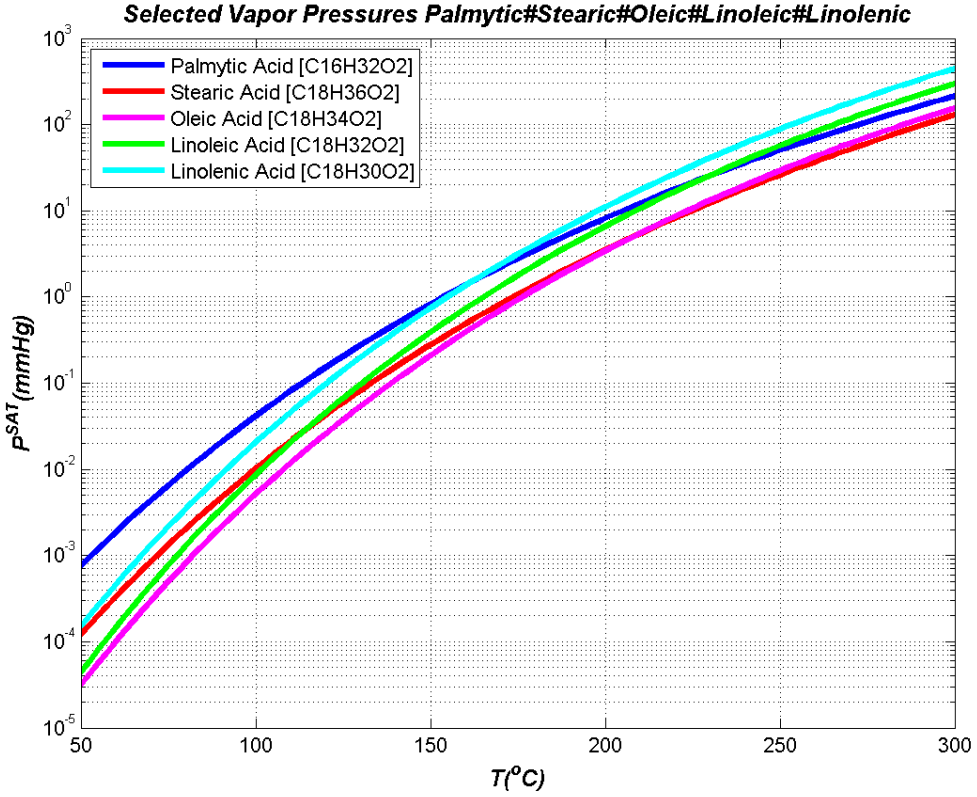


Figura 5-1 – Pressão de vapor (mmHg) de ácidos graxos versus temperatura (°C)

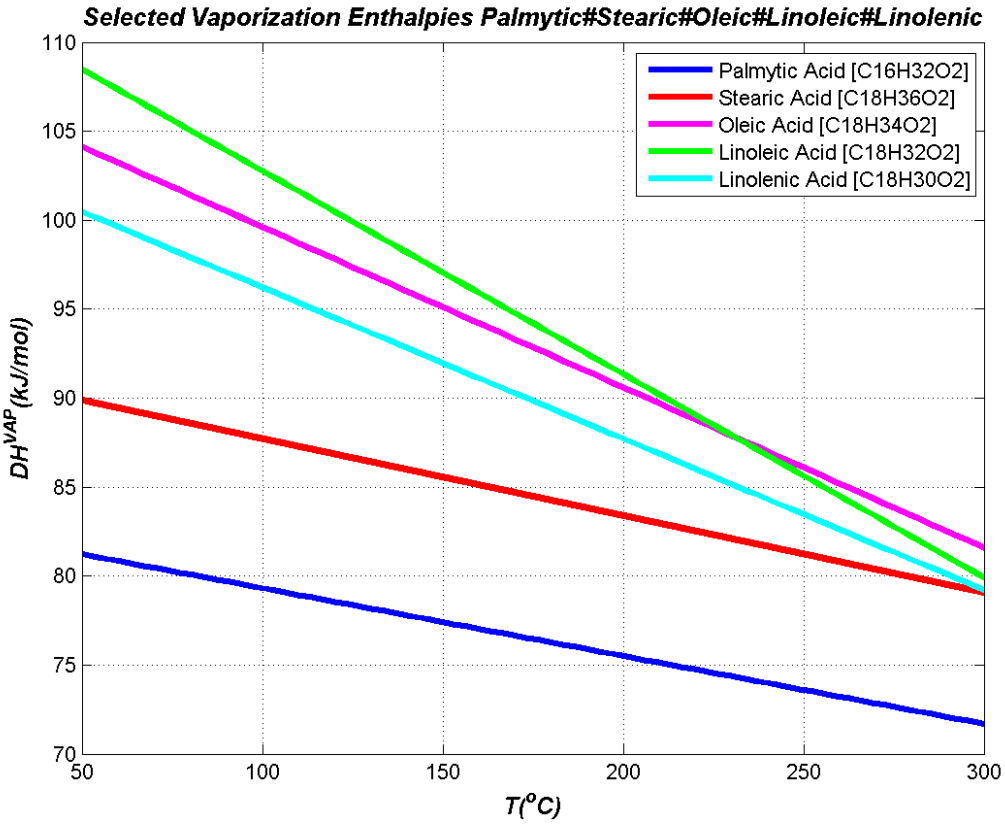


Figura 5-2 – Entalpia molar de vaporização (kJ/mol) versus temperatura (°C)

A Figura 5-3 mostra a variação da volatilidade relativa dos ácidos graxos versus a pressão para o hidrolisado de óleo de soja. Estas curvas foram calculadas pelo procedimento do Apêndice B variando-se a pressão com composição constante de líquido sempre no ponto de bolha. Pode-se observar neste gráfico que, a baixas pressões, a dispersão de volatilidades relativas é razoável, favorecendo separação por destilação conforme apontado na análise da Fig. 5.1. Em pressões mais altas observa-se que a variação de volatilidades relativas tende a se reduzir, podendo as mesmas serem consideradas independentes da pressão.

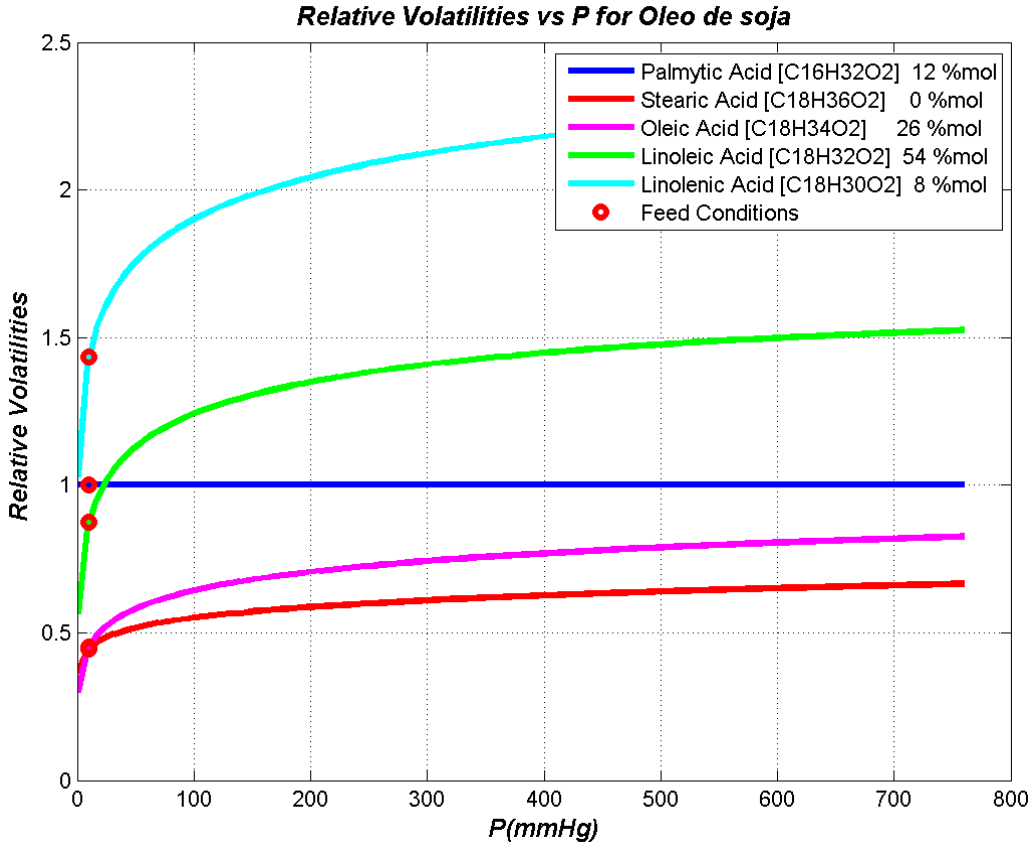


Figura 5-3 – Volatilidades Relativas no Hidrolisado de Óleo de Soja vs pressão (mmHg)

Por meio de FATTY, será demonstrada no restante deste Capítulo a Programação Ótima das três DB-1T (CDBE, CDBR e CBDTI) para os hidrolisados de Óleos de Soja, Palma e Milho com o método descrito nas Secs. 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5. O ponto inicial destas buscas corresponderá à escolha da programação da DB-1T – $\{T_{Ci}\}$ intervalos de tempo (s) da política da DB-1T, $\{D_{Ci}\}$ taxas de retiradas de topo (mol/s) em cada intervalo de tempo, e $\{B_{Ci}\}$ taxas de retirada de fundo (mol/s) em cada intervalo de tempo – em uma "zona de conforto" da operação (por exemplo,

com elevados *RR's*, por exemplo, *RR=9*) apenas para garantir viabilidade inicial da campanha DB-1T. A partir daí o algoritmo de otimização deverá levar a programação da DB-1T para condições de maior lucratividade nas vizinhanças de um Máximo Local na Função objetivo AP.

Em cada otimização de programação de DB-1T conduzida com o método SIMPLEX (Sec. 4.5) será feita simulação dinâmica do desempenho da DB-1T no ponto de programação inicial. Em seguida, a DB-1T terá sua programação alterada por otimização nos parâmetros da política de destilação buscando-se o Lucro Anualizado Máximo localmente. Ao final da busca, também será apresentada simulação dinâmica do desempenho da DB-1T no ponto de programação ótima.

Inicialmente, algumas destilações estacionárias também serão apresentadas para a carga SOYOIL com a finalidade de demonstrar o funcionamento do Modelo Simplificado de Cascata Pseudo-Estacionária de Destilação Multicomponente (MSCDB) do qual dependem tanto os simuladores dinâmicos de DB-1T, quanto os respectivos otimizadores de programação DB-1T.

5.1 DESTILAÇÃO ESTACIONÁRIA DE MISTURAS MULTICOMPONENTES DE ÁCIDOS GRAXOS

No ambiente FATTY demonstra-se o Modelo Simplificado de Cascata Pseudo-Estacionária Multicompoente (MSCDB) com o Exemplo 5.1.1, onde visa-se a recuperar ácido oleico puro de um hidrolisado de óleo de soja (Tab. 5.1), associado a um destilado rico em ácidos ômega: ômega-3 (ácido linolênico) e ômega-6 (ácido linoleico). Usa-se a carga SOYOIL na Tab. 5.1.1. FATTY inicialmente gera propriedades pontos de bolha, volatilidades relativas e fração vaporizada de SOYOIL na pressão de processo de 10mmHg.

Tabela 5.1.1: Exemplo 5.1.1 – Dados da Carga SOYOIL

Ácidos Graxos	%mol	Volatilidades Relativas	Coordenadas & Propriedades	
Ac. Linolênico	10	3.1783	*P=10mmHg*	*T=25^{o}C*
Ac. Linoleico	50	1.9408	*Pto de Bolha= 210.2^{o}C*	*β=-1.1697*
Ac. Palmítico	10	2.2153	*Mol=0.2785 kg/mol*	*F=10 mol/s*
Ac. Oleico	30	1.0	*Preço 1.5US$/kg*	

Propõe-se Equipamento Coluna Convencional na Tabela 4.2.3-1 com especificações na Tab. 5.1.2, valores estes não intensos em termos de separação.

Tabela 5.1.2: Conjunto 1 de Especificações para Destilação da Carga SOYOIL com COLUNA CONVENCIONAL na Tabela 4.2.3-1

Vetor de Especificação	Especificações Coluna	Parâmetros Coluna	Carga SoyOil
$\underline{\eta} = \begin{bmatrix} V_1^* \\ Q_2^* \\ \vdots \\ Q_{N-1}^* \\ R^* \end{bmatrix}$	$V_1^*=0$	$N=20$	$F=10mol/s$
	$Q_2^*=0$ ... $Q_{N-1}^*=0$	$U_1=6.5mol/s$ (Destilado)	β=-1.1697
	$R^*=RR=3$	$U_{20}=3.5mol/s$ (Fundo)	Preço 1.5US$/kg
		$P=10mmHg$	Estágio de Carga = 10

Obtêm-se perfis de composição de líquido ($\underline{X}$), de vapor ($\underline{Y}$), de fatores de ELV ($\underline{K}$), e de vazões internas ($\underline{L}$, $\underline{V}$) nas Figs. 5.1.1 a 5.1.4. Observa-se que houve um corte não *sharp* entre o ácido oleico e os três outros. Na Fig. 5.1.1, o fundo tem 85% oleico com 15% linoleico, enquanto o topo tem 70% linoleico, 0% oleico, 15% linolênico e 15% palmítico. A análise econômica do corte vem na Fig. 5.1.5.

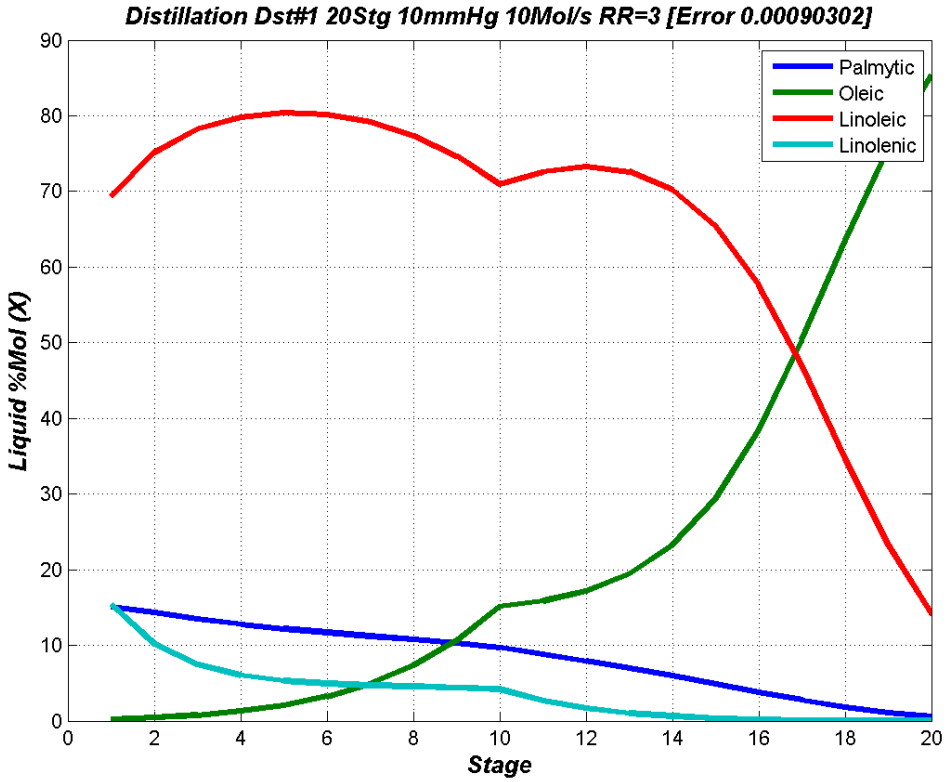


Figura 5.1.1: Perfis de Composição de Fase Líquida [Ex. 5.1.1 com Tab. 5.1.2]

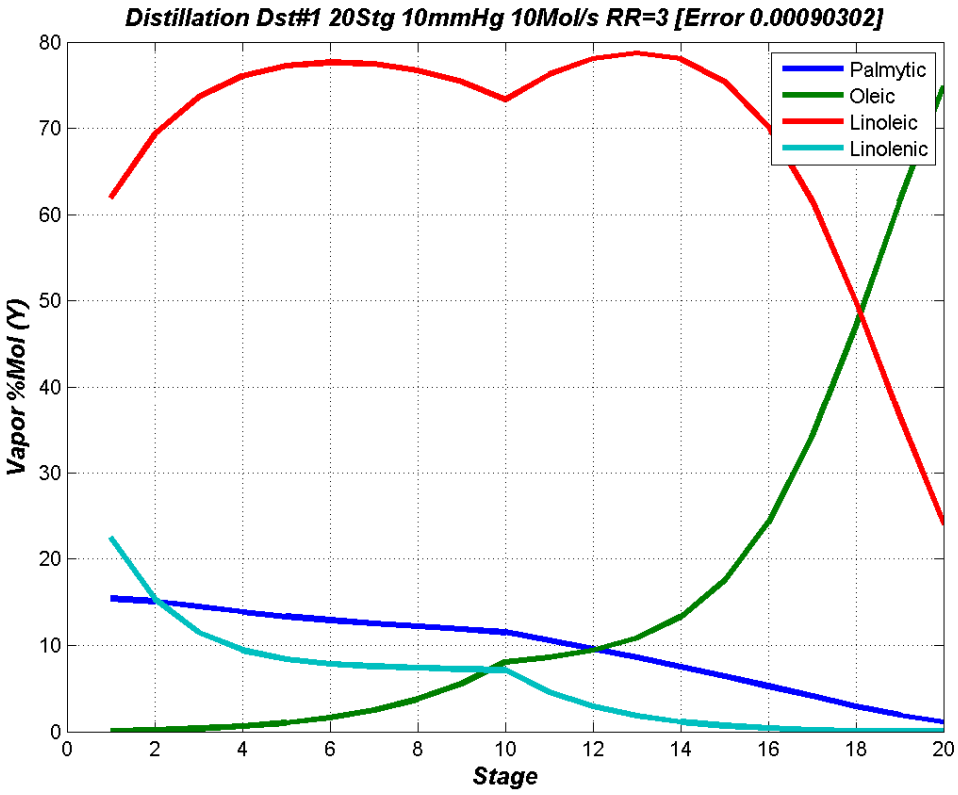


Figura 5.1.2: Perfis de Composição de Fase Vapor [Ex. 5.1.1 com Tab. 5.1.2]

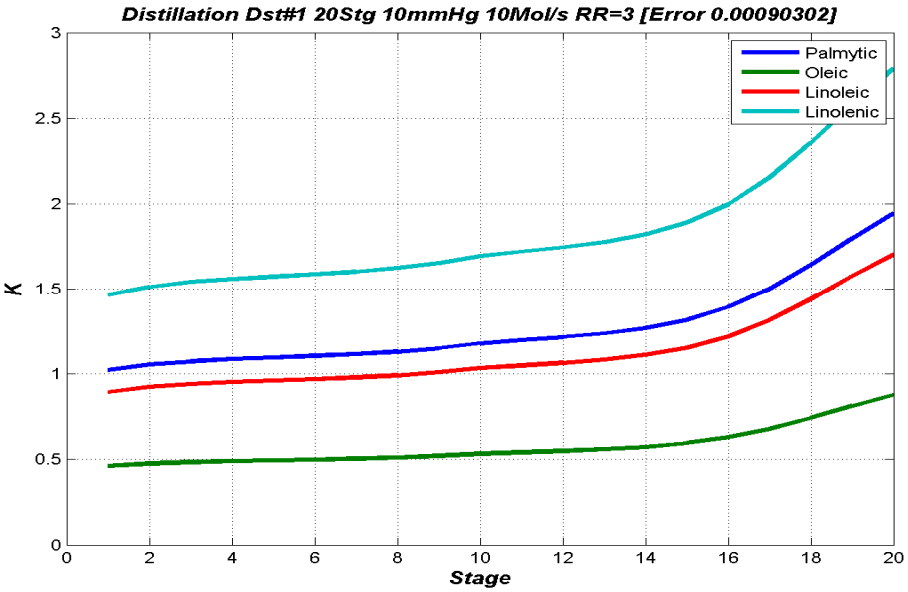


Figura 5.1.3: Perfis de Fatores ELV [Ex. 5.1.1 com Tab. 5.1.2]

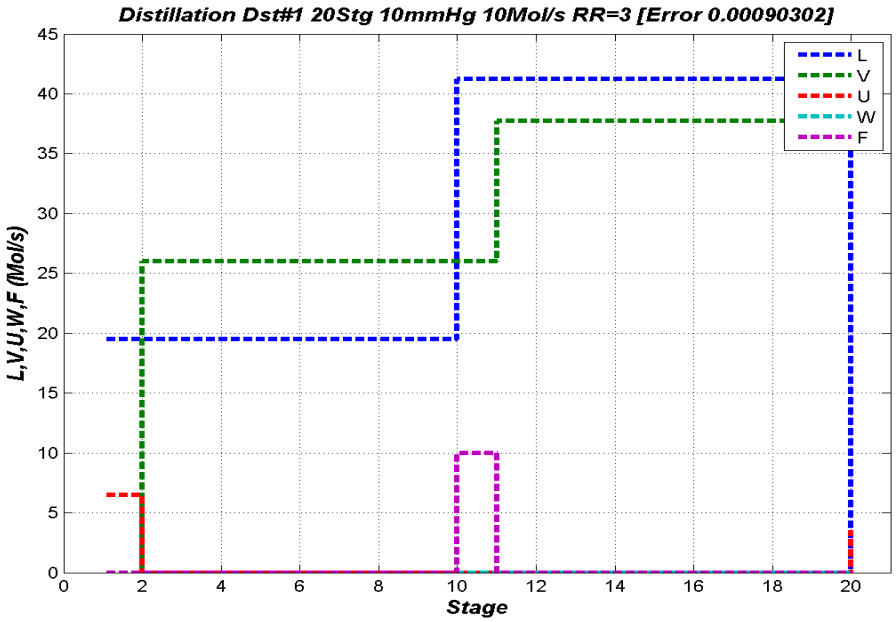


Figura 5.1.4: Perfis de Taxas *L* e *V* da Coluna [Ex. 5.1.1 com Tab. 5.1.2]

```
<<<<<< Monetary Hourly Balance for Dst#1  >>>>>>
<<<<<< Operation Summary 20Stg 10mmHg 10Mol/s RR=3  >>>>>>
<<<<<< Expenditures Rate with Feeds (US$/h) -15036.5969  >>>>>>
<<<<<< Revenues Rate with Products  (US$/h) 19899.1935  >>>>>>
<<<<<< Overall Profit Rate (US$/h) 4862.5966  >>>>>>

Stream      Status      mol/s       kg/h        US$/mol     US$/kg      US$/h
-------------------------------------------------------------------------------
SoyOil      Feed        10          10024.3979  0.41768     1.5         15036.5969
LTopDst#1   Product     6.5         6470.7061   0.53426     1.932       12501.7082
LBotDst#1   Product     3.5         3553.6882   0.5871      2.0816      7397.4853
```

Figura 5.1.5: Análise Econômica da Separação [Ex. 5.1.1 com Tab. 5.1.2]

Evidencia-se que a operação nas condições da Tab. 5.1.2 foi lucrativa (não contando os custos fixos e de energia) de acordo com a Função Preço. Há custo de 15.036,60US$/h com a aquisição de 10mol/s de carga a 1.5US$/kg, sendo gerado:

- Produto de Topo com os ácidos ômega de 6.5mol/s a 1.932US$/kg, remunerando o empreendimento a 12.501,71 US$/h;
- Produto de Fundo de 3.5mol/s a 2.0816US$/kg, com todo o Oleico da Carga com 15% Linoleico, remunerando o empreendimento a 7.397,49 US$/h;
- Portanto, registra-se Lucro Bruto de 4.862,60 US$/h.

Visando a exigir-se mais do modelo MSCDB, a separação será aprimorada mantendo-se o Equipamento como Coluna Convencional na Tabela 4.2.3-1, com valores reportados na Tabela 5.1.3. Tais valores são agora mais exigentes em

termos de precisão de corte, a saber: (i) Número de Estágios 40; e (ii) Taxa de Produto de Topo bem próxima da carga total de ácidos mais leves (U_1=6.95mol/s), e Taxa de Produto de Fundo bem próxima da carga de Oleico (U_{40}=3.05mol/s) de forma a "afinar" o corte.

Tabela 5.1.3: Conjunto 2 de Especificações para Destilação da Carga SOYOIL com COLUNA CONVENCIONAL na Tabela 4.2.3-1

Vetor de Especificação	Especificações Coluna	Parâmetros Coluna	Carga SoyOil
$\underline{\eta} = \begin{bmatrix} V_1^* \\ Q_2^* \\ \vdots \\ Q_{N-1}^* \\ R^* \end{bmatrix}$	V_1*=0	N=40	F=10mol/s
	Q_2*=0 ... Q_{N-1}*=0	U_1=6.95mol/s (Destilado)	β=-1.1697
	R*=RR=3	U_{20}=3.05mol/s (Fundo)	Preço 1.5US$/kg
		P=10mmHg	Estágio de Carga = 20

Obtêm-se os perfis de composição de fase líquida ($\underline{X}$), de fase vapor ($\underline{Y}$), de fatores de ELV ($\underline{K}$), e de vazões internas ($\underline{L}$, $\underline{V}$) mostrados nas Figs. 5.1.6 a 5.1.9. Observa-se que foi gerado um corte preciso (*Sharp*) entre oleico e os três outros. Pela Fig. 5.1.6, o fundo contém 98.3% oleico com apenas 1.7% linoleico, enquanto o topo contém 71% linoleico, nenhum oleico, 14.5% linolênico e 14.5% palmítico. A análise econômica da separação vem na Fig. 5.1.10.

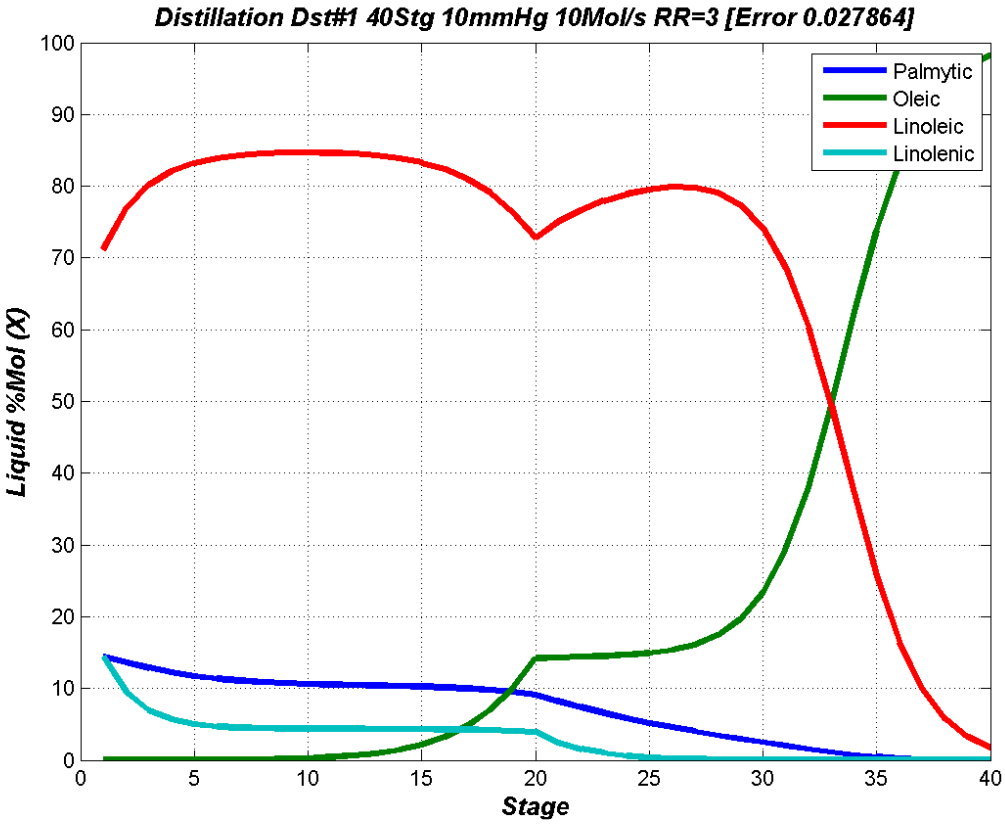


Figura 5.1.6: Perfis de Composição de Fase Líquida [Ex. 5.1.1 com Tab. 5.1.3]

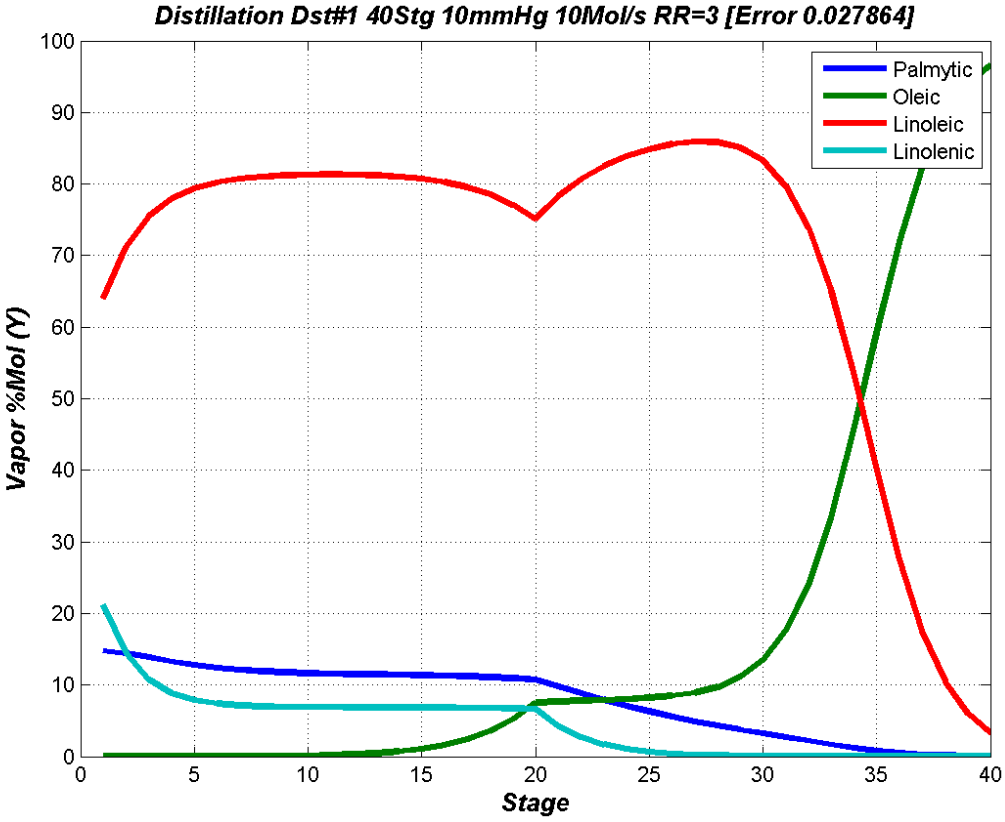


Figura 5.1.7: Perfis de Composição de Fase Vapor [Ex. 5.1.1 com Tab. 5.1.3]

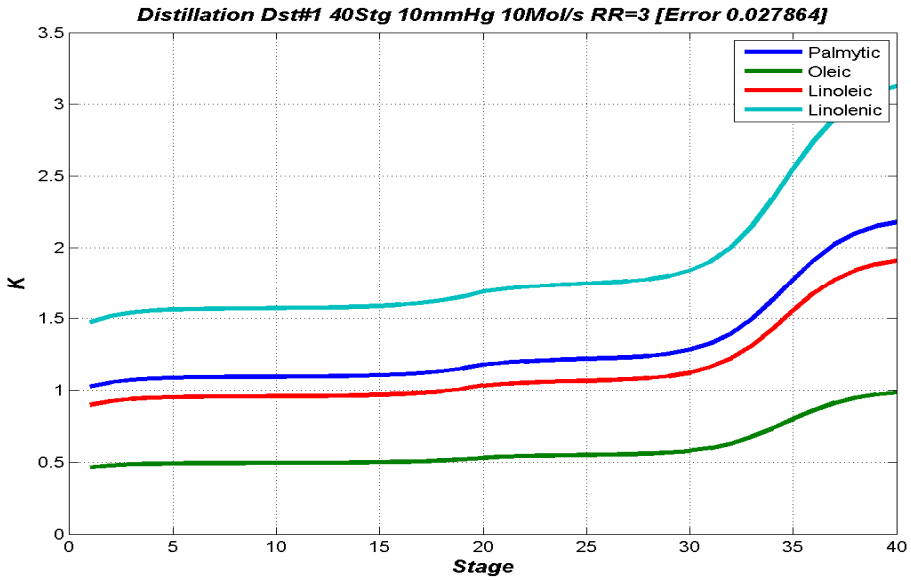


Figura 5.1.8: Perfis de Fatores ELV [Ex. 5.1.1 com Tab. 5.1.3]

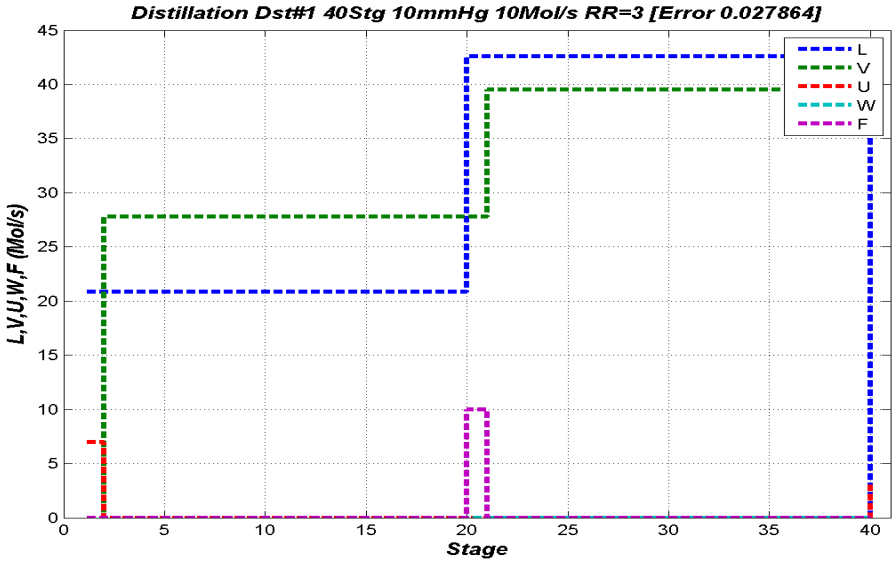


Figura 5.1.9: Perfis de Taxas *L* e *V* da Coluna [Ex. 5.1.1 com Tab. 5.1.3]

```
<<<<<< Monetary Hourly Balance for Dst#1  >>>>>>
<<<<<< Operation Summary 40Stg 10mmHg 10Mol/s RR=3  >>>>>>
<<<<<< Expenditures Rate with Feeds (US$/h) -15036.5969  >>>>>>
<<<<<< Revenues Rate with Products  (US$/h) 21644.233  >>>>>>
<<<<<< Overall Profit Rate (US$/h) 6607.6361  >>>>>>

Stream      Status      mol/s       kg/h        US$/mol     US$/kg      US$/h
-------------------------------------------------------------------------------
SoyOil      Feed        10          10024.3979  0.41768     1.5         15036.5969
LTopDst#1   Product     6.95        6923.2334   0.55517     2.0063      13890.4218
LBotDst#1   Product     3.05        3101.0951   0.70618     2.5003      7753.8112
```

Figura 5.1.10: Análise Econômica da Separação [Ex. 5.1.1 com Tab. 5.1.3]

Evidencia-se que a operação de destilação estacionária nas condições da Tab. 5.1.3 foi muito superior à da Tab. 5.1.2, pois, de fato, conseguiu afinar o corte entre Oleico e os outros três ácidos. Isto é, desta feita tem-se um Produto de Fundo muito bem especificado em termos de Oleico (98.3%) e um Topo sem Oleico algum. Como o teor de Oleico de Fundo ultrapassa o nível de Pureza Mínima de 95% para comercialização (Tab. 4.1.1), este Fundo atinge preço máximo de 2.5US$/kg. A Operação é agora mais de 50% mais lucrativa de acordo com a Função Preço. Há a mesma despesa anterior de 15.036,60US$/h com a aquisição de 10mol/s de carga a 1.5US$/kg, sendo gerado:

- Produto de Topo com praticamente todo o conteúdo ômega 3/6 da carga totalizando 6.95mol/s a 2.0063US$/kg, remunerando o empreendimento a 13.890,42 US$/h;
- Produto de Fundo de 3.05mol/s a 2.5US$/kg, com todo o Oleico da Carga e apenas 1.7% Linoleico, remunerando o empreendimento a 7.753,81 US$/h ;
- Portanto, registra-se Lucro Bruto de 6.607,64 US$/h (mais de 50% superior às condições de lucratividade do processo da Tab. 5.1.2).

5.2 SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA SEPARAÇÃO DOS ÓLEOS DE SOJA, PALMA E MILHO VIA CDBE, CBDR E CDBTI

Otimizaram-se as programações CDBR, CDBE e CDBTI. A seguir seguem os resultados dessas otimizações para cada hidrolisado de óleo vegetal na Tab. 5.1 (exceto SOYOIL). O processo de otimização busca alcançar o menor tempo de batelada para que se consiga vender o máximo possível ao longo de um ano. Nas figuras apresentadas a seguir, é possível observar-se essa busca pelo menor tempo da batelada, mas, ao mesmo tempo, sem comprometer a qualidade e o preço dos cortes gerados.

5.2.1 Separação Do Óleo De Soja

A seguir, comparando-se CDBE, CDBR e CDBTI, observou-se que, para o óleo de soja, a CDBR foi a que apresentou o maior lucro anualizado (*AP*). A CDBR e CDBTI

apresentaram lucros próximos, no entanto a CDBR conseguiu separar os ácidos linolênico e linoleico, que são os mais caros e mais voláteis gastando menos.

- Separação do Óleo de Soja via CDBE

A Fig. 5.2.1-1 mostra que *AP* obtido após a otimização subiu de 2,5x10^6 U$/ano para 3,9x10^6 U$/ano. Já a Fig. 5.2.1-2 mostra redução do tempo da batelada de aproximadamente 42horas para 22 horas. A Fig. 5.2.1-3 mostra o aumento nas retiradas do fundo importantes para *AP*, como por exemplo, a retirada B_{C3}.

As Figs. 5.2.1-4 a 5.2.1-10 apresentam simulações da CDBE antes e após a otimização. Observando essas figuras podemos perceber que o primeiro produto a ser retirado foi o ácido oleico, em seguida, conseguiu-se separar o ácido linoleico. O ácido linolênico permaneceu no tanque principal por ser o componente mais volátil. A Fig. 5.2.1-11 demonstra o crescimento de *AP* ao longo da batelada. A Tabela 5.2.1-1 mostra a programação CDBE antes e depois da otimização.

Tabela 5.2.1-1 – Programações antes e depois da otimização da CDBE para o óleo de soja

	FOB ($/ano)	Receita ($/ano)	C_{AT} ($/ano)	T_{BAT} (h)	Tc1 (s)	Tc2 (s)	Tc3 (s)	Tc4 (s)	Tc5 (s)	Tc6 (s)	Bc1 (mol/s)	Bc2 (mol/s)	Bc3 (mol/s)	Bc4 (mol/s)	Bc5 (mol/s)	Bc6 (mol/s)
Antes	2.47E+06	8.02E+06	5.56E+06	41.6	33280	25600	51840	21120	11520	6400	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
Depois	3.89E+06	1.39E+07	1.01E+07	22.4	25894	12647	24094	1534	8533	7915	0.48	1.29	1.57	0.82	0.57	0.19

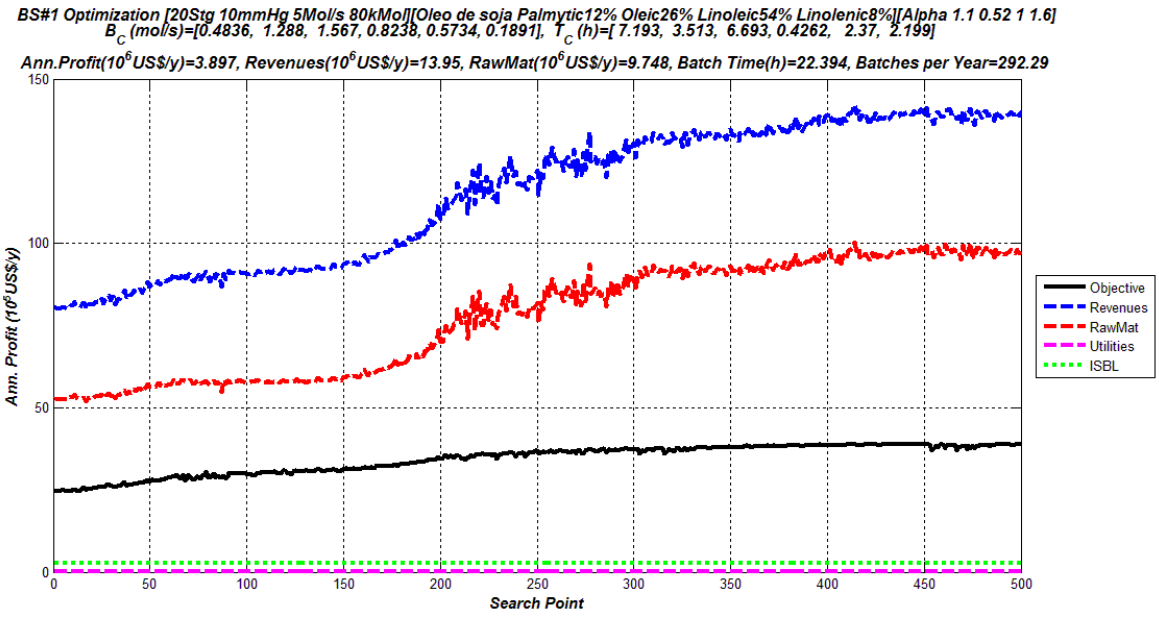


Figura 5.2.1-1 – Curso da otimização *AP* para a separação do óleo de soja via CDBE

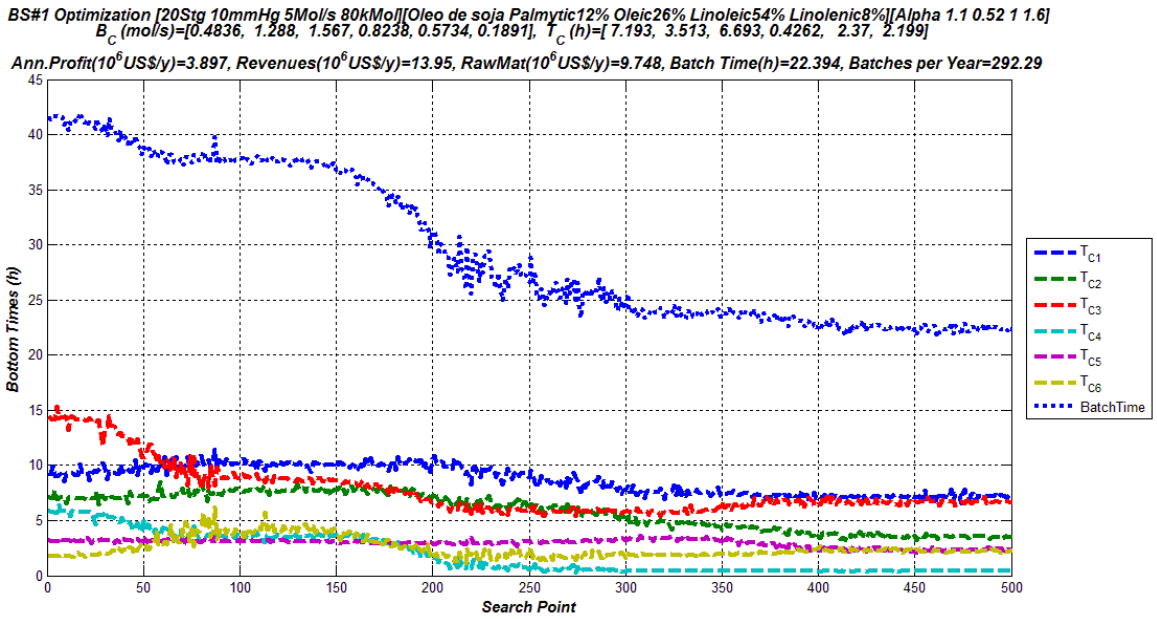


Figura 5.2.1-2 – Curso da otimização de *Tc's* para a separação do óleo de soja via CDBE

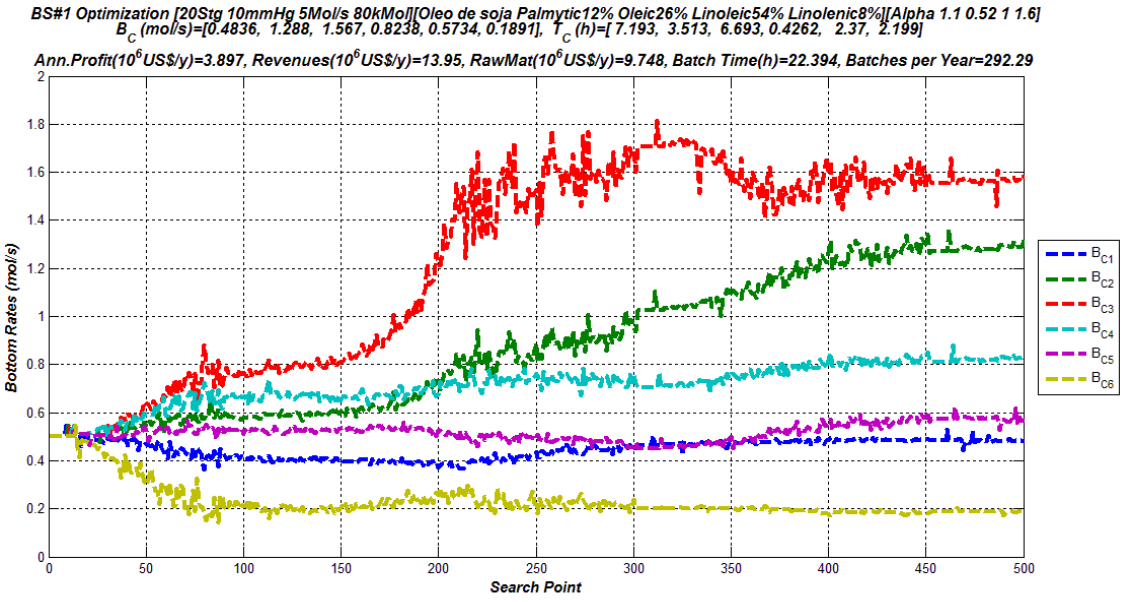
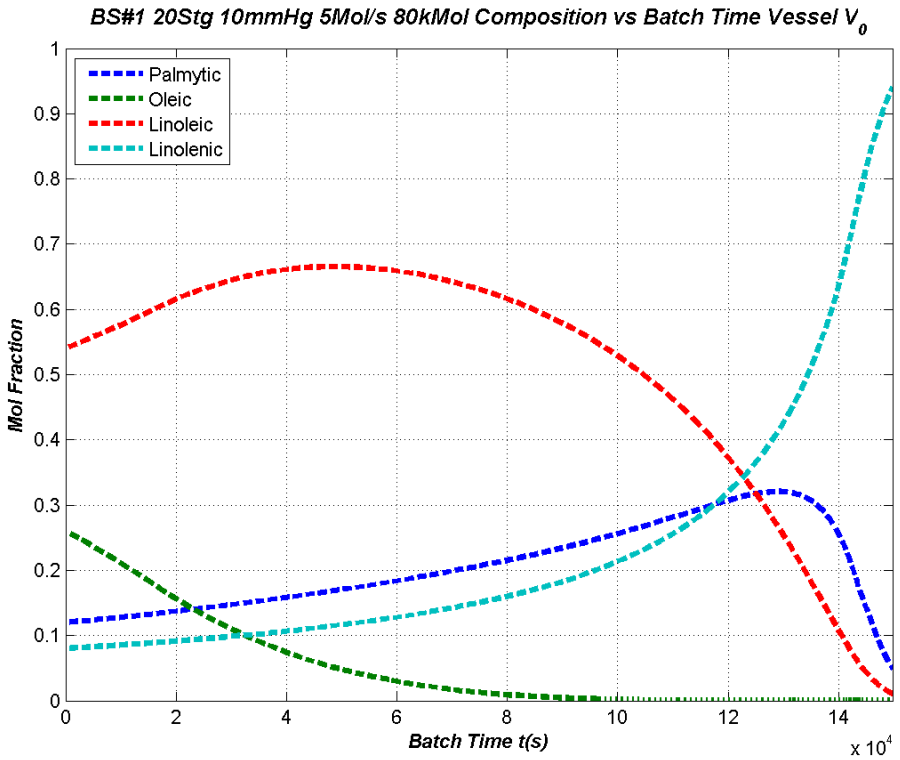
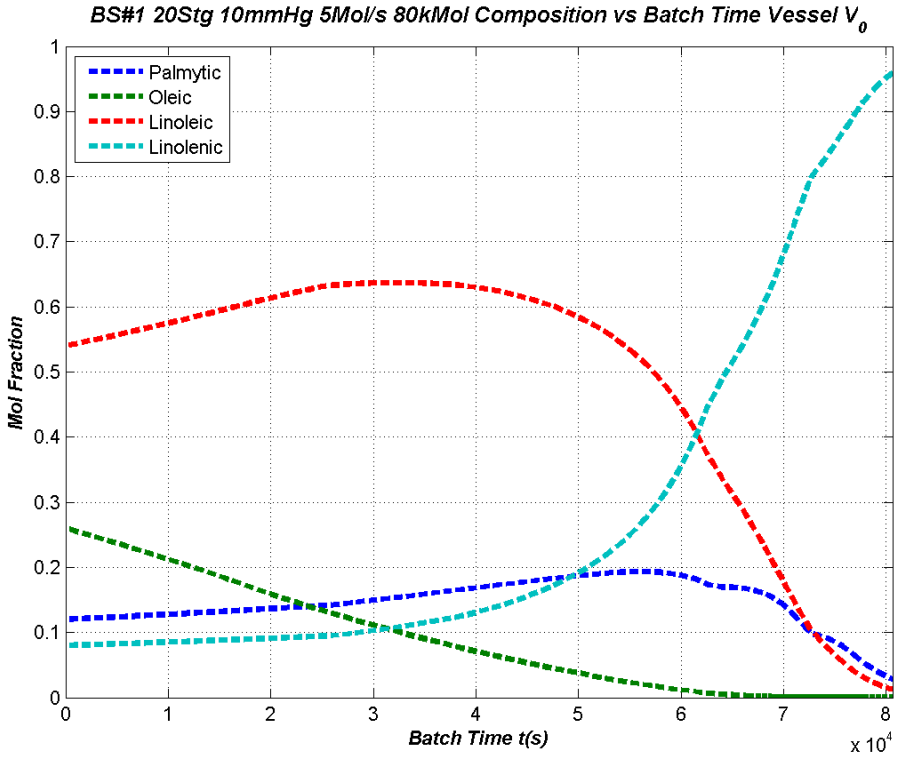


Figura 5.2.1-3 – Curso de otimização de *Bc's* para a separação do óleo de soja via CDBE

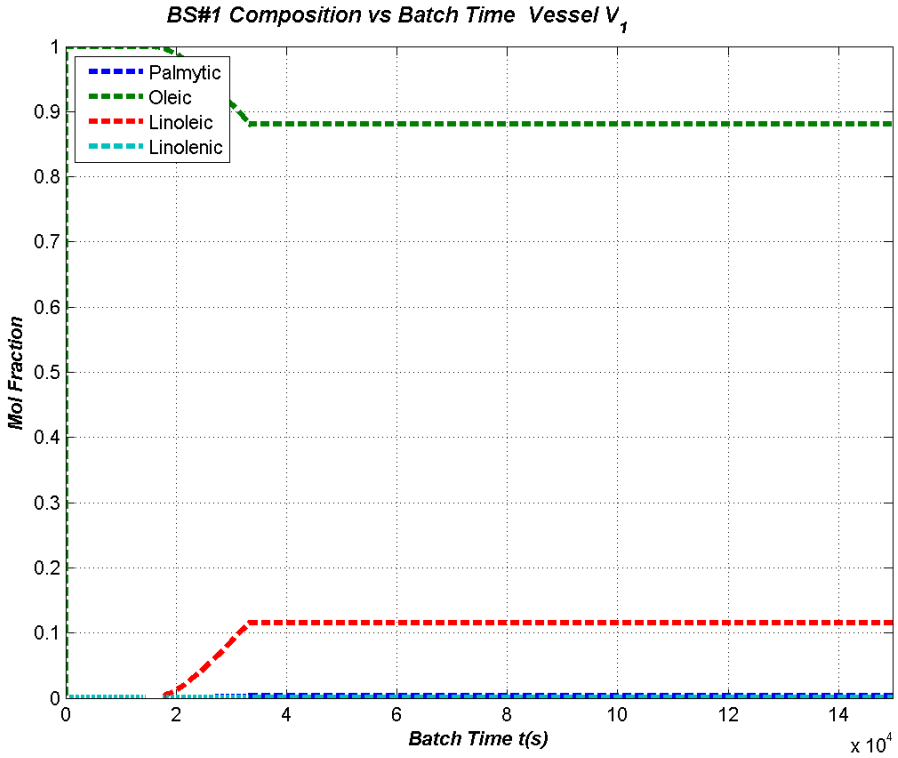


(a)

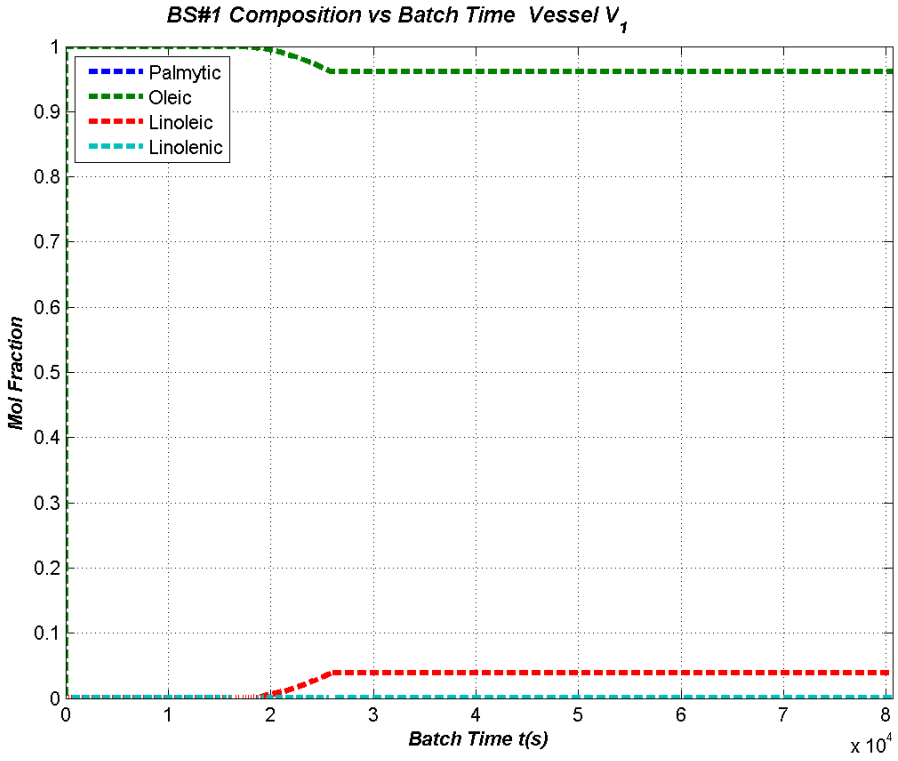


(b)

Figura 5.2.1-4 – Dinâmica do tanque da CDBE para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização

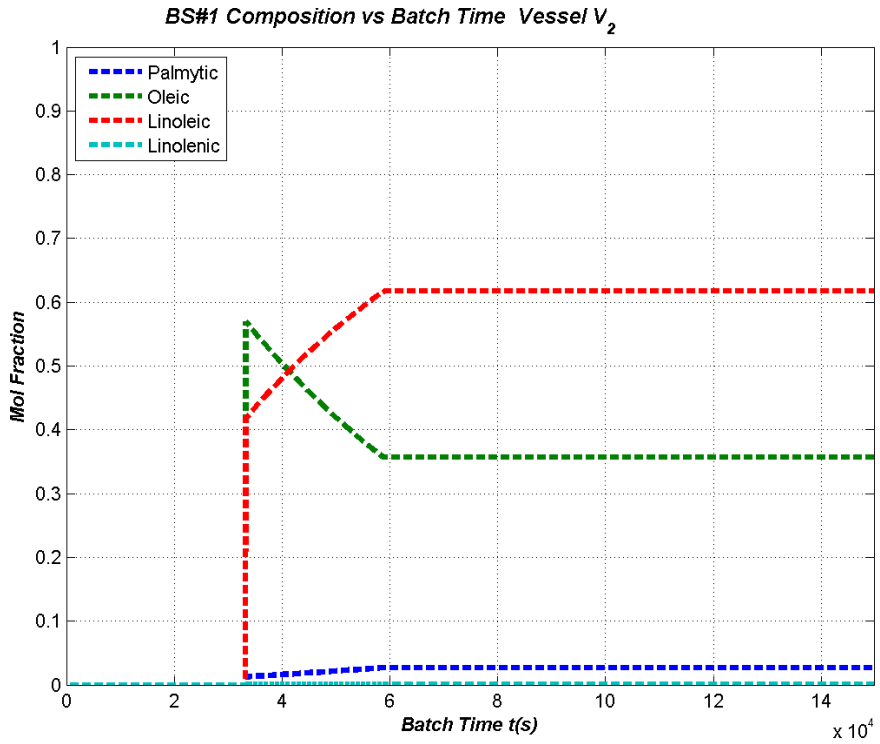


(a)

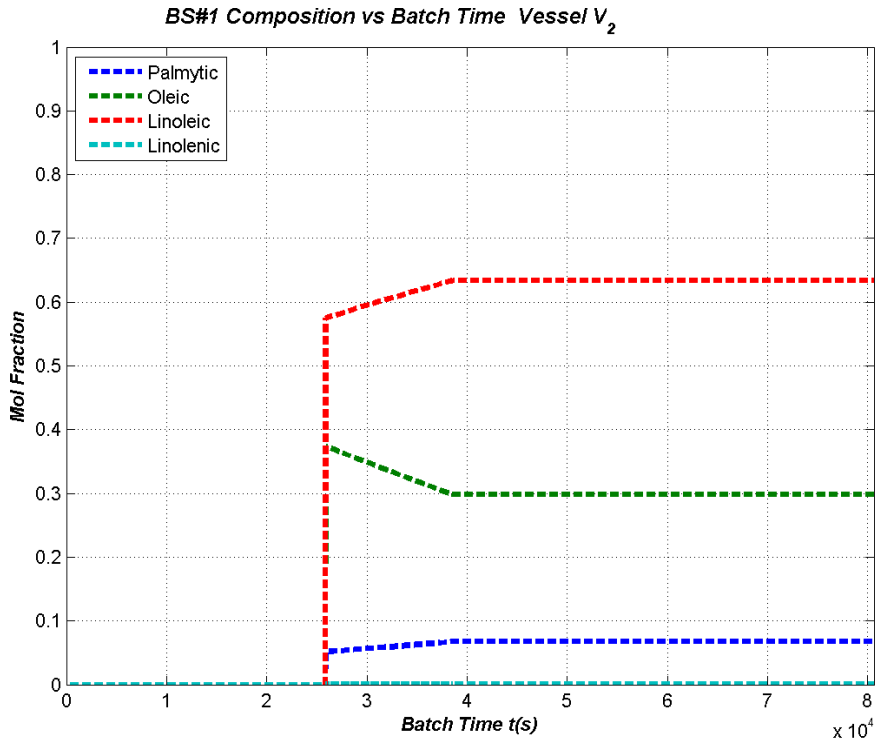


(b)

Figura 5.2.1-5 – Primeira retirada da CDBE para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização

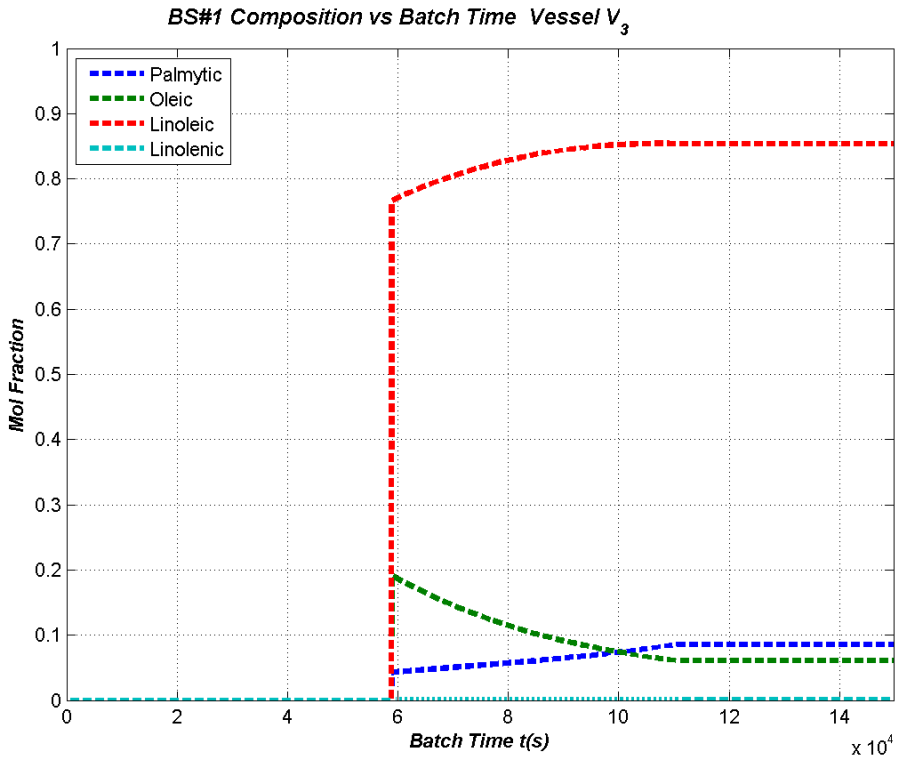


(a)

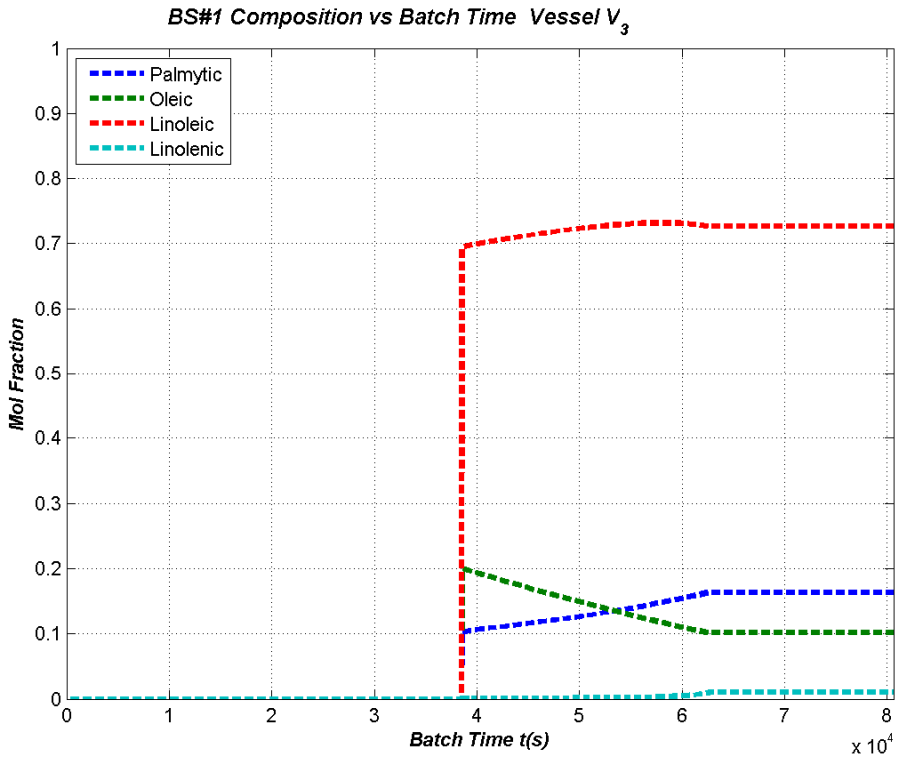


(b)

Figura 5.2.1-6 – Segunda retirada da CDBE para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização

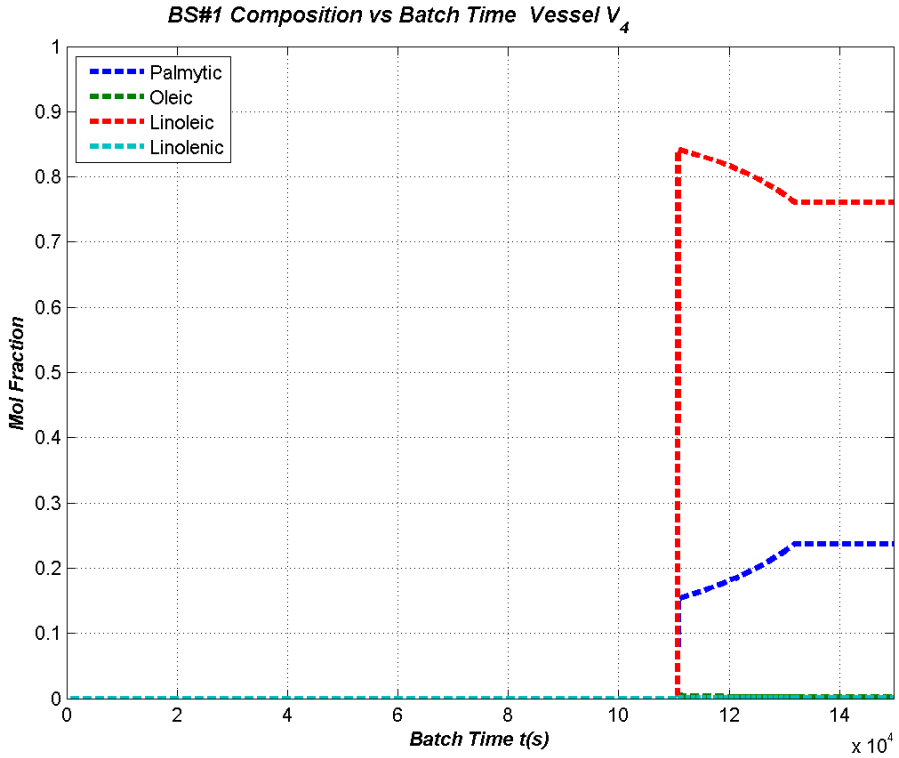


(a)

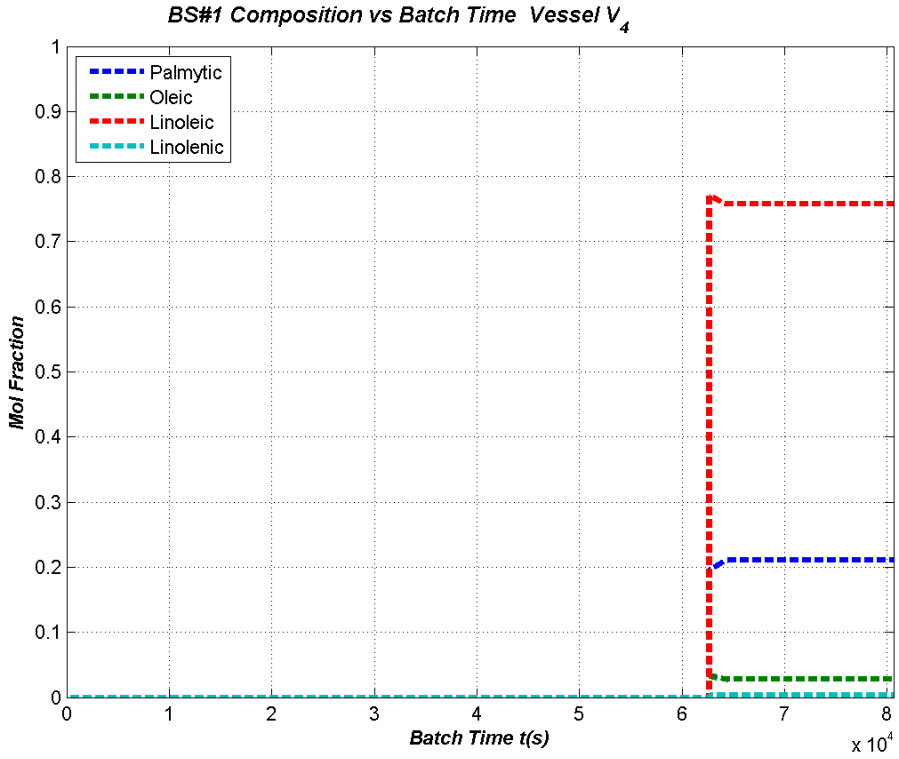


(b)

Figura 5.2.1-7 – Terceira retirada da CDBE para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização

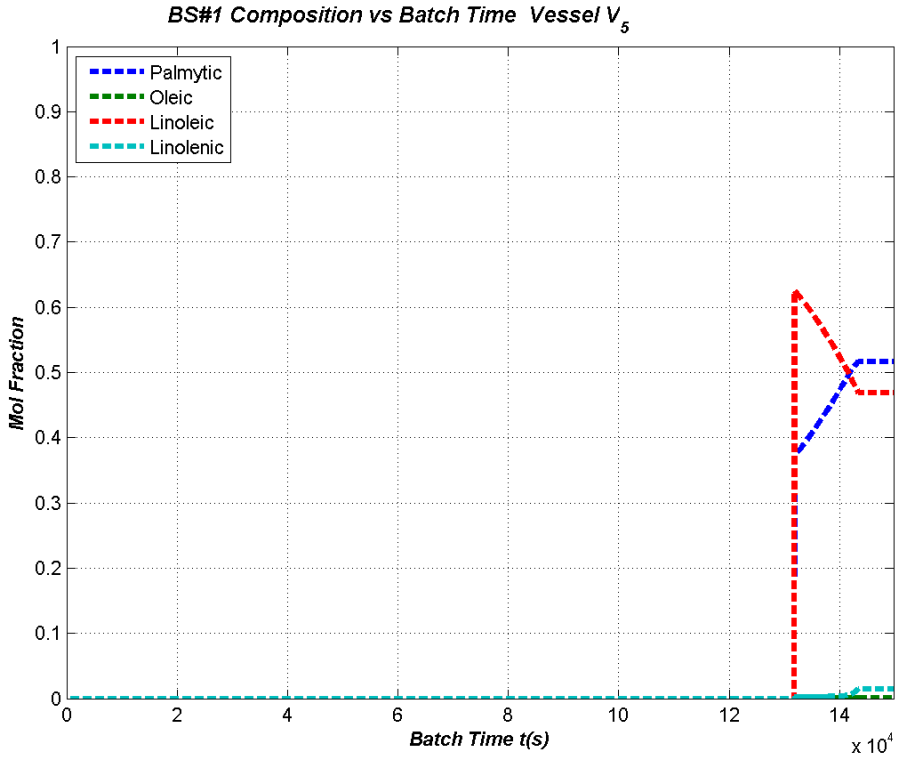


(a)

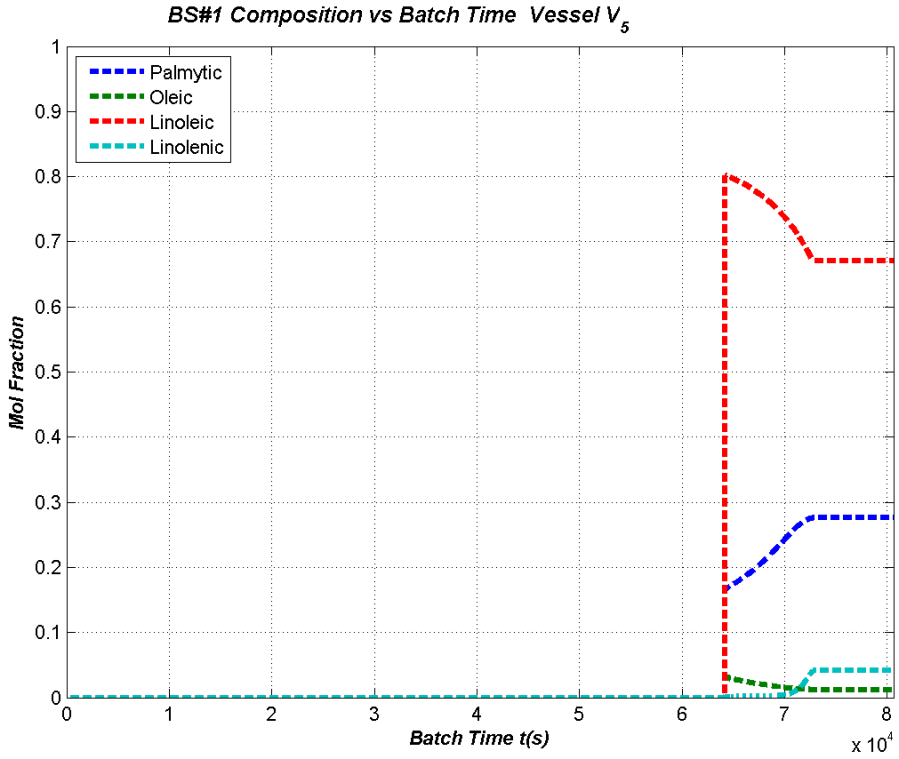


(b)

Figura 5.2.1-8 – Quarta retirada da CDBE para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização

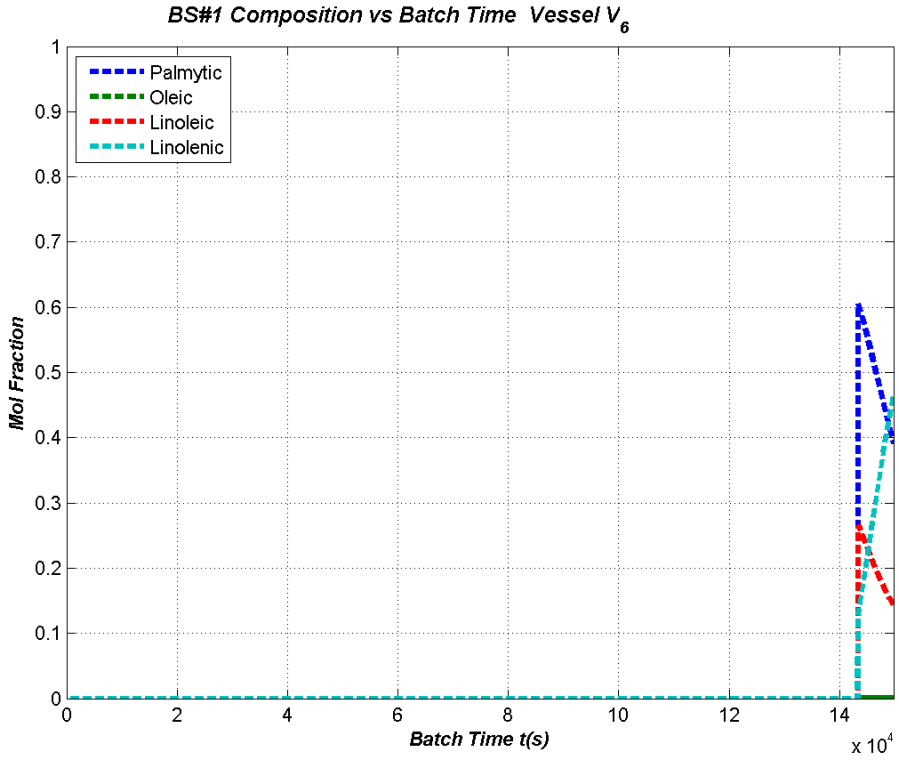


(a)

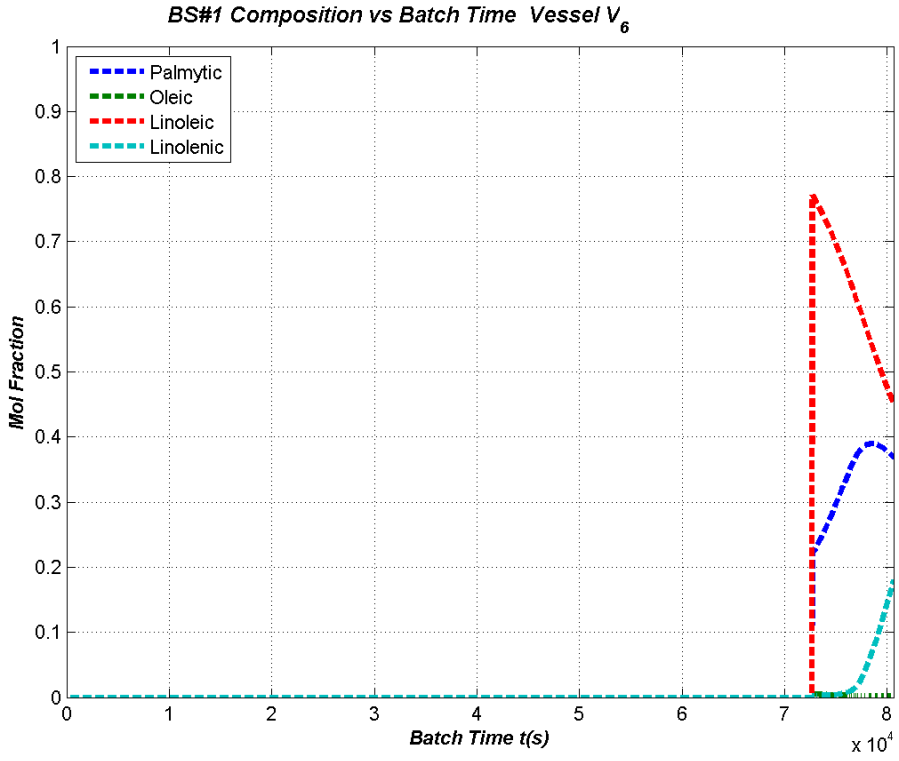


(b)

Figura 5.2.1-9 – Quinta retirada da CDBE para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização

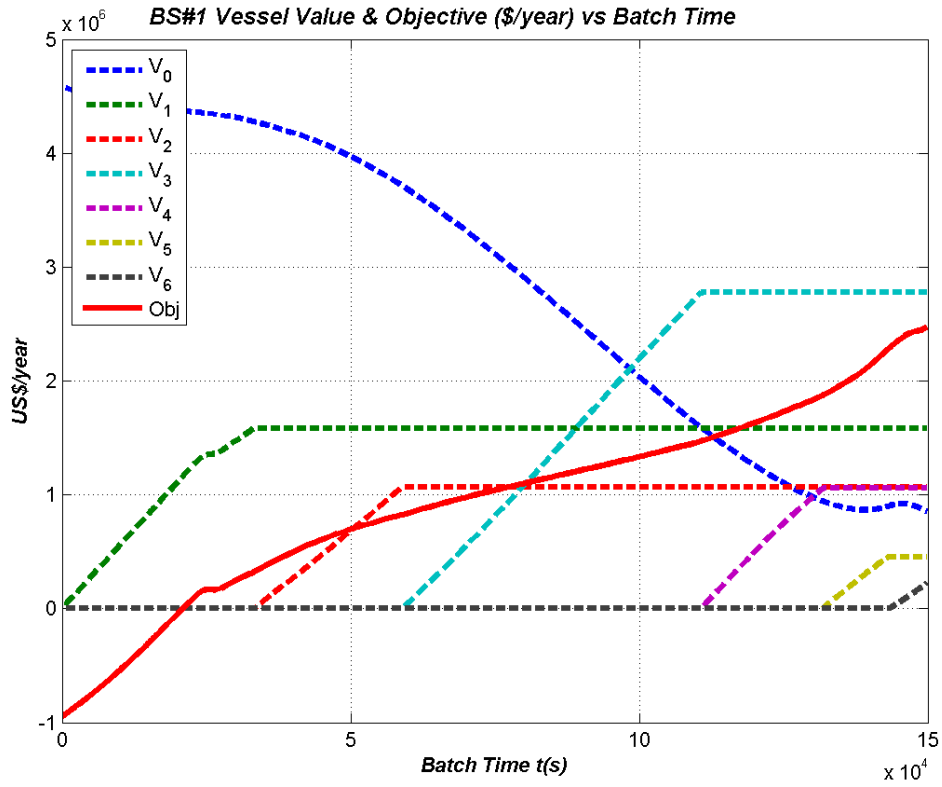


(a)

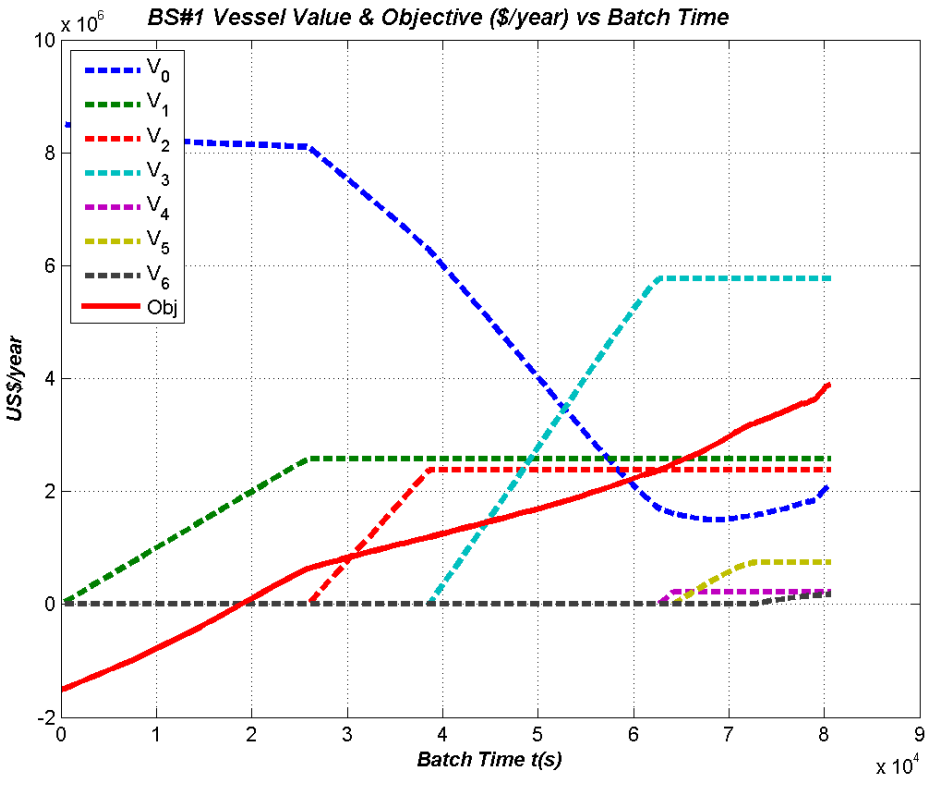


(b)

Figura 5.2.1-10 – Sexta retirada da CDBE para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização



(a)



(b)

Figura 5.2.1-11 – Variação no tempo de *AP* da CDBE para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização

- Separação do Óleo de Soja via CDBR

A Fig. 5.2.1-12 mostra que o *AP* ao final da otimização subiu de 2,4x10^6 U$/ano para 6,6x10^6 U$/ano, já a Fig. 5.2.1-13 mostra a queda do tempo da batelada de aproximadamente 39 horas a 10 horas. E a Figura 5.2.1-14 mostra o aumento nas retiradas de topo.

As Figs. 5.2.1-15 a 5.2.1-21 apresentam simulações da CDBR antes e após a otimização. Observando-se essas figuras pode-se perceber que o primeiro produto a ser retirado foi o ácido linolênico; em seguida, conseguiu-se separar o ácido linoleico, permanecendo o ácido oleico no tanque principal por ser o componente mais pesado. A Fig. 5.2.1-22 apresenta o crescimento de *AP* ao longo da batelada. A Tabela 5.2.1-2 mostra as programações antes e depois da otimização.

Tabela 5.2.1-2 – Programações antes e depois da otimização da CDBR para o óleo de soja

	FOB ($/ano)	Receita ($/ano)	C_{AT} ($/ano)	T_{BAT} (h)	Tc1 (s)	Tc2 (s)	Tc3 (s)	Tc4 (s)	Tc5 (s)	Tc6 (s)	Dc1 (mol/s)	Dc2 (mol/s)	Dc3 (mol/s)	Dc4 (mol/s)	Dc5 (mol/s)	Dc6 (mol/s)
Antes	2.43E+06	8.37E+06	5.95E+06	38.7	11264	7040	12672	23232	57024	28160	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
Depois	6.59E+06	2.87E+07	2.21E+07	10.0	41	1106	1176	16174	10654	6975	0.02	0.73	1.12	1.89	1.41	0.95

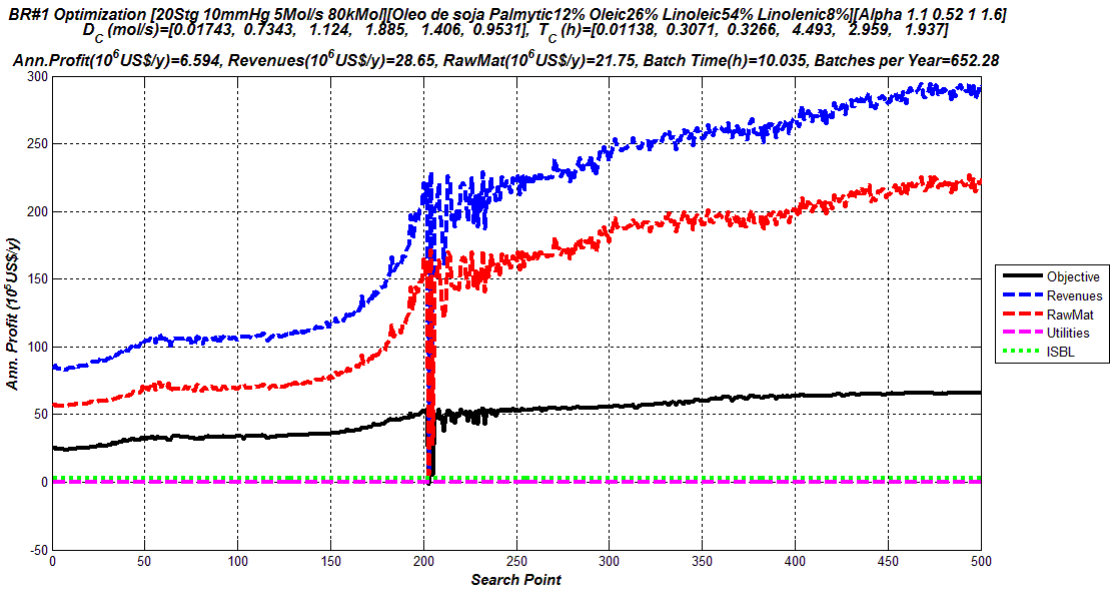


Figura 5.2.1-12 – Curso da otimização de *AP* para a separação do óleo de soja via CDBR

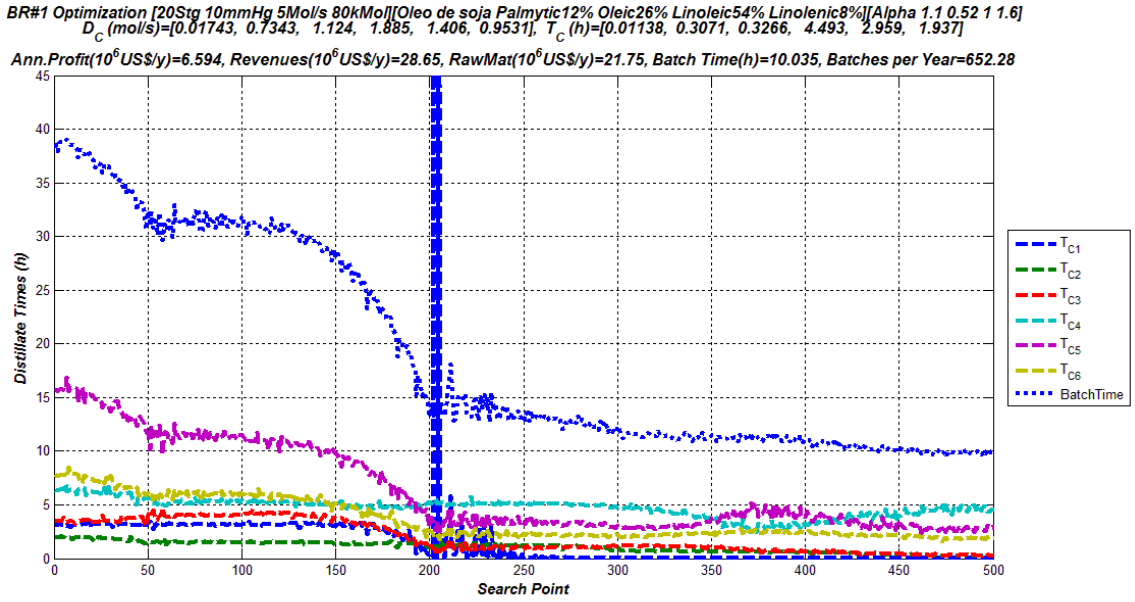


Figura 5.2.1-13 – Curso de Otimização de *Tc's* para a separação do óleo de soja via CDBR

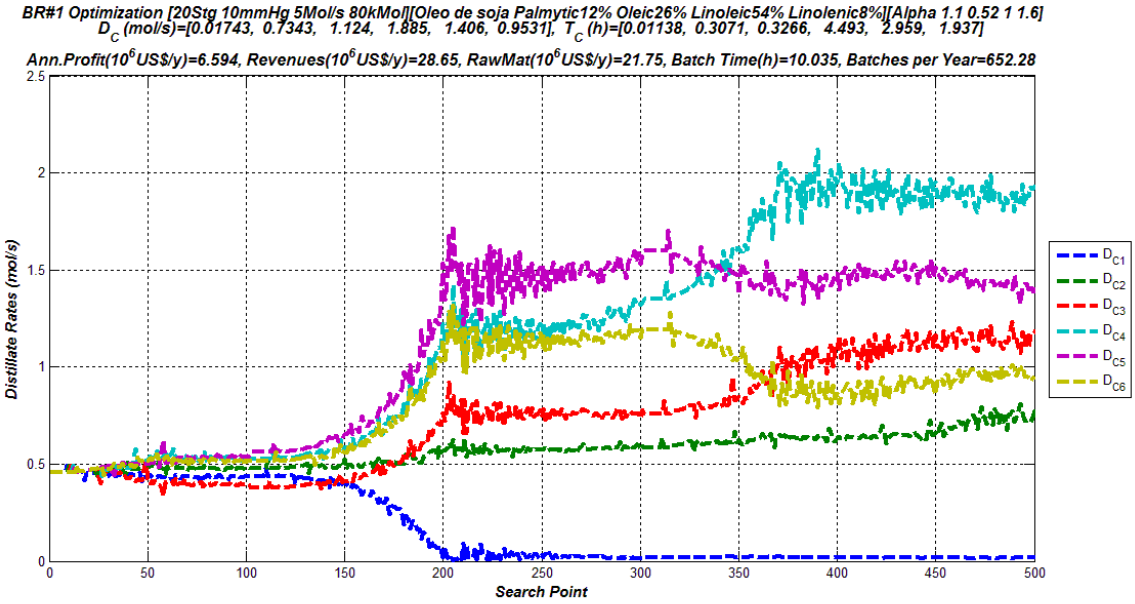
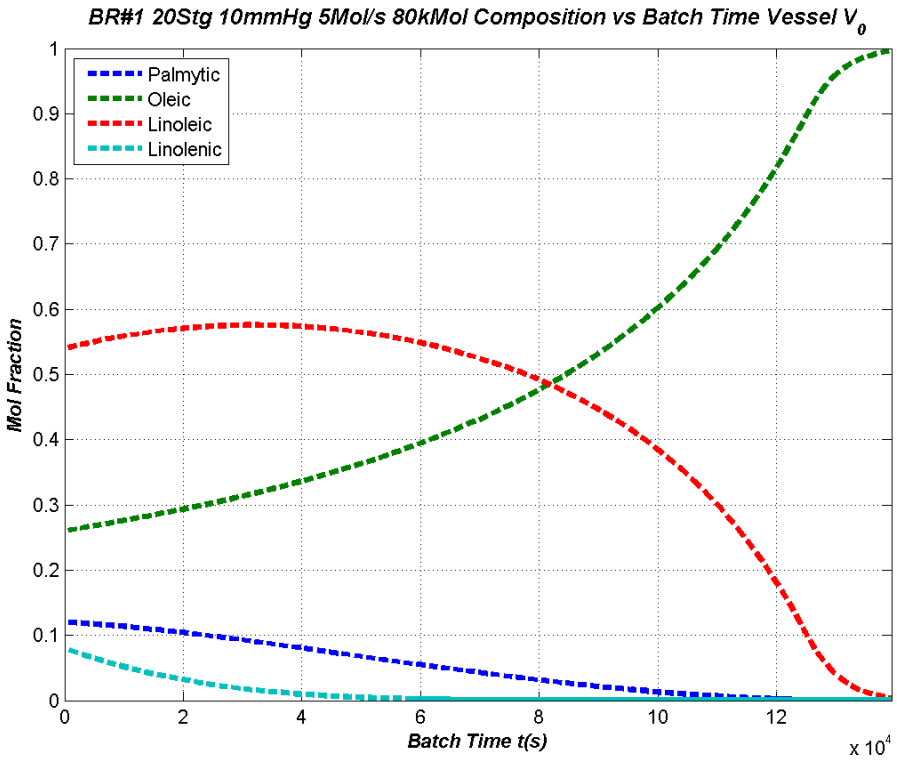
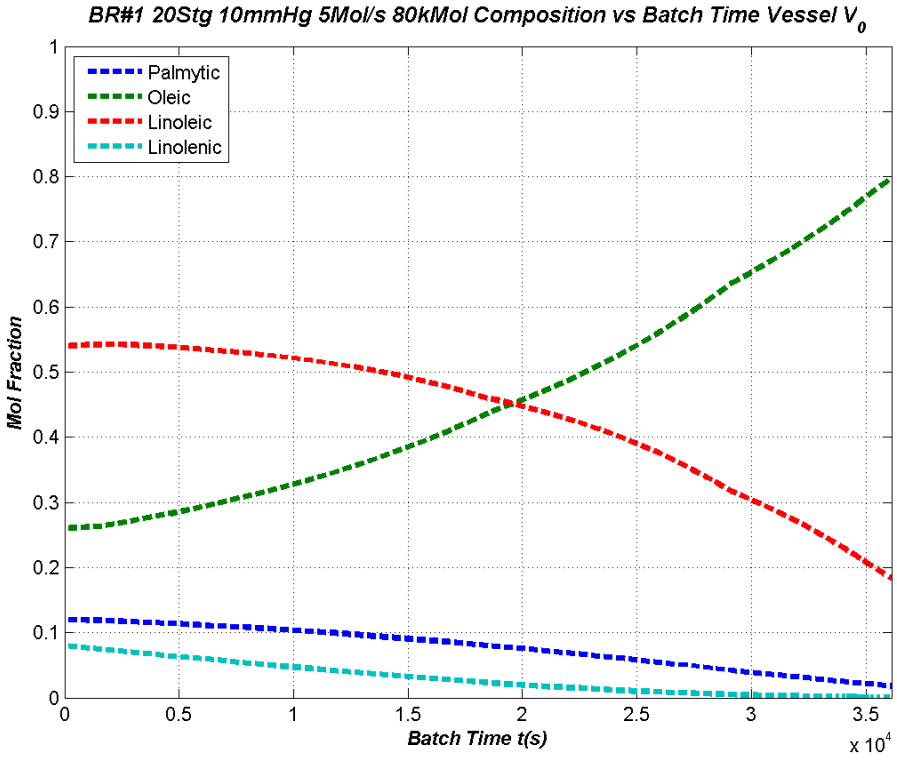


Figura 5.2.1-14 – Curso da otimização de *Dc's* para a separação do óleo de soja via CDBR

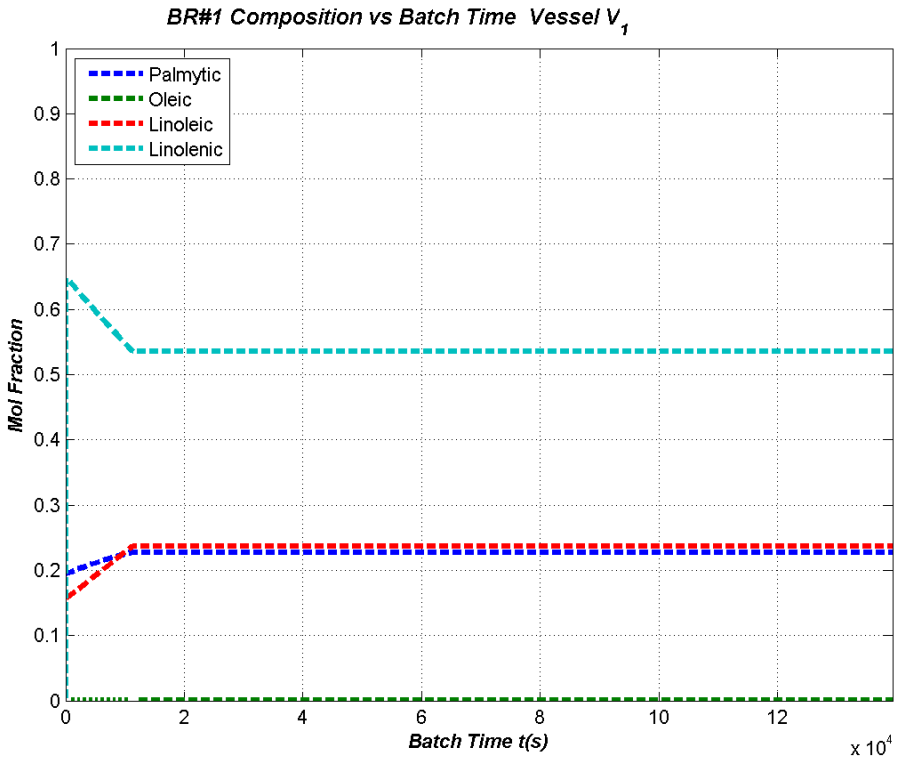


(a)

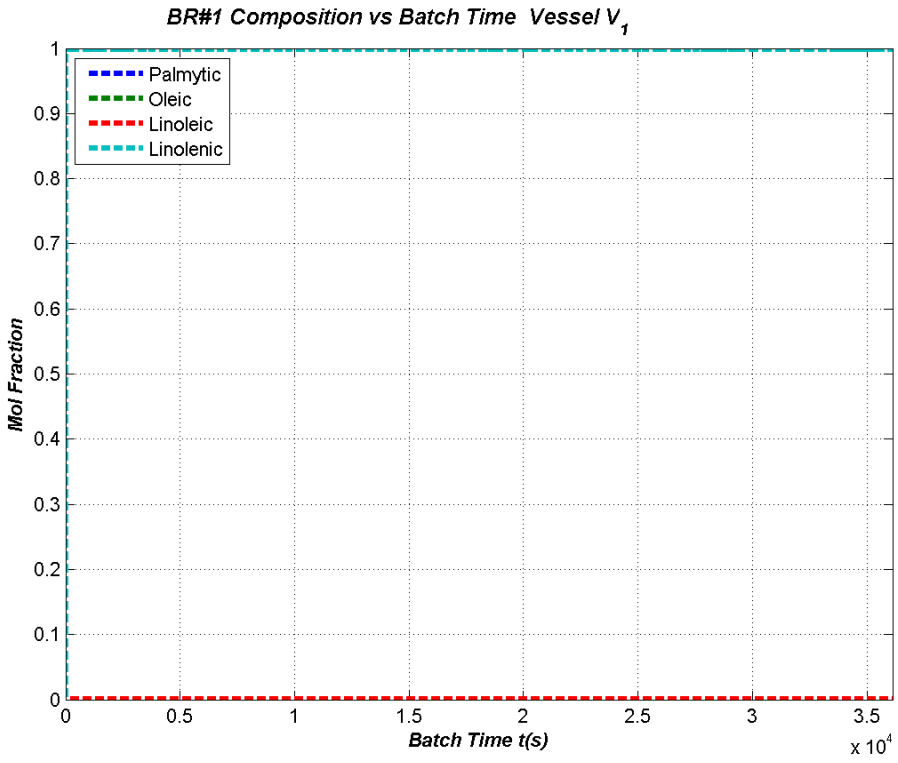


(b)

Figura 5.2.1-15 – Dinâmica do tanque da CDBR para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização

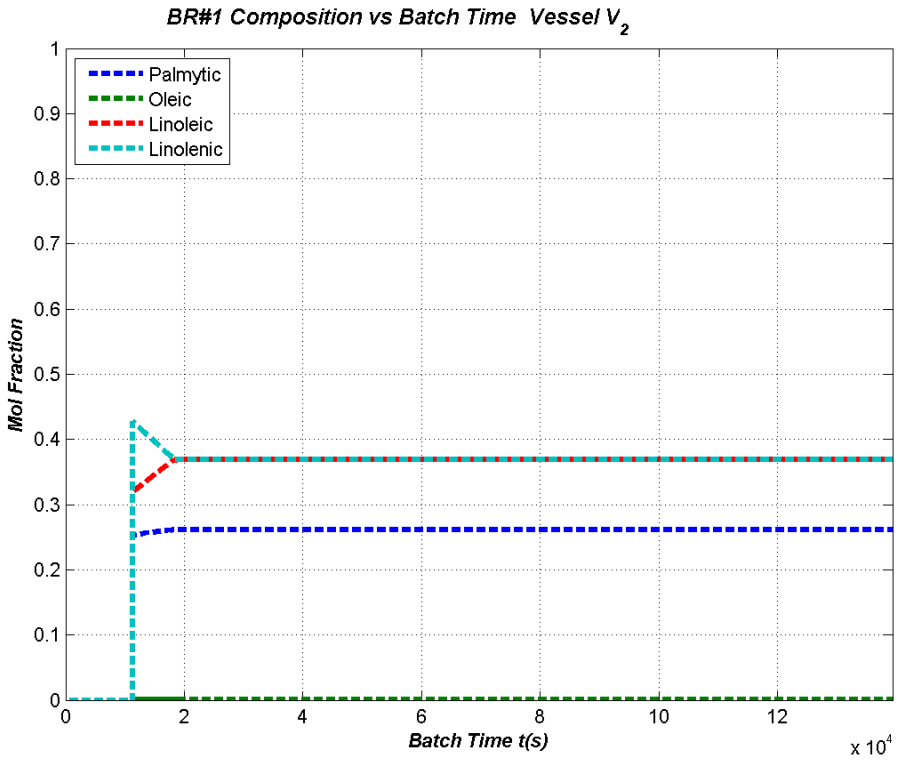


(a)

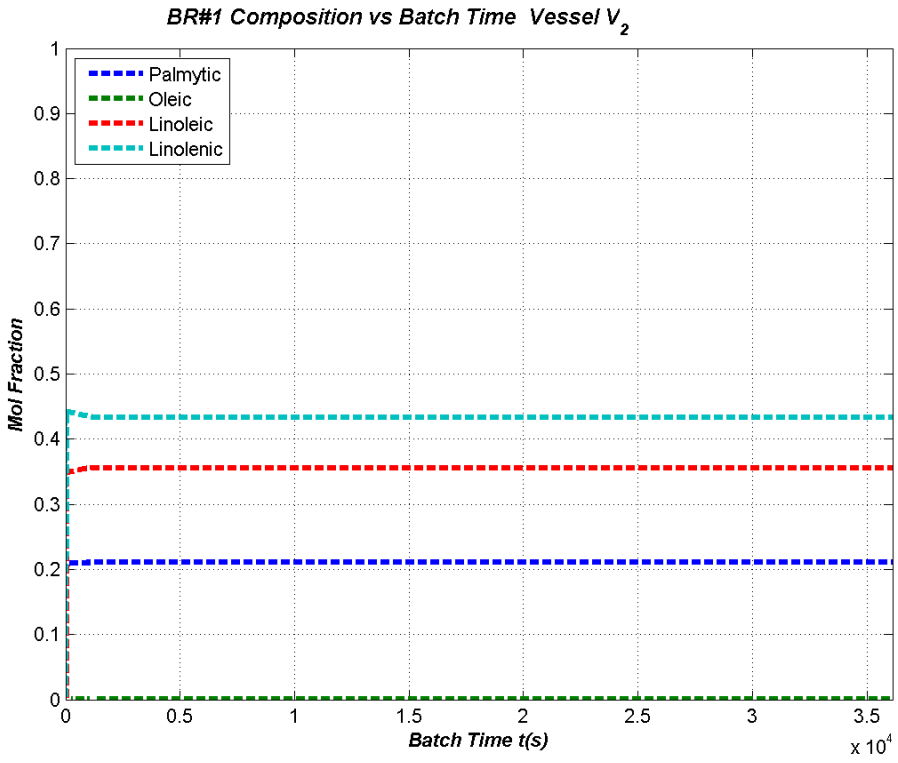


(b)

Figura 5.2.1-16 – Primeira retirada da CDBR para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização

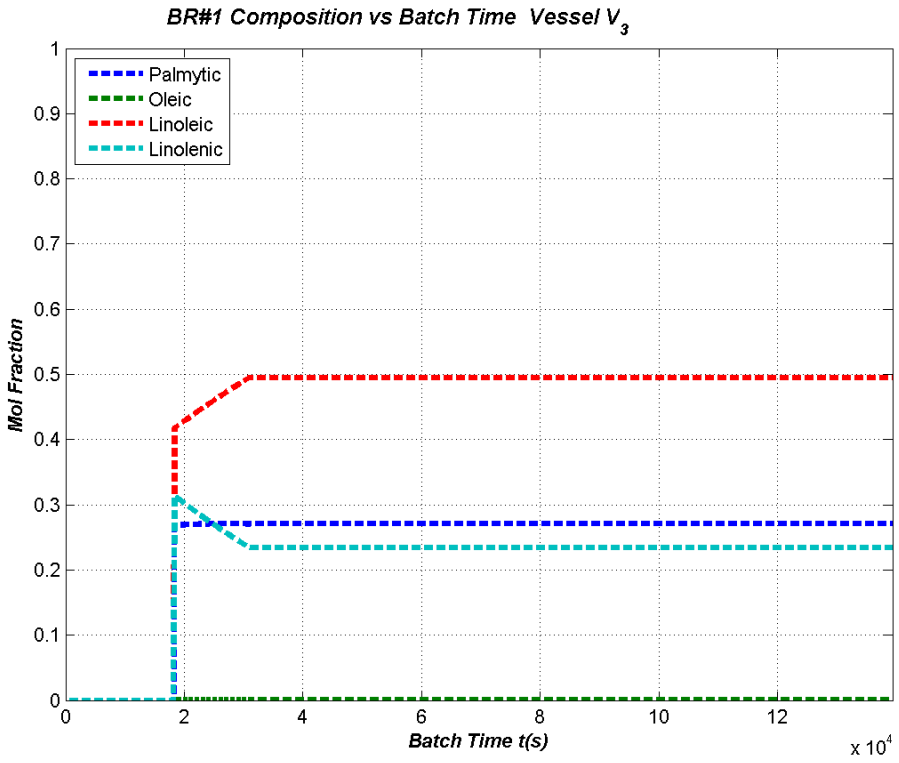


(a)

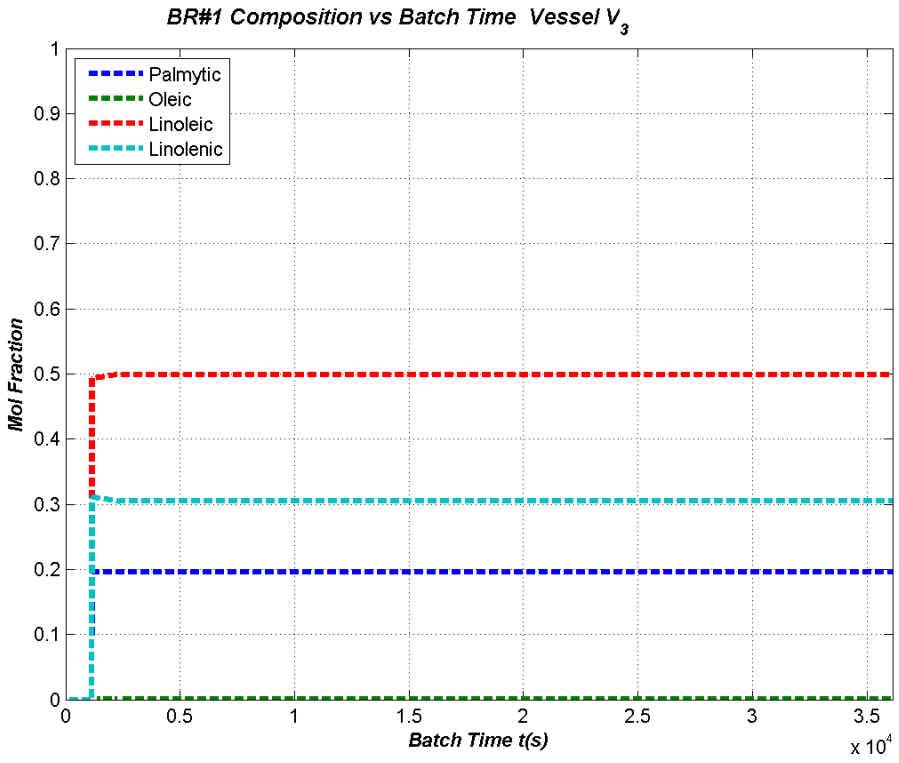


(b)

Figura 5.2.1-17 – Segunda retirada da CDBR para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização

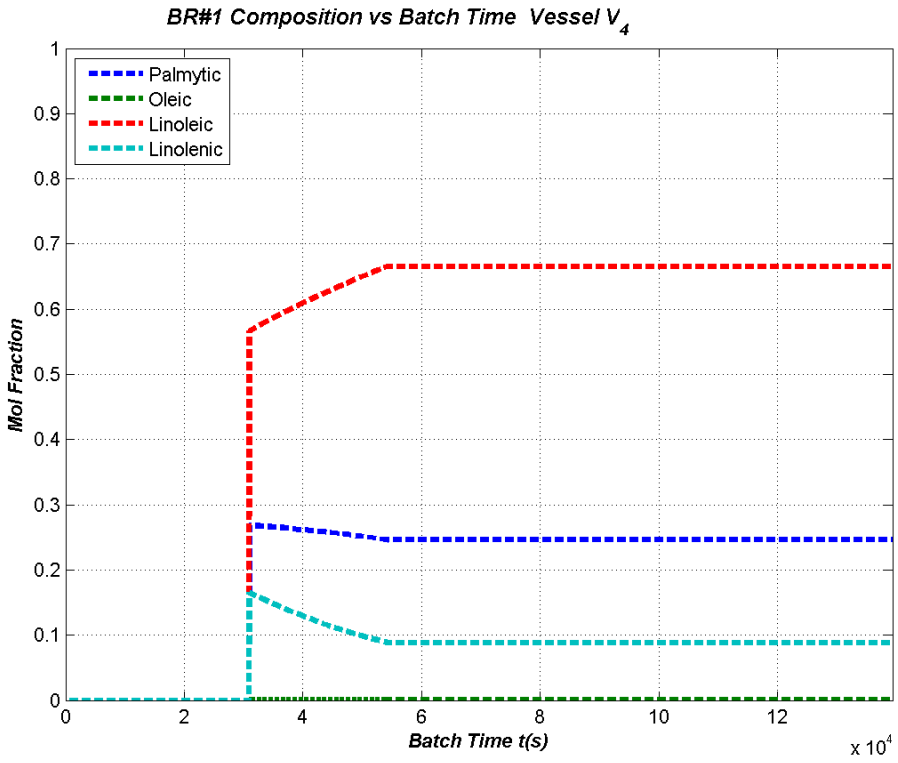


(a)

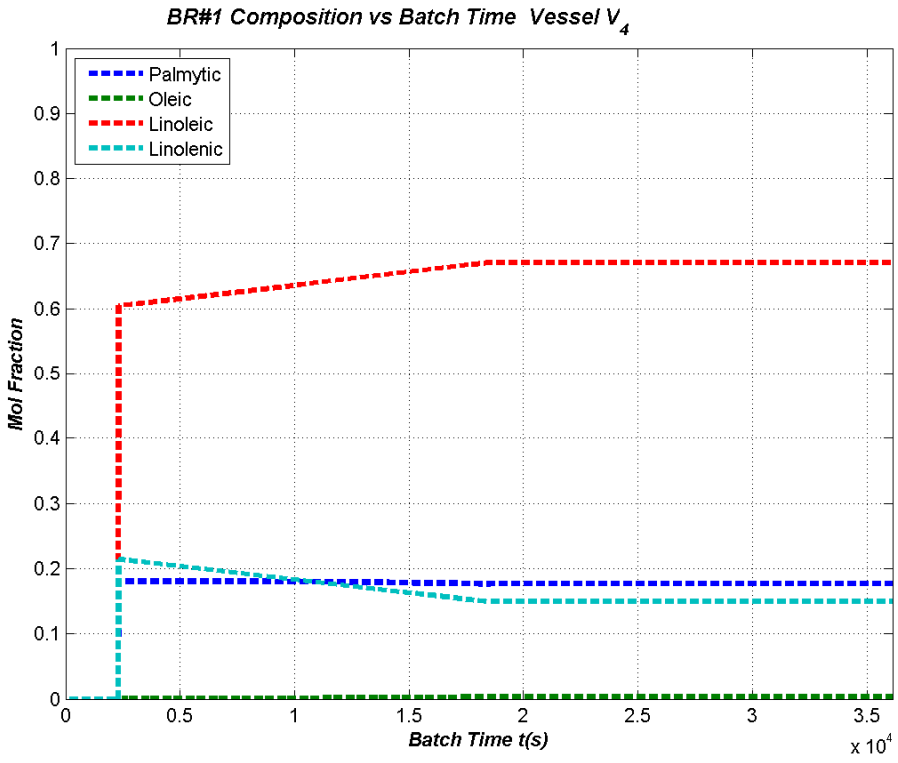


(b)

Figura 5.2.1-18 – Terceira retirada da CDBR para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização

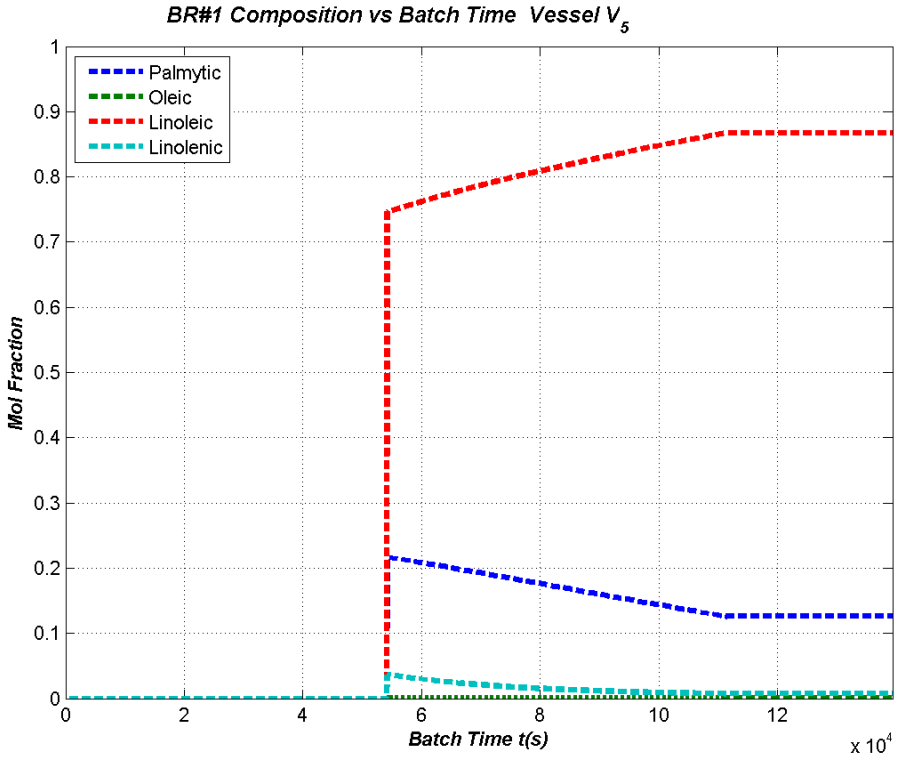


(a)

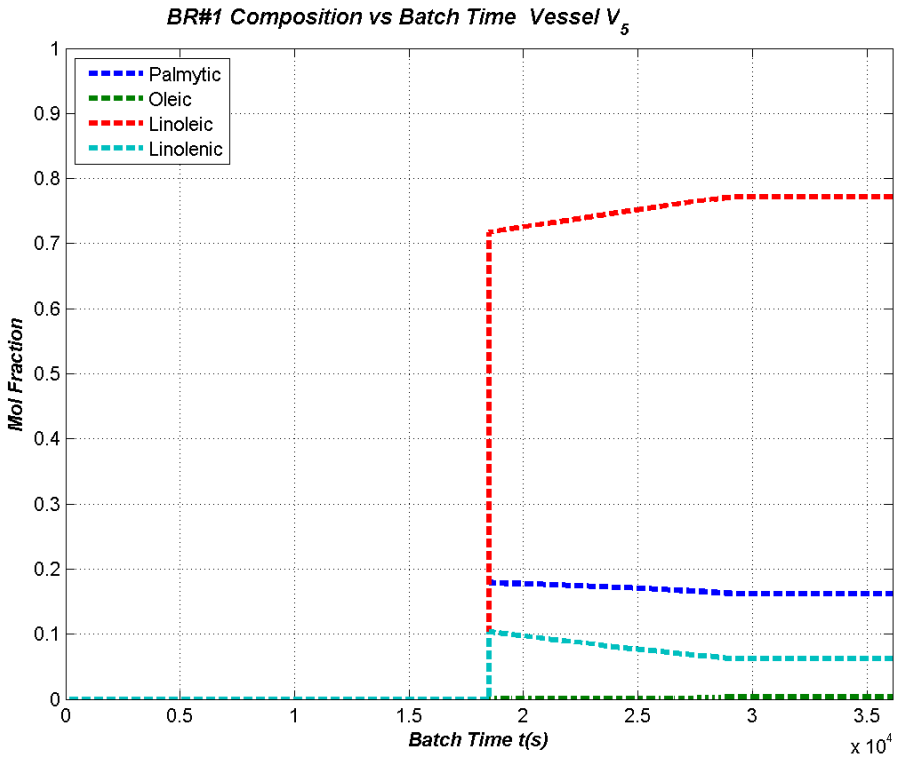


(b)

Figura 5.2.1-19 – Quarta retirada da CDBR para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização

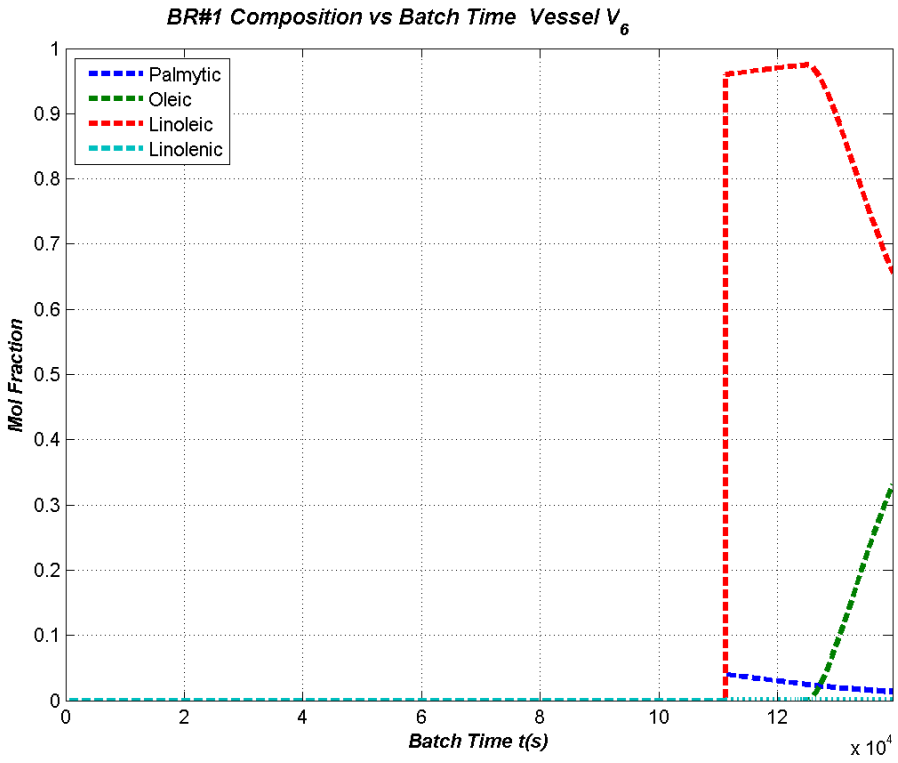


(a)

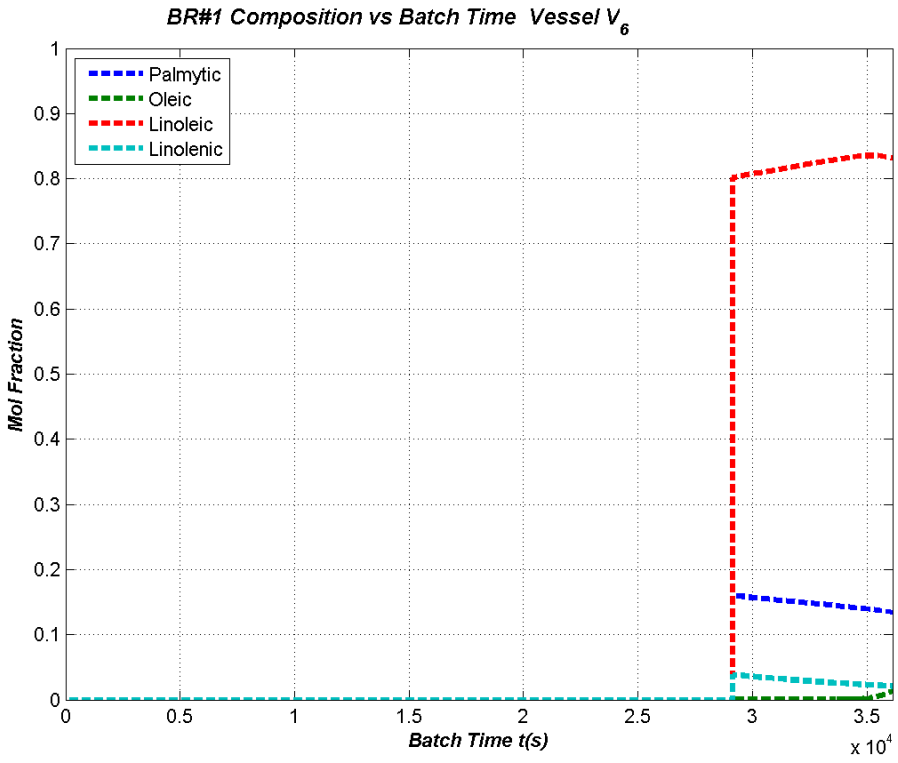


(b)

Figura 5.2.1-20 – Quinta retirada da CDBR para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização

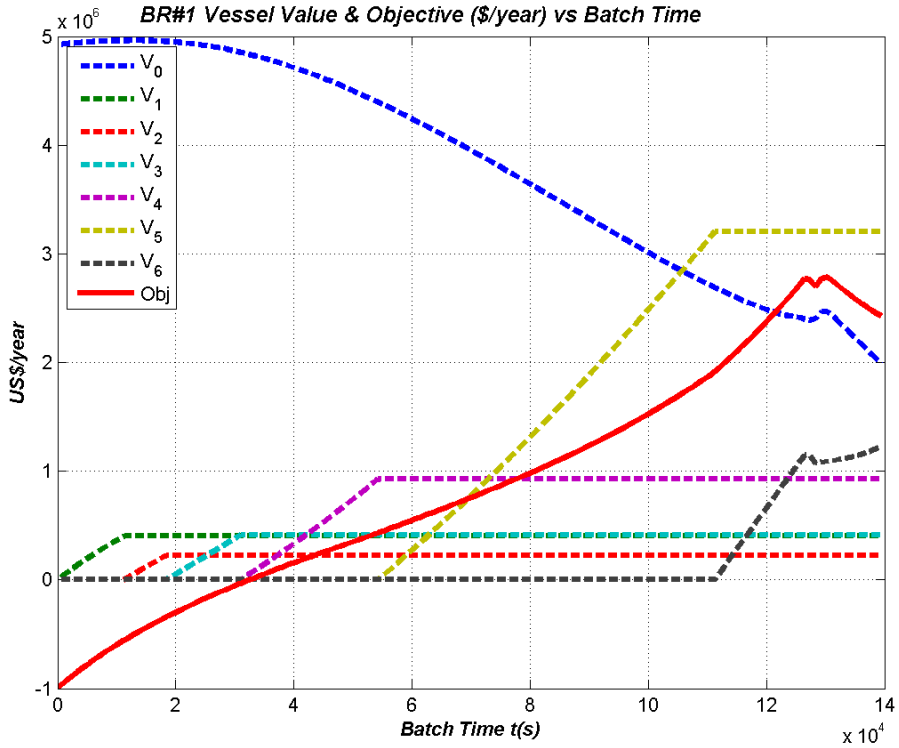


(a)

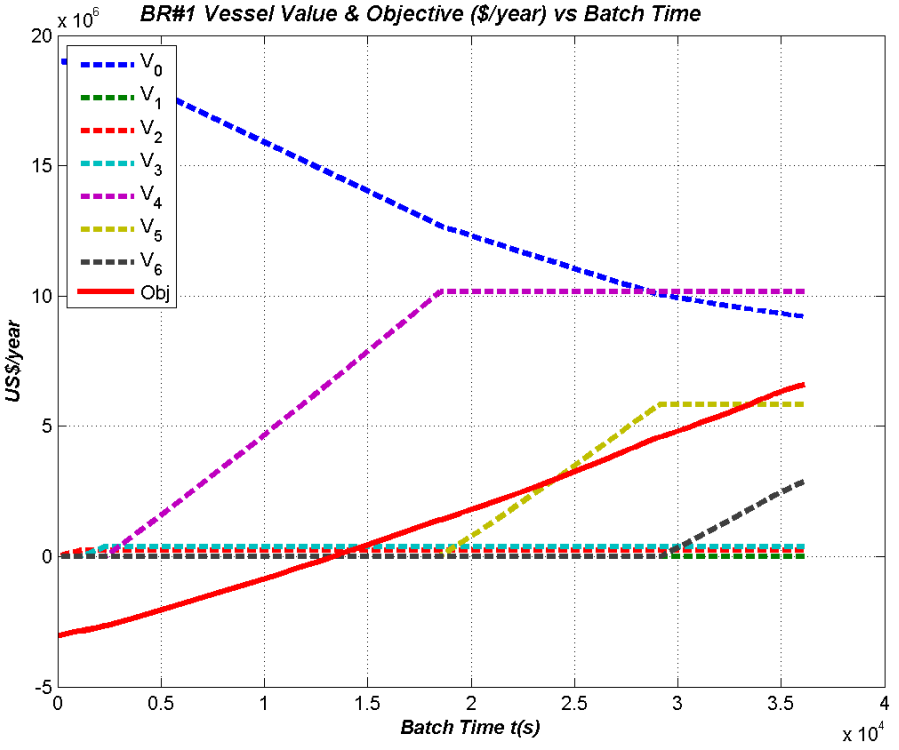


(b)

Figura 5.2.1-21 – Sexta retirada da CDBR para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização



(a)



(b)

Figura 5.2.1-22 – Variação no tempo de *AP* para CDBR com óleo de soja (a) antes e (b) após otimização

- Separação do Óleo de Soja via CDBTI

A Fig. 5.2.1-23 mostra que *AP* ao final da otimização subiu de 2,5x10^6 U$/ano para 5,9x10^6 U$/ano. Diferentemente dos outros tipos de DB-1T, a otimização da CDBTI aumentou o tempo da batelada, como mostra a Fig. 5.2.1-24. No entanto, conseguiu-se diminuir o custo anualizado total. A Tabela 5.2.1-3 mostra que ao otimizar o processo, a receita aumentou um pouco e o custo anualizado total diminuiu significativamente, aumentando assim o lucro anualizado.

As Figs. 5.2.1-26 a 5.2.1-32 apresentam simulações dinâmicas da CDBTI antes e após a otimização. Observando essas figuras podemos perceber que o principal produto a ser retirado na seção retificadora foi o ácido linolênico enquanto na seção esgotadora foi o ácido oleico. No tanque intermediário, o produto obtido era composto principalmente pelo ácido linoleico. A Tabela 5.2.1-3 mostra a programação antes e depois da otimização.

Tabela 5.2.1-3 – Programação antes e depois da otimização da CDBTI para o óleo de soja

	FOB ($/ano)	Receita ($/ano)	C_{AT} ($/ano)	T_{BAT} (h)	Tc1 (s)	Tc2 (s)	Tc3 (s)	Dc1 (mol/s)	Dc2 (mol/s)	Dc3 (mol/s)	Bc1 (mol/s)	Bc2 (mol/s)	Bc3 (mol/s)
Antes	2.52E+06	2.83E+07	2.58E+07	8.6	3792	7822	19199	0.50	0.50	0.50	1.63	1.94	2.25
Depois	5.87E+06	3.00E+07	2.41E+07	9.2	8356	24562	130	0.17	0.26	1.82	0.60	0.37	446.27

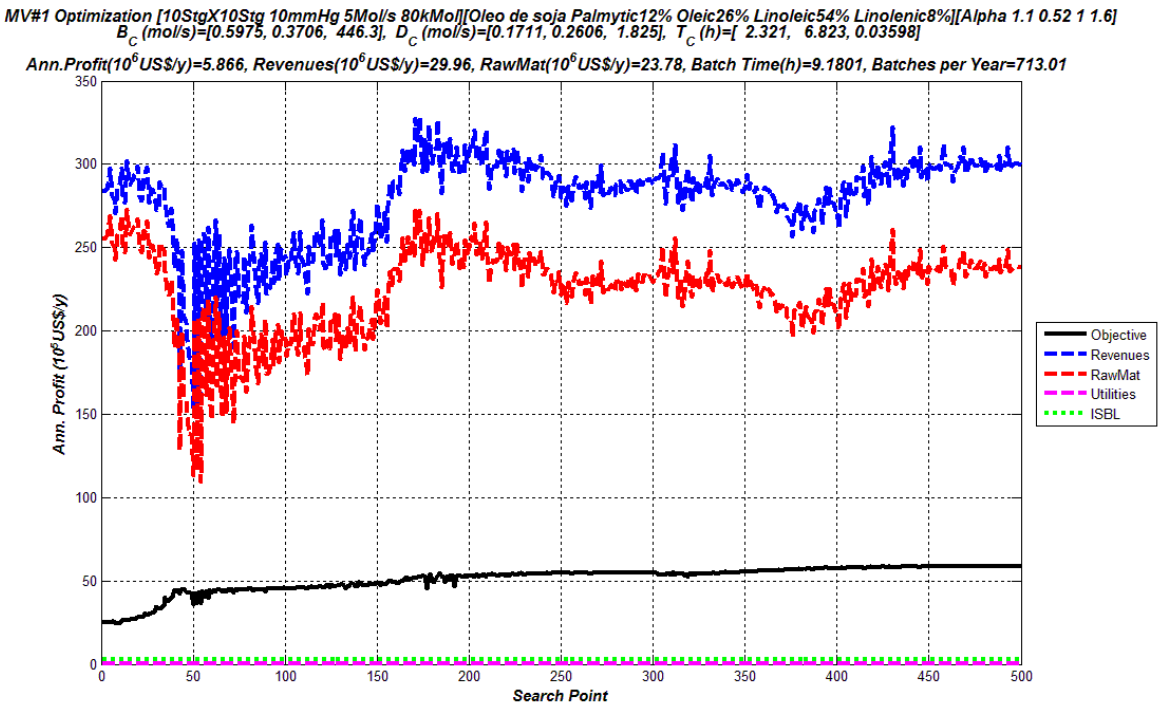


Figura 5.2.1-23 – Curso da otimização *AP* para a separação do óleo de soja via CDBTI

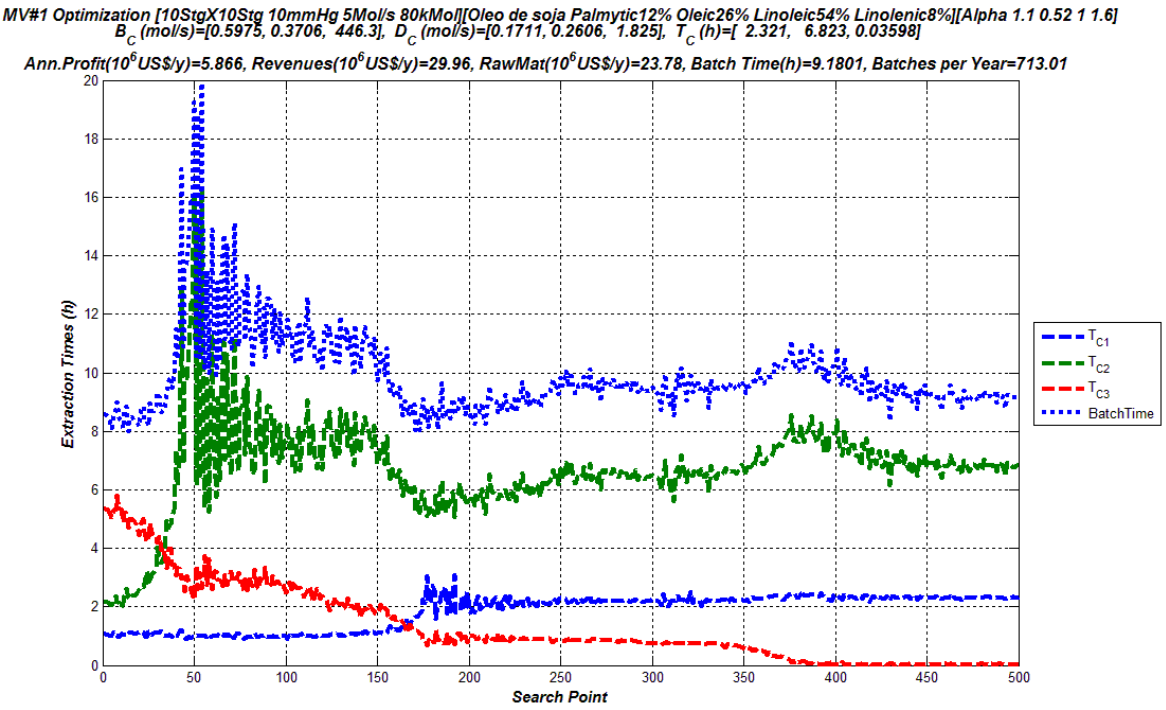


Figura 5.2.1-24 – Curso da otimização de *Tc's* para a separação do óleo de soja via CDBTI

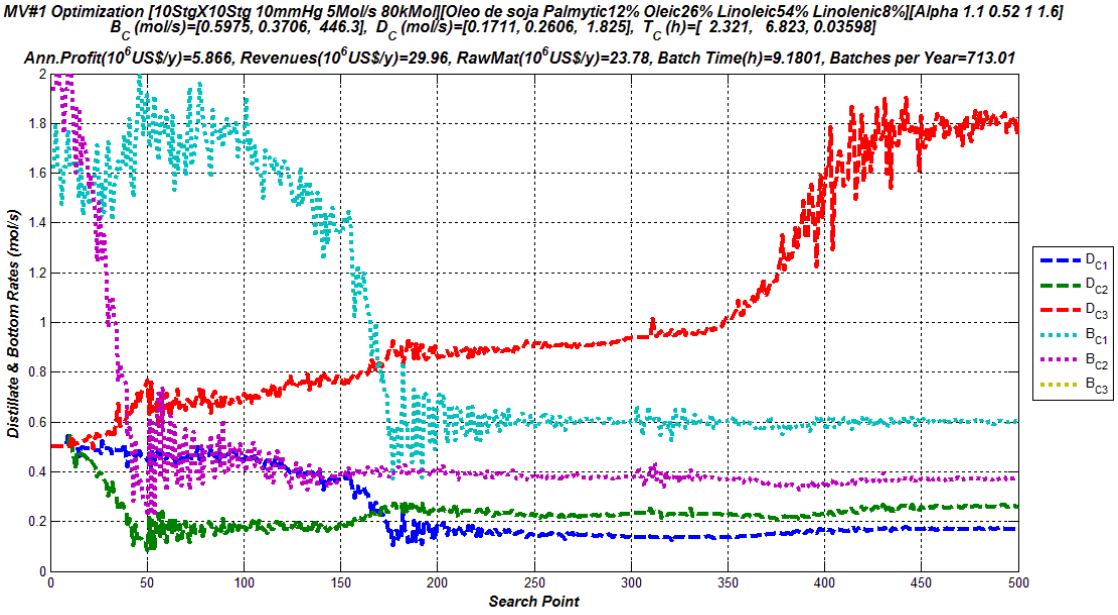
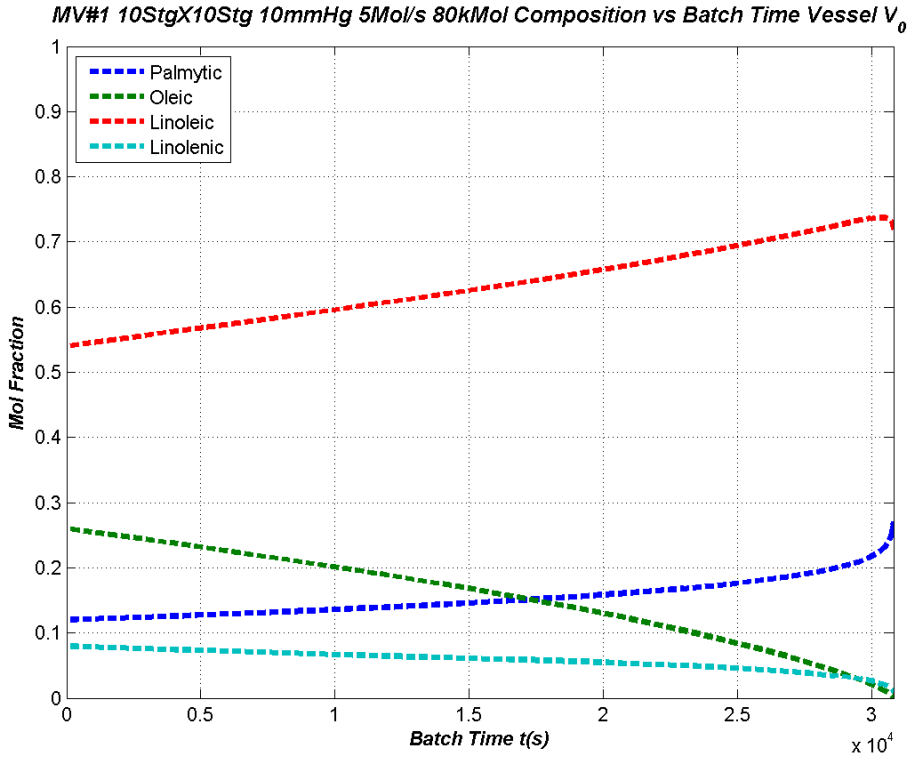
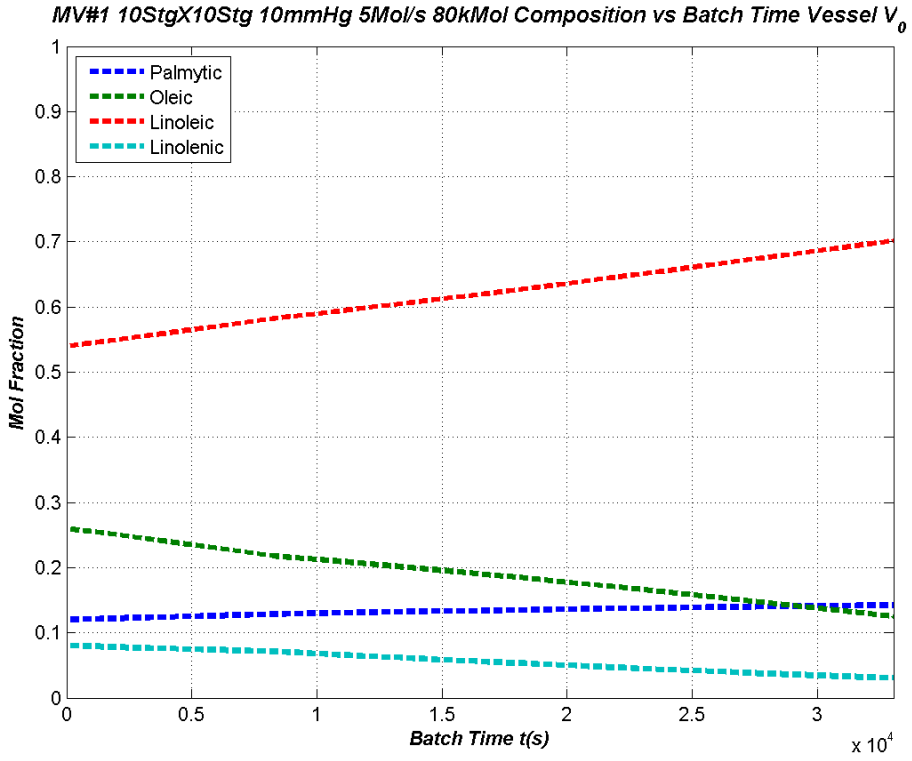


Figura 5.2.1-25 – Curso de otimização de *Dc's* e *Bc's* para a separação do óleo de soja via CDBTI

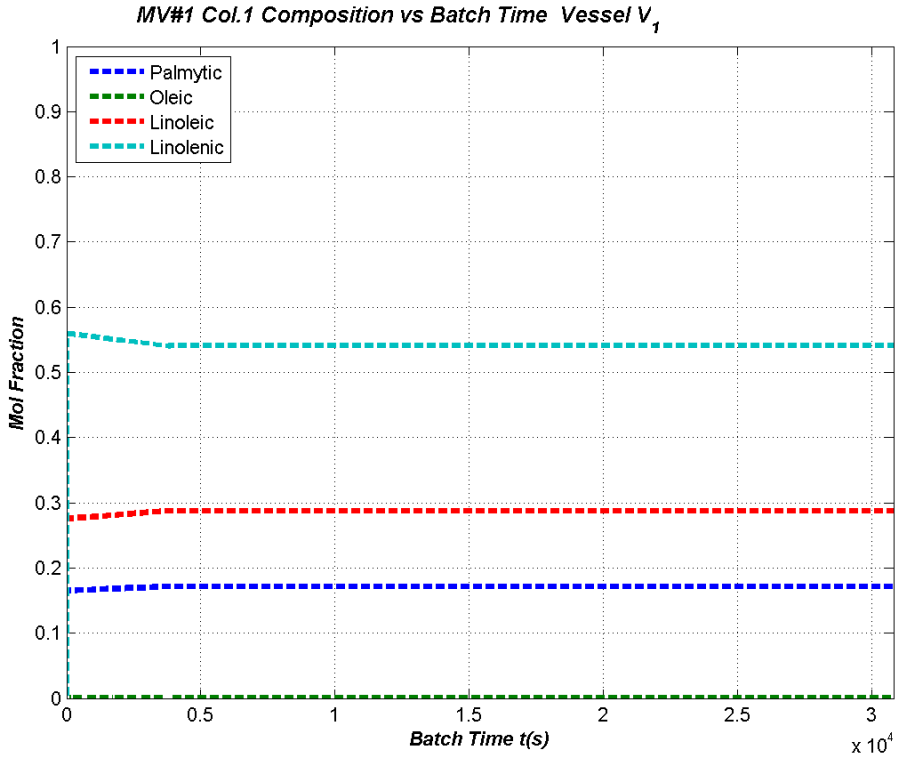


(a)

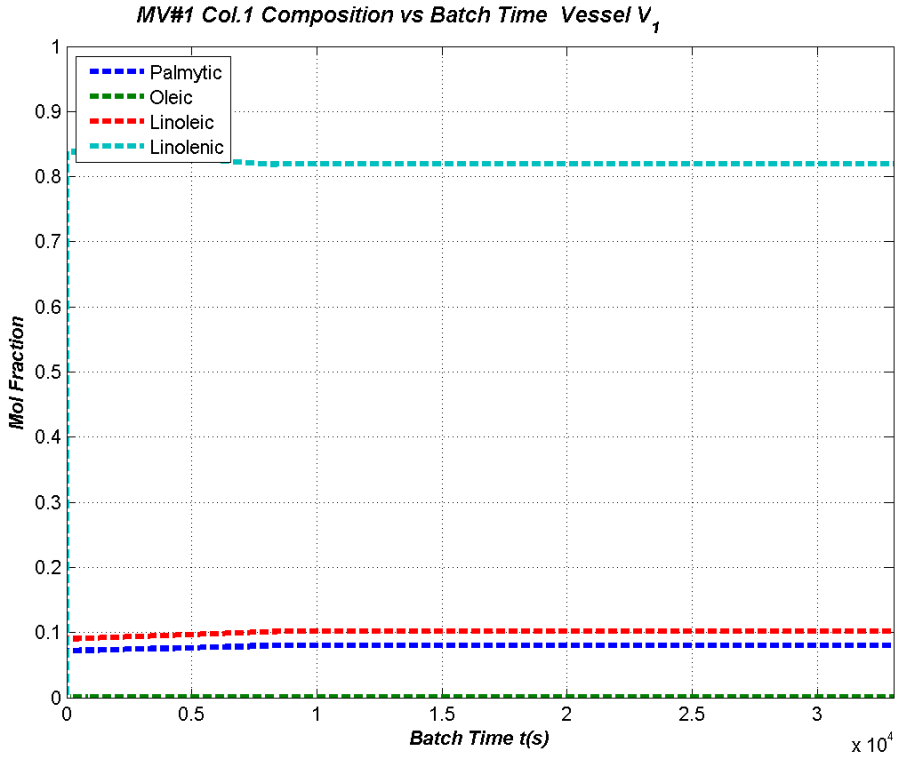


(b)

Figura 5.2.1-26 – Dinâmica do tanque da CDBTI para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização

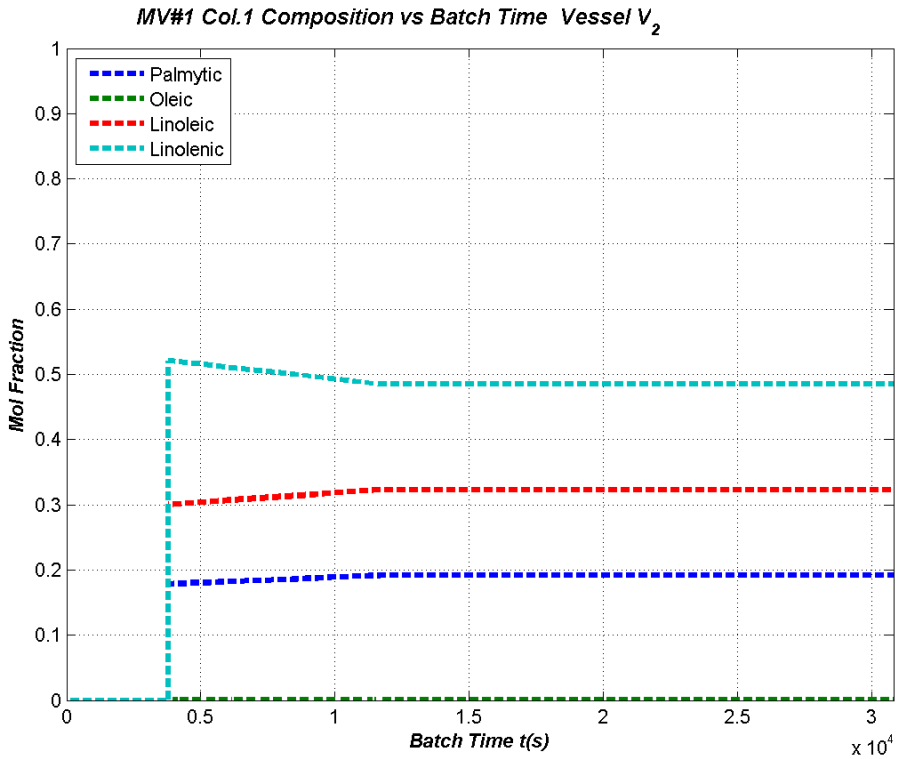


(a)

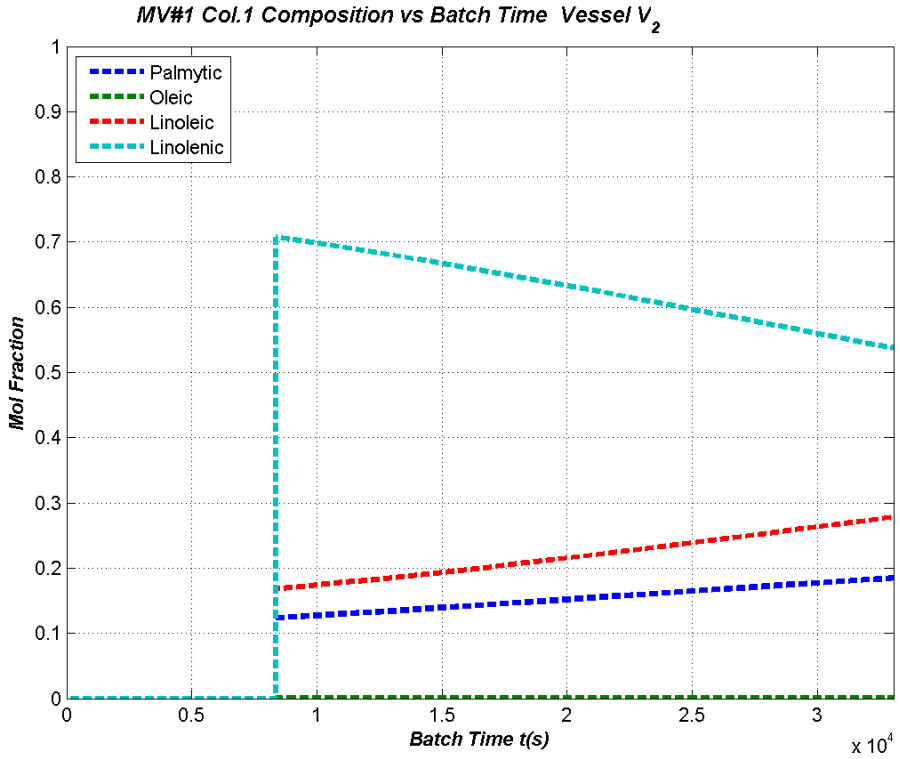


(b)

Figura 5.2.1-27 – Primeira retirada da seção retificadora da CDBTI para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização

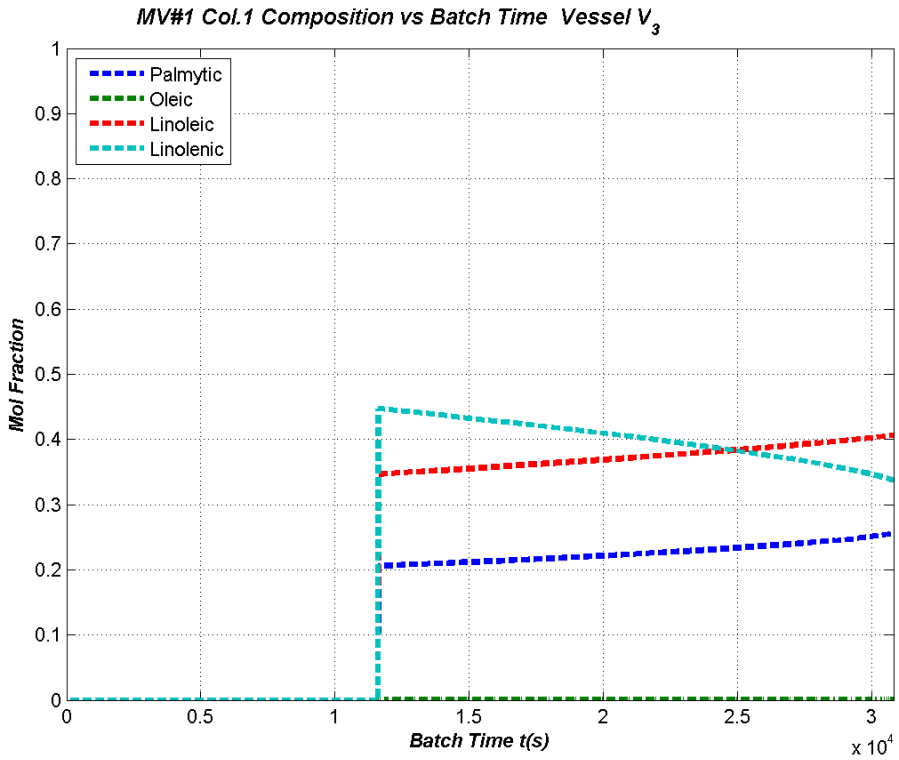


(a)

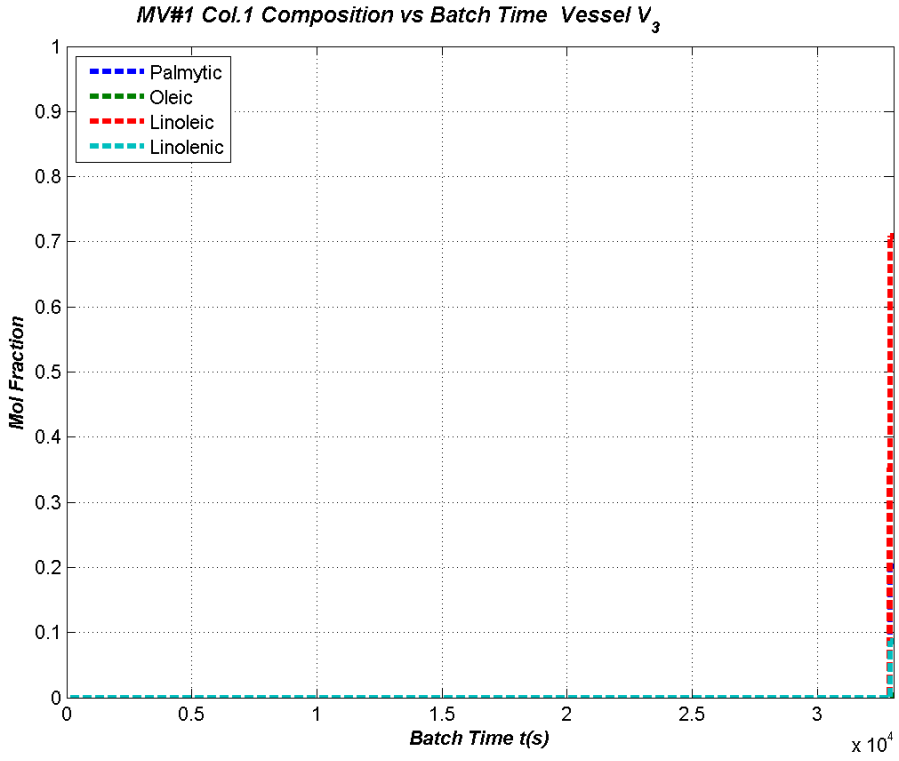


(b)

Figura 5.2.1-28 – Segunda retirada da seção retificadora da CDBTI para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização

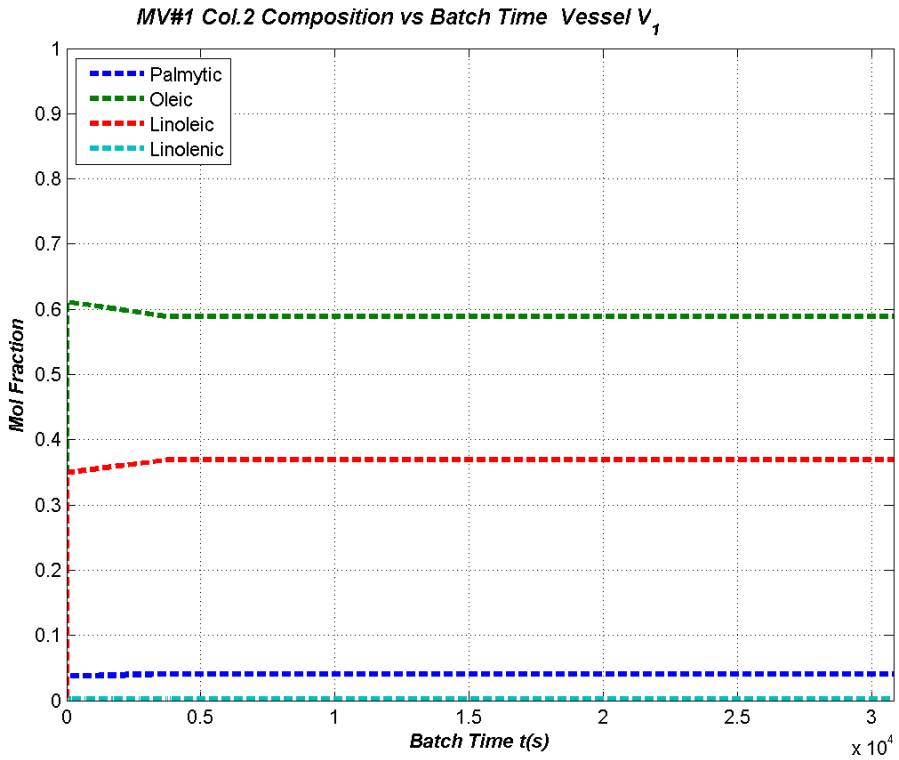


(a)

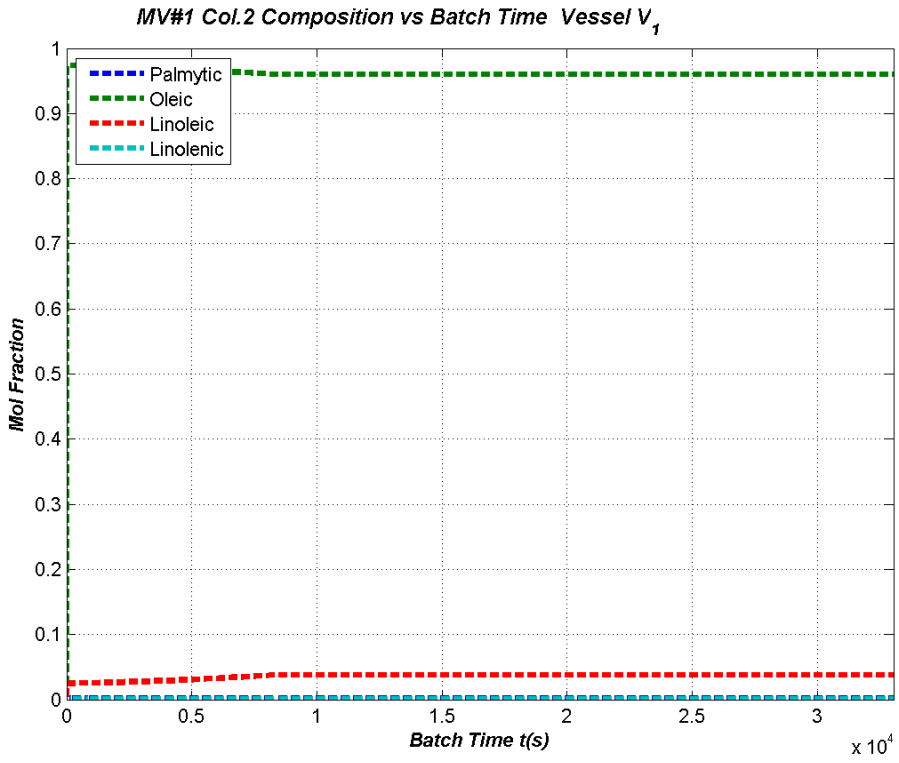


(b)

Figura 5.2.1-29 – Terceira retirada da seção retificadora da CDBTI para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização

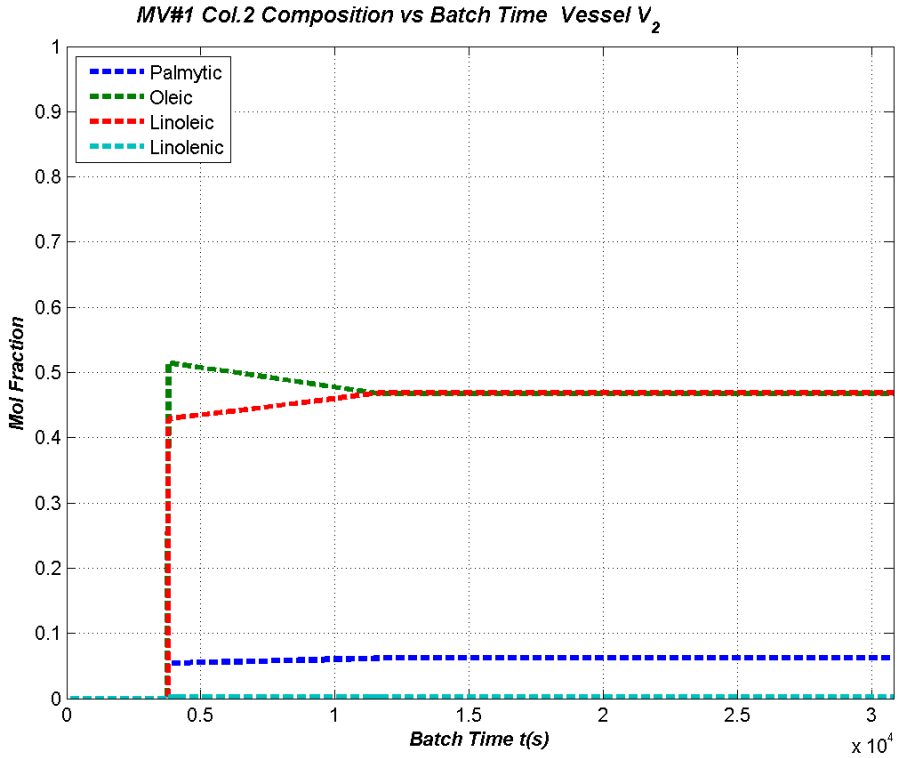


(a)

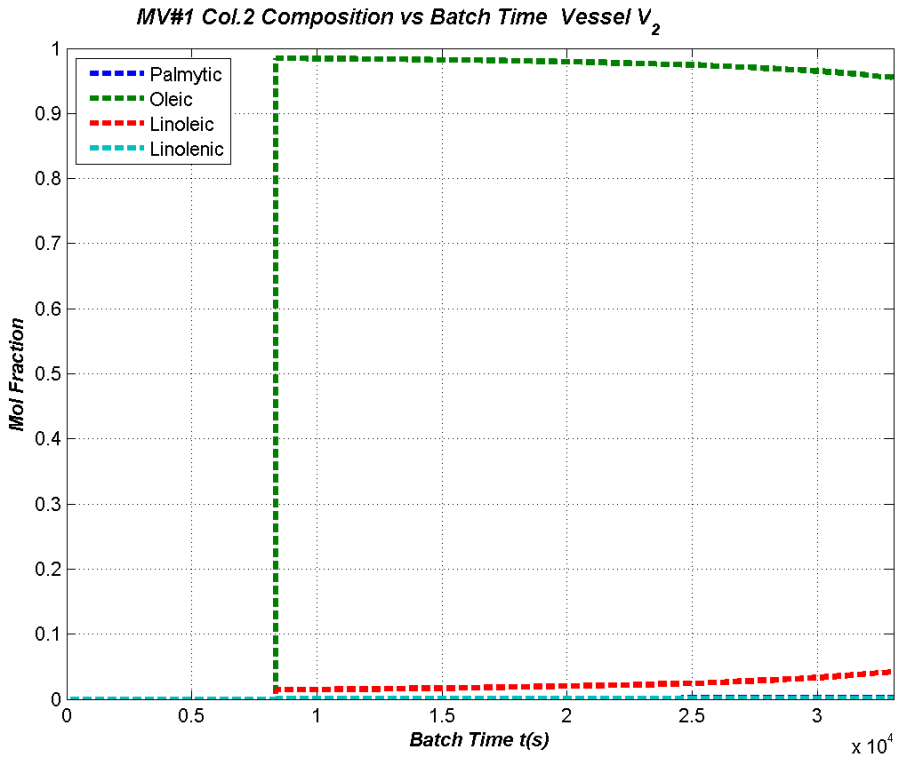


(b)

Figura 5.2.1-30 – Primeira retirada da seção esgotadora da CDBTI para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização

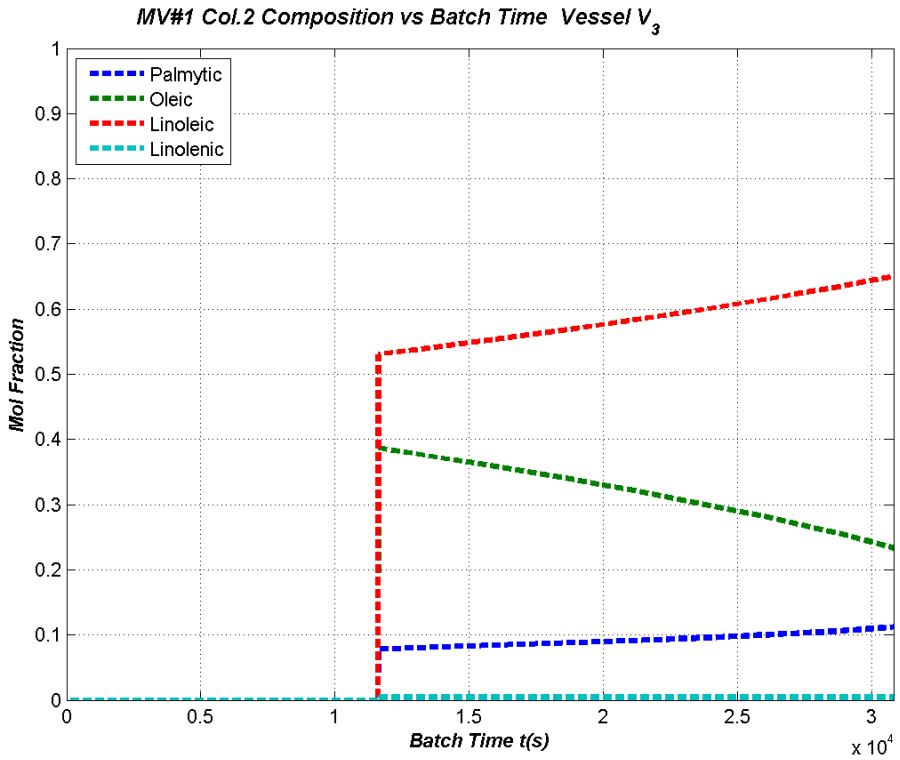


(a)

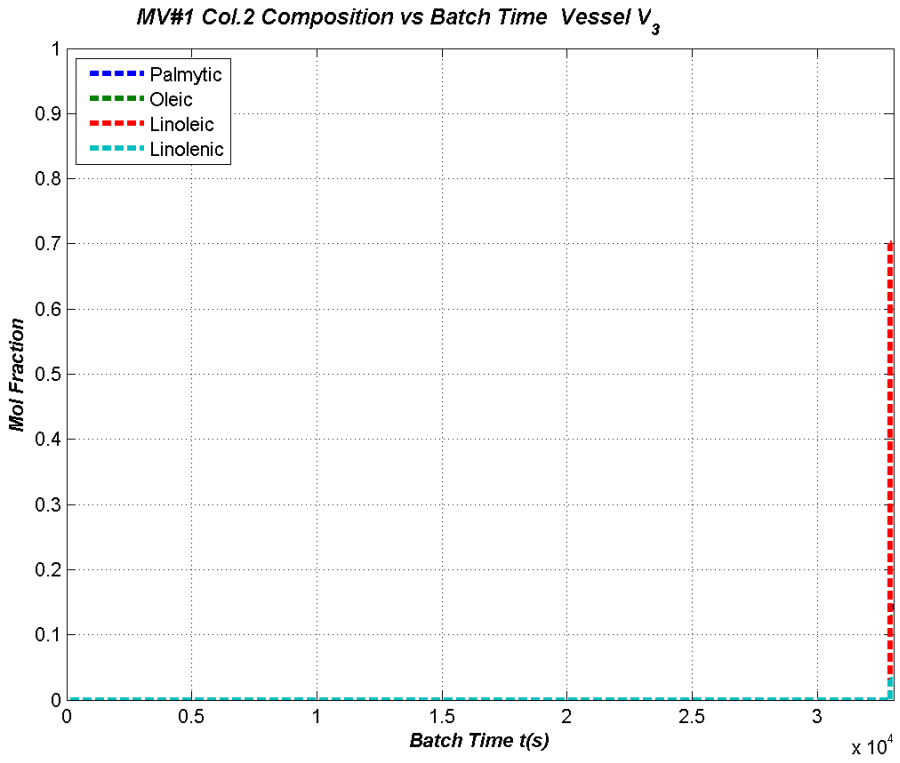


(b)

Figura 5.2.1-31 – Segunda retirada da seção esgotadora da CDBTI para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização

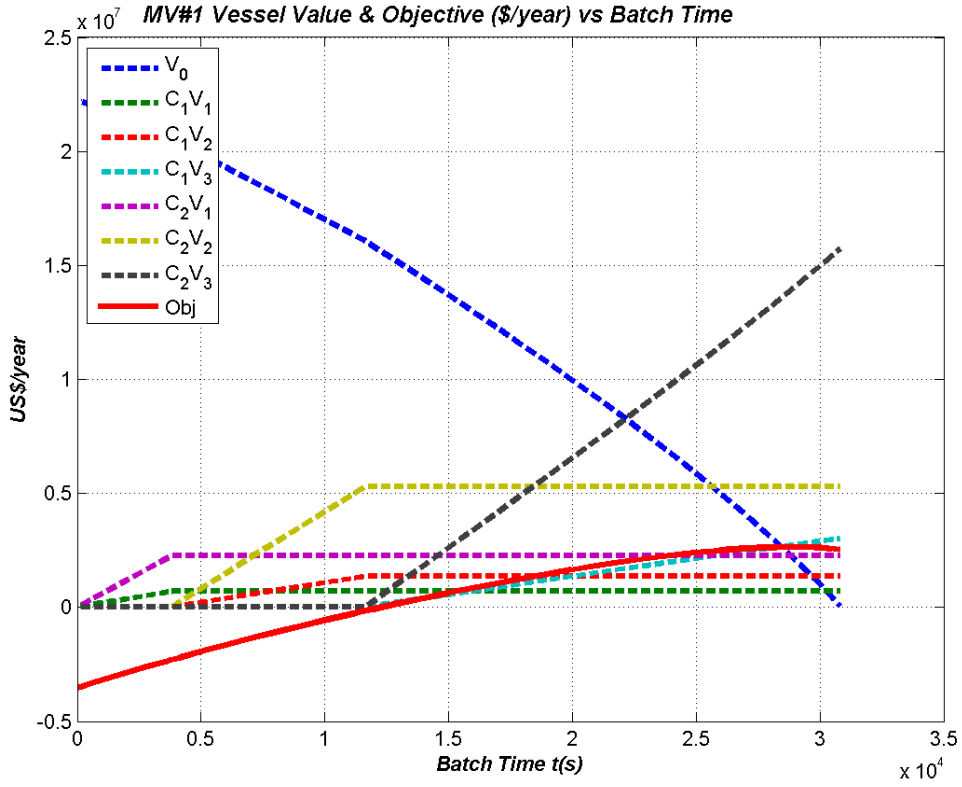


(a)

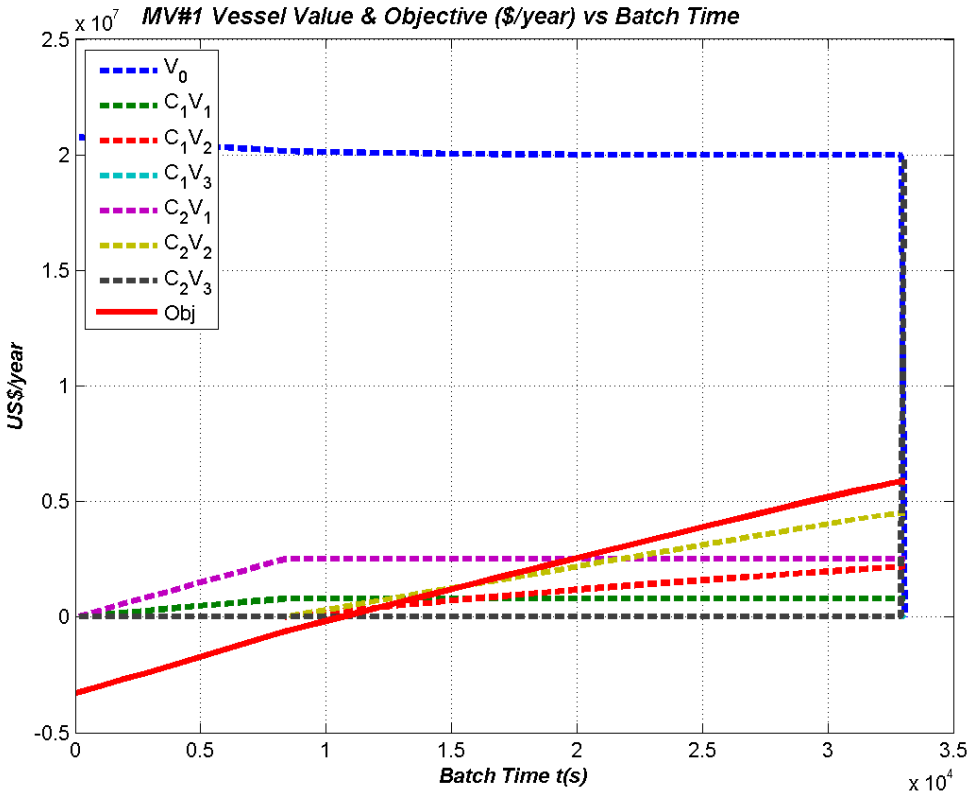


(b)

Figura 5.2.1-32 – Terceira retirada da seção esgotadora da CDBTI para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização



(a)



(b)

Figura 5.2.1-33 – Variação no tempo de *AP* da CDBTI para o óleo de soja (a) antes e (b) após otimização

5.2.2 Separação Do Óleo De Palma

Comparando-se CDBE, CDBR e CDBTI, a seguir, observou-se que, para o óleo de palma, a CDBTI foi a que apresentou o maior *AP*. A CDBTI conseguiu separar melhor as frações de ácido palmítico na seção retificadora e ácido oleico na seção esgotadora.

- Separação do Óleo de Palma via CDBE

A Fig. 5.2.2-1 mostra que *AP* com a otimização subiu de 2,6x10^6 U$/ano para 6,1x$10^6$ U$/ano, já a Fig. 5.2.2-2 mostra a queda do tempo da batelada de aproximadamente 25 horas a 6,4 horas. A Fig. 5.2.2-3 mostra o aumento de todas as retiradas do fundo.

As Figs. 5.2.2-4 a 5.2.2-10 apresentam simulações dinâmicas da CDBE antes e após a otimização. Observando essas figuras podemos perceber que o principal produto a ser retirado foi o ácido oleico e a maior parte do ácido palmítico ficou no tanque principal por ser o componente mais volátil. A Fig. 5.2.2-11 apresenta o crescimento de *AP* ao longo da batelada. A Tabela 5.2.2-1 mostra programações antes e depois da otimização.

Tabela 5.2.2-1 – Programações antes e depois da otimização da CDBE para o óleo de palma

	FOB ($/ano)	Receita ($/ano)	C_{AT} ($/ano)	T_{BAT} (h)	Tc1 (s)	Tc2 (s)	Tc3 (s)	Tc4 (s)	Tc5 (s)	Tc6 (s)	Bc1 (mol/s)	Bc2 (mol/s)	Bc3 (mol/s)	Bc4 (mol/s)	Bc5 (mol/s)	Bc6 (mol/s)
Antes	2.59E+06	1.05E+07	7.96E+06	25.0	5760	12384	32832	13824	8640	16416	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
Depois	6.09E+06	3.64E+07	3.03E+07	6.4	3	1689	6612	3842	6852	3935	1.01	1.43	1.20	1.01	0.81	0.67

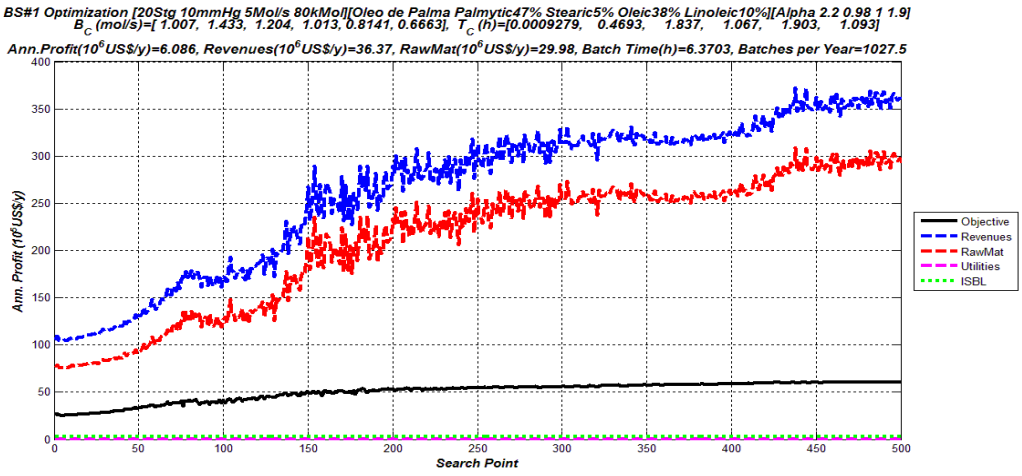


Figura 5.2.2-1 – Curso de otimização do *AP* para a separação do óleo de palma via CDBE

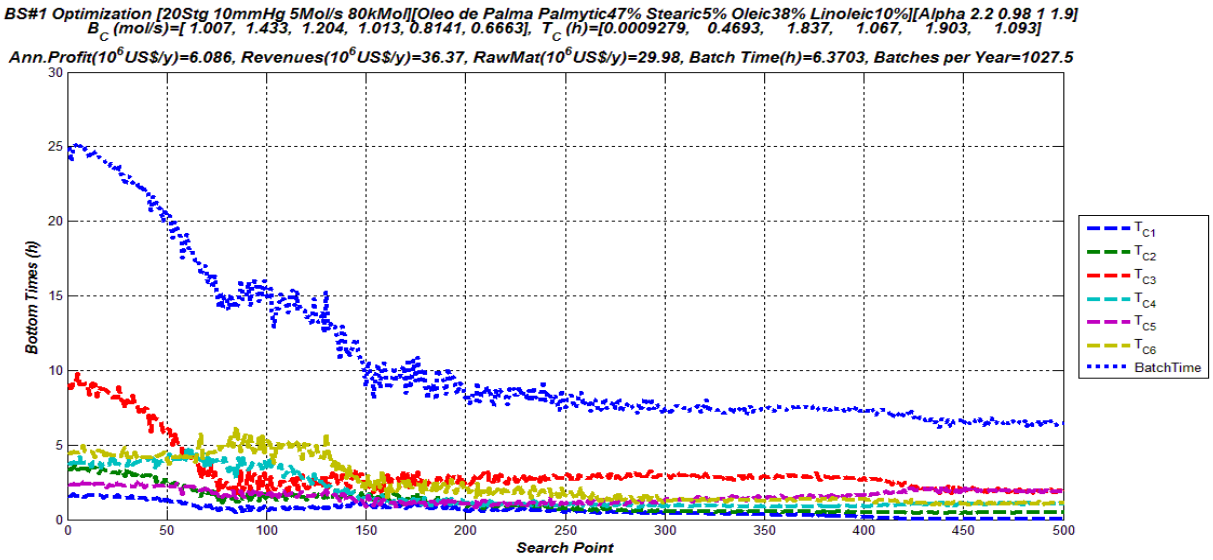


Figura 5.2.2-2 – Curso de otimização de *Tc's* para a separação do óleo de palma via CDBE

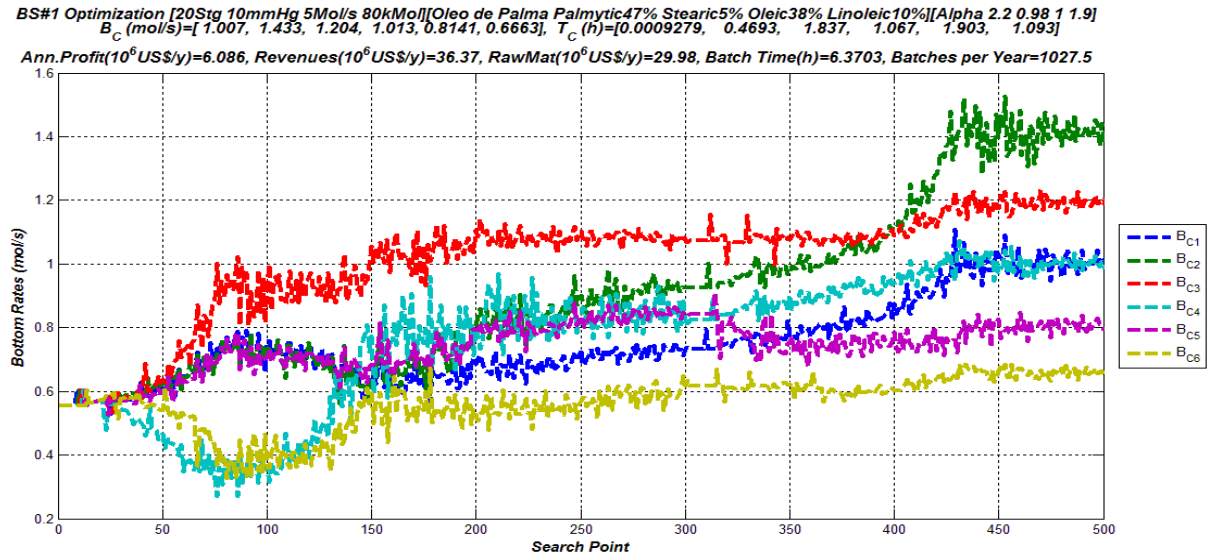
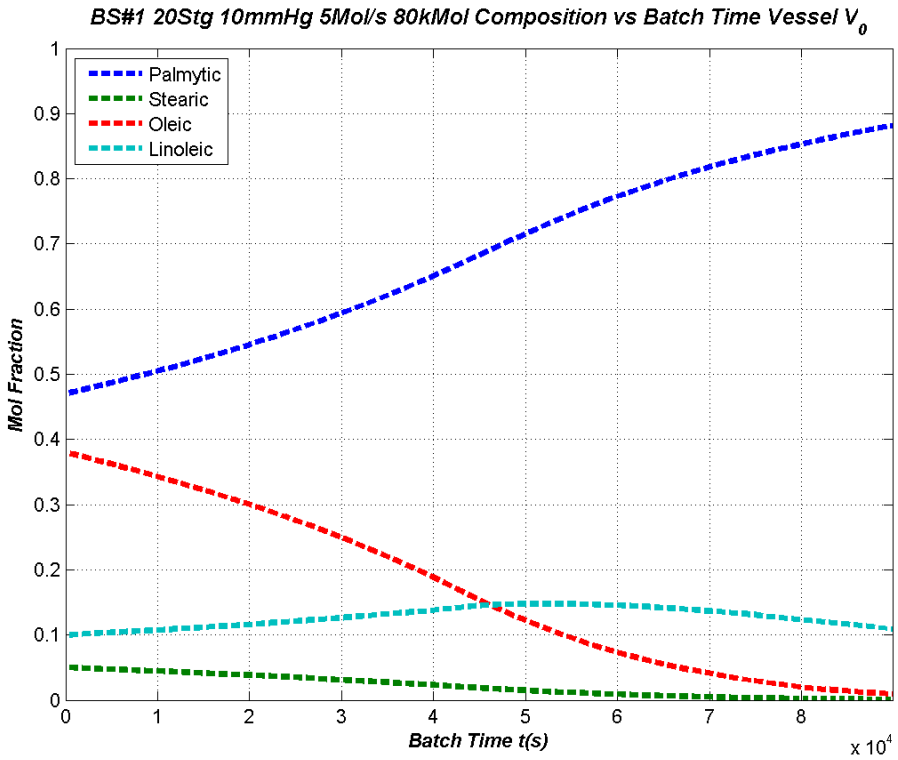
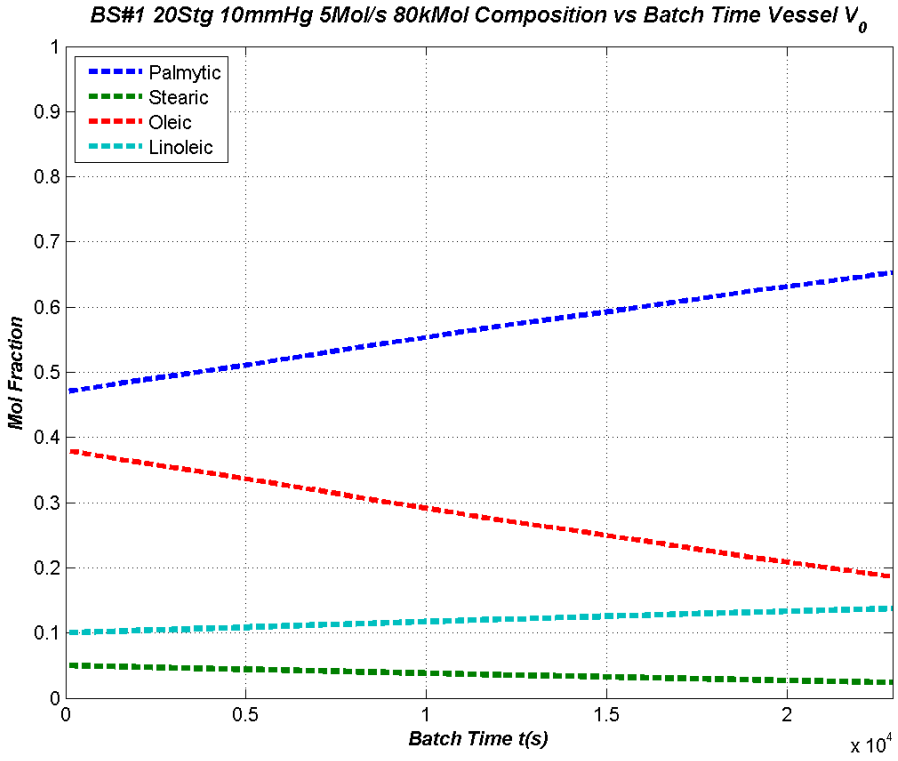


Figura 5.2.2-3 – Curso de otimização de *Bc's* para a separação do óleo de palma via CDBE

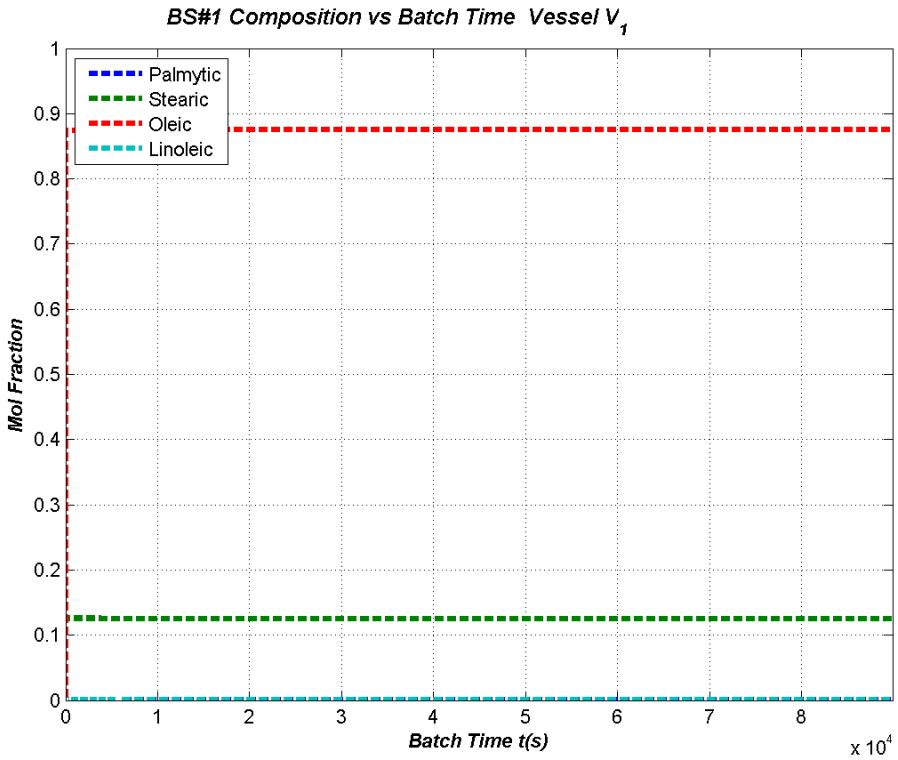


(a)

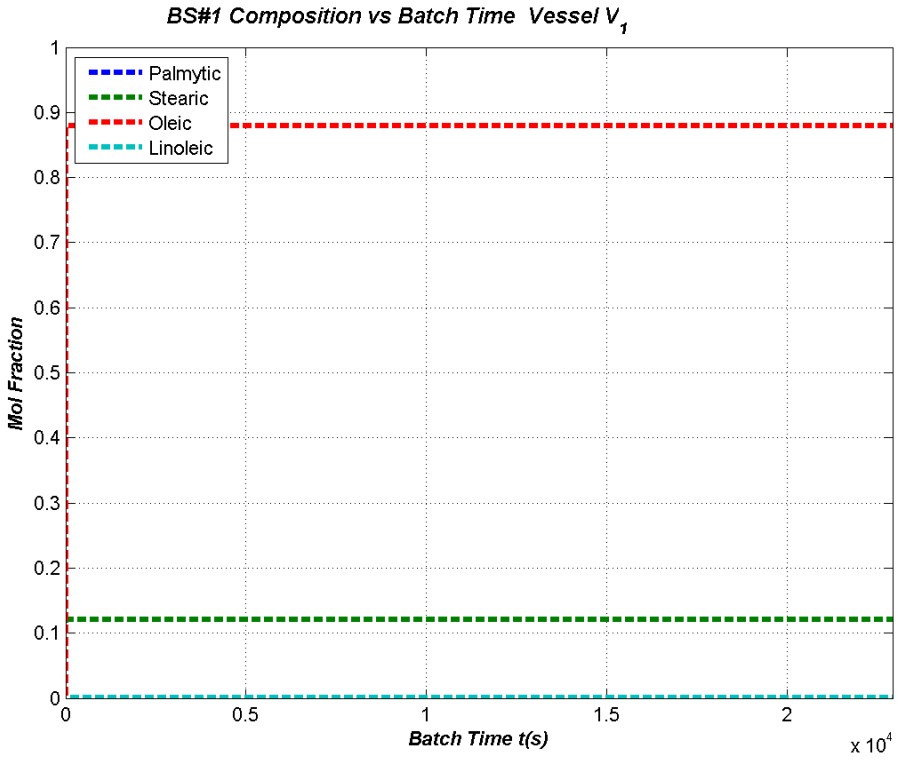


(b)

Figura 5.2.2-4 – Dinâmica do tanque da CDBE para o óleo de palma (a) antes e (b) após otimização

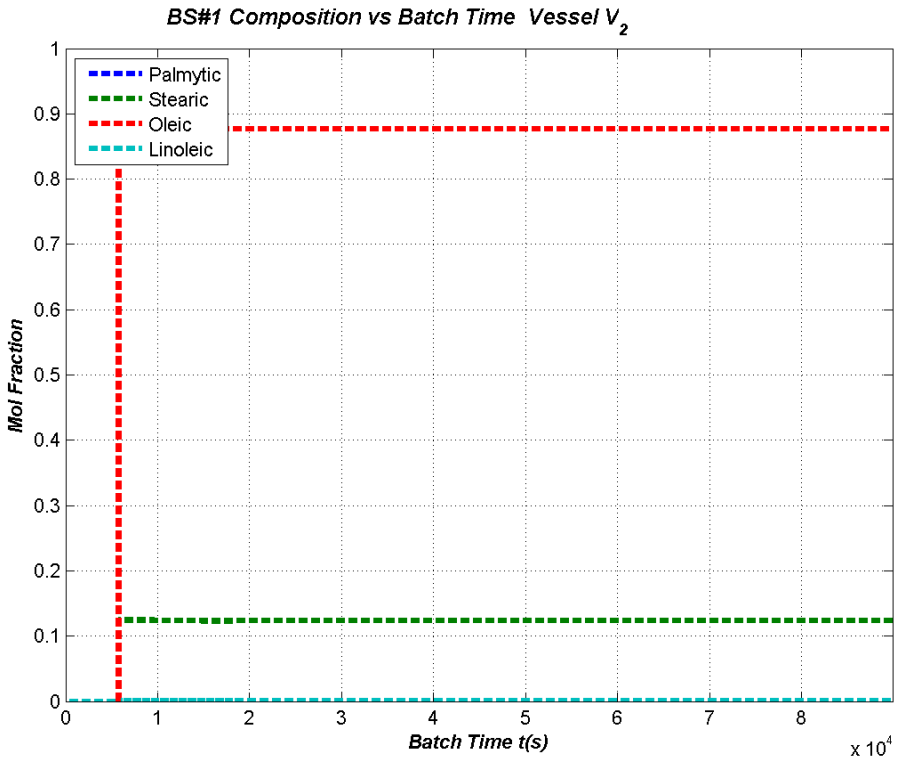


(a)

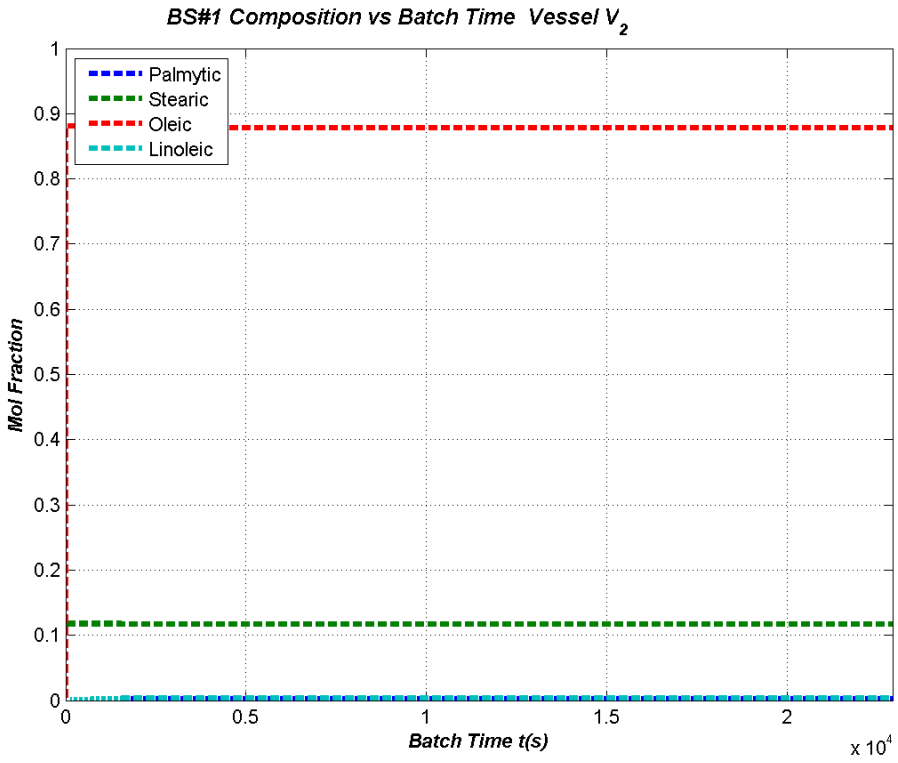


(b)

Figura 5.2.2-5 – Primeira retirada da CDBE para o óleo de palma (a) antes e (b) após otimização

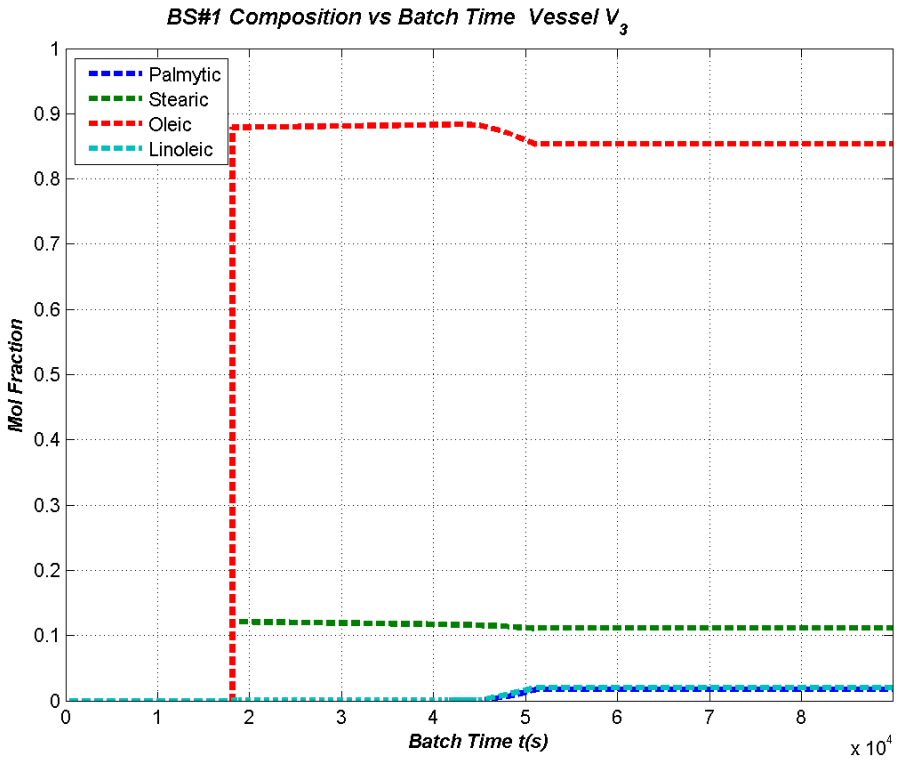


(a)

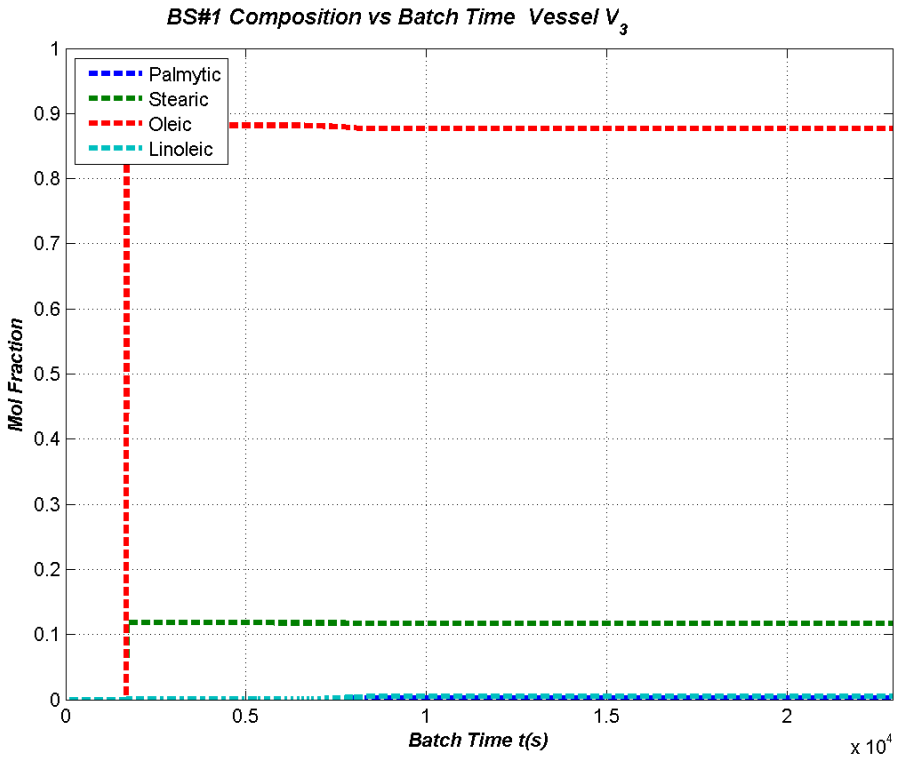


(b)

Figura 5.2.2-6 – Segunda retirada da CDBE para o óleo de palma (a) antes e (b) após otimização

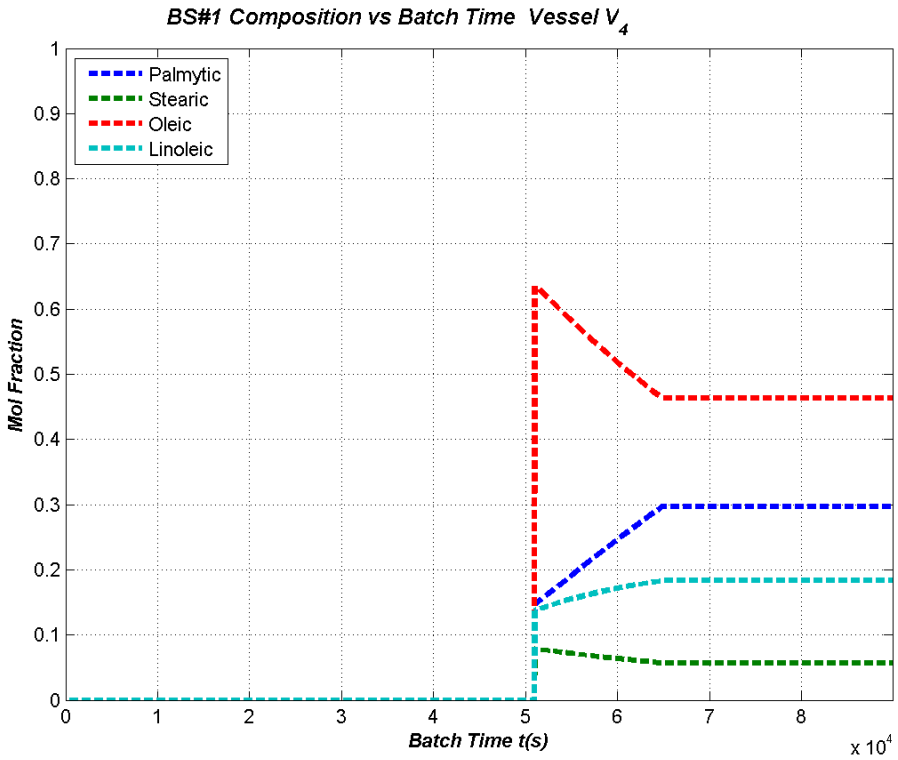


(a)

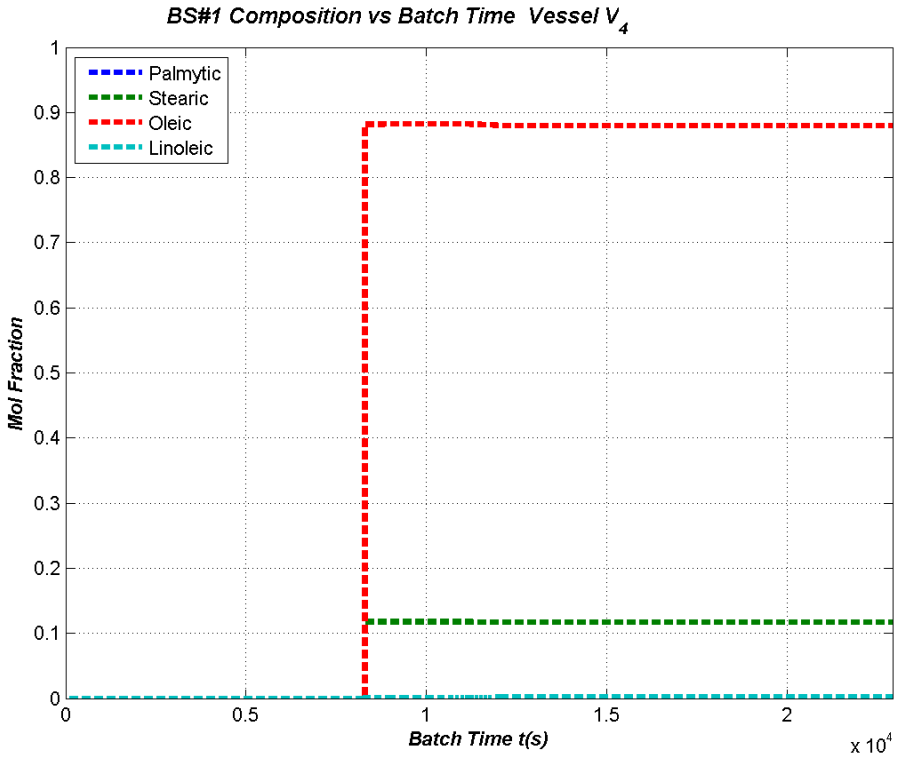


(b)

Figura 5.2.2-7 – Terceira retirada da CDBE para o óleo de palma (a) antes e (b) após otimização

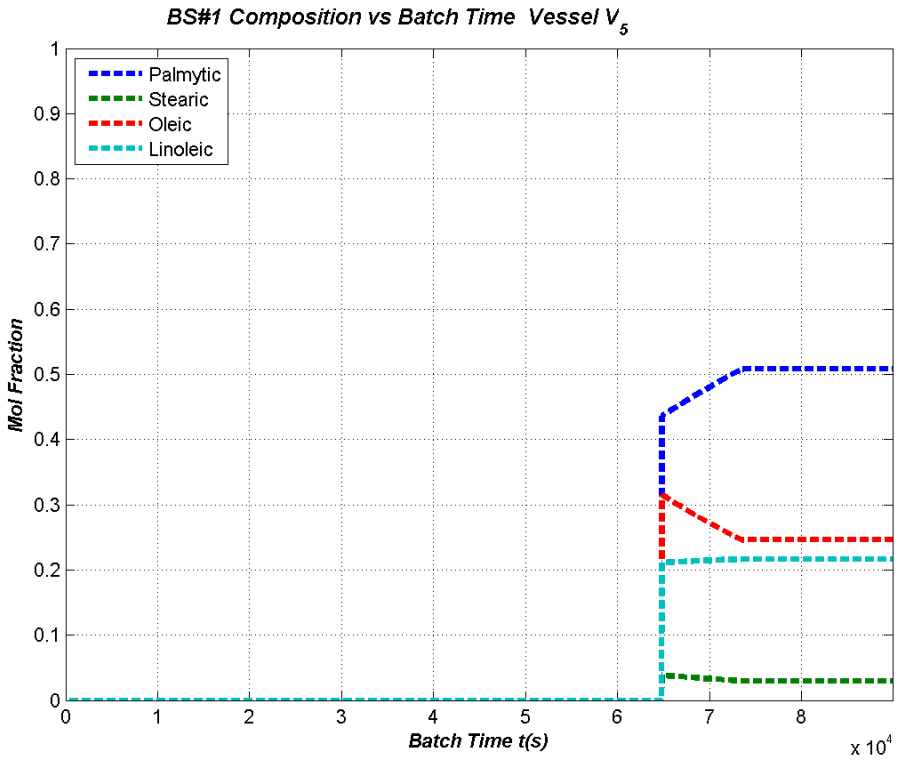


(a)

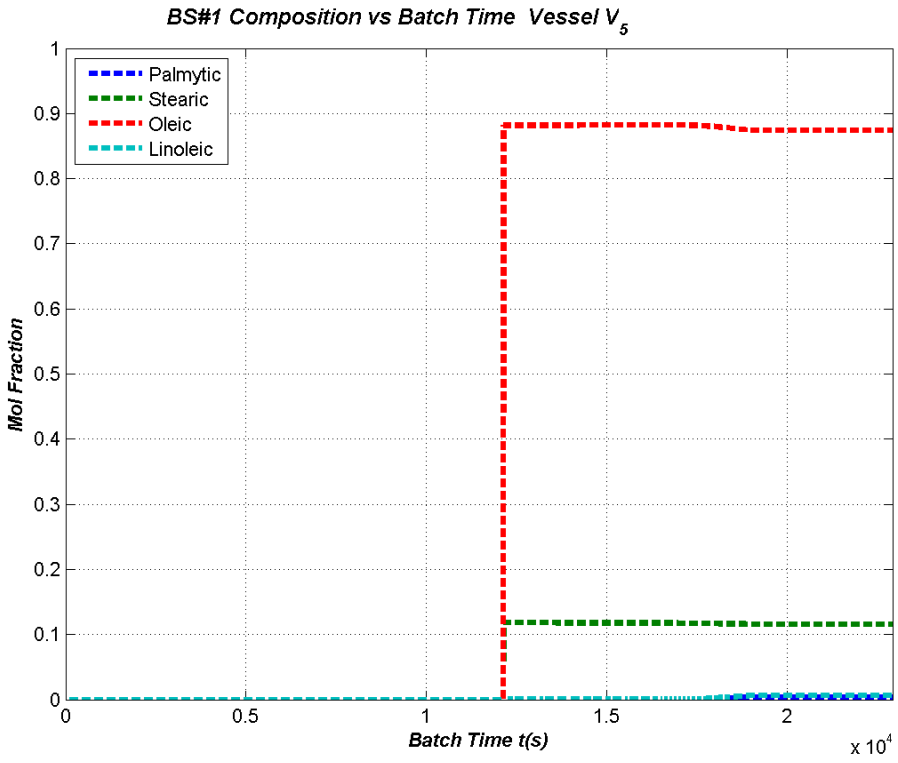


(b)

Figura 5.2.2-8 – Quarta retirada da CDBE para o óleo de palma (a) antes e (b) após otimização

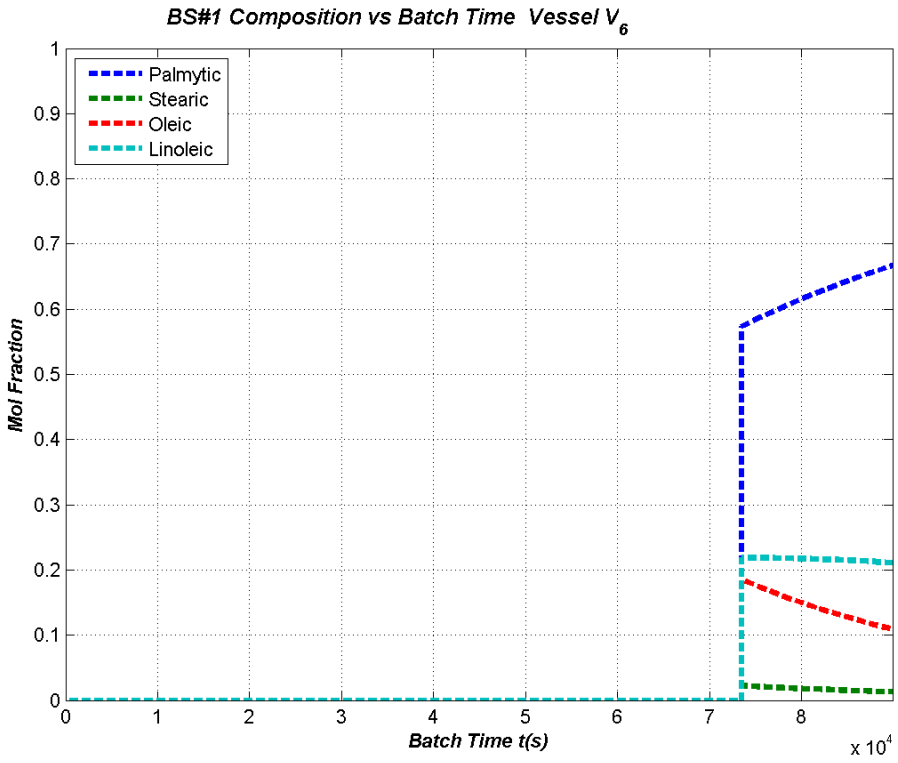


(a)

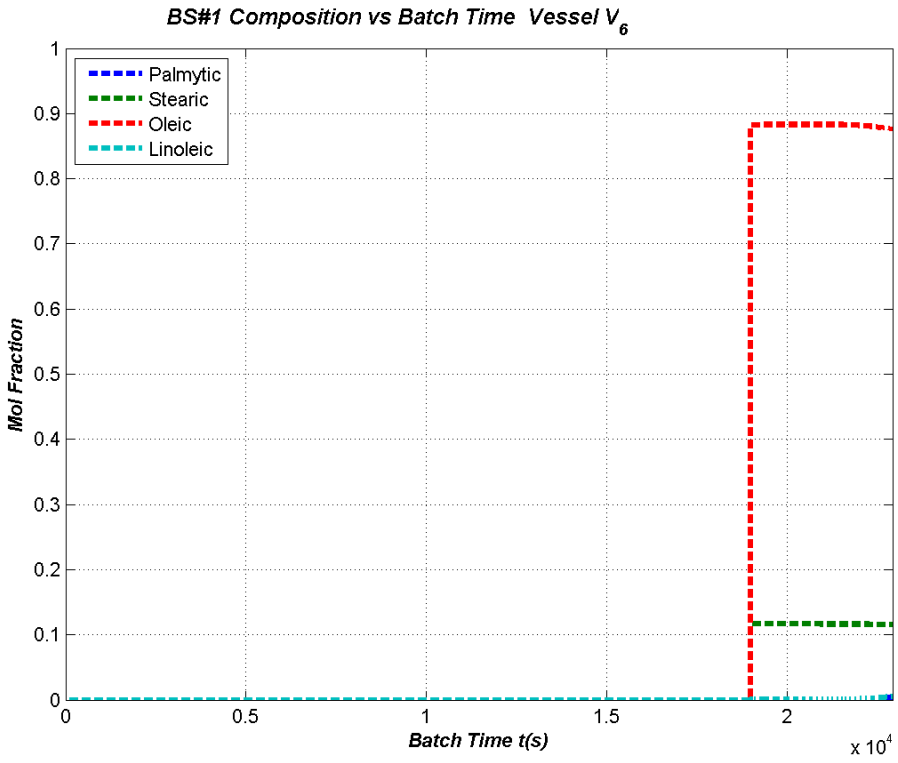


(b)

Figura 5.2.2-9 – Quinta retirada da CDBE para o óleo de palma (a) antes e (b) após otimização

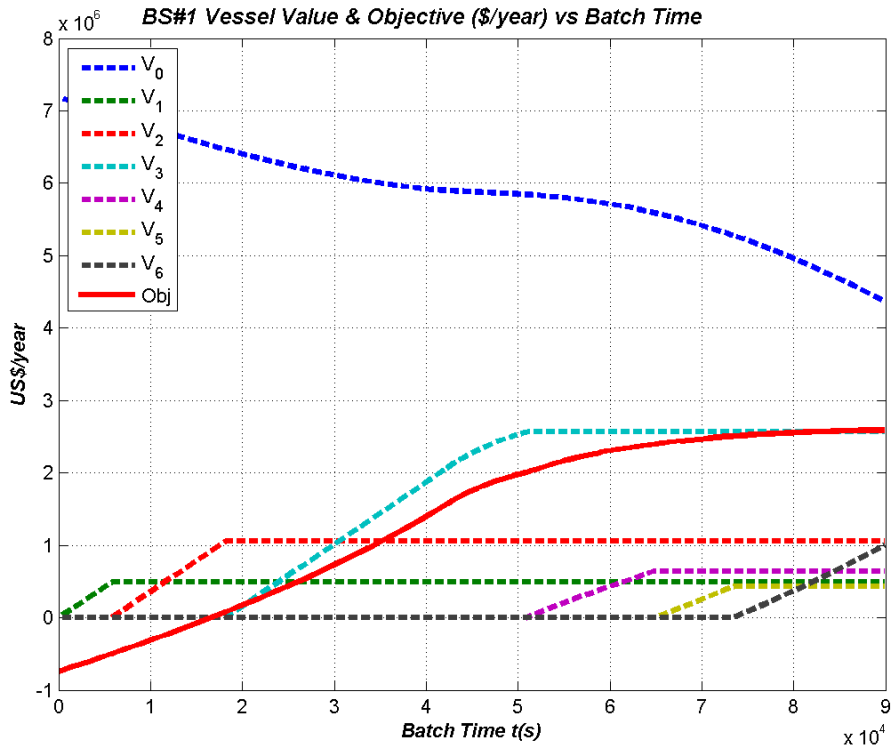


(a)

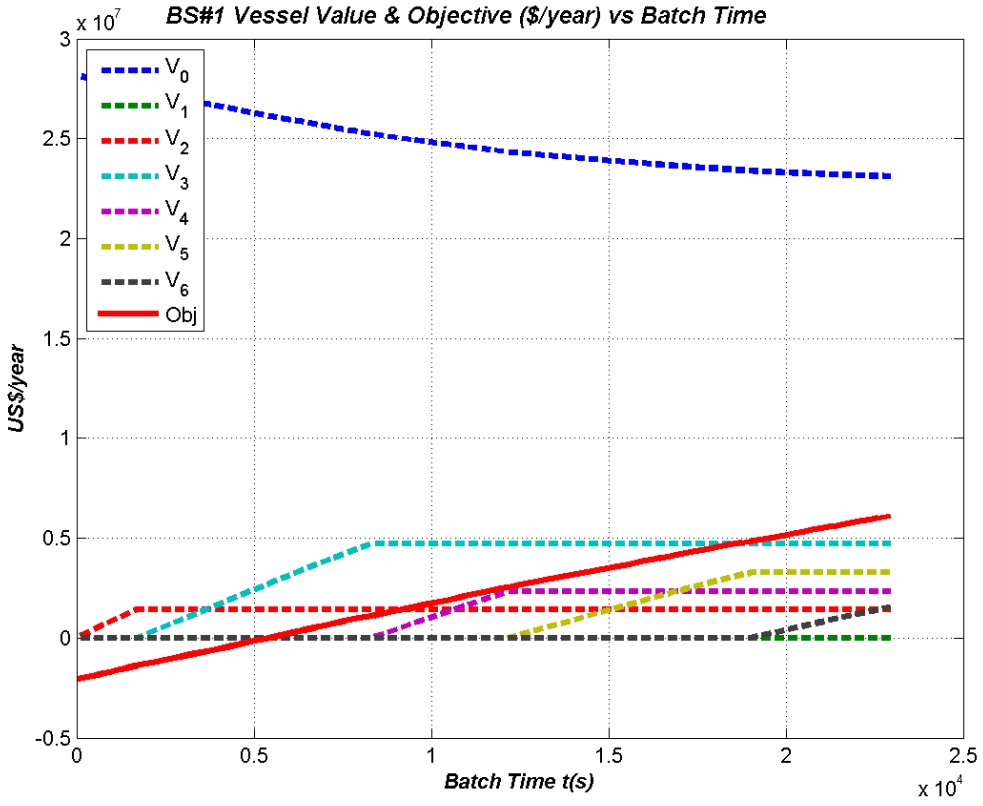


(b)

Figura 5.2.2-10 – Sexta retirada da CDBE para o óleo de palma (a) antes e (b) após otimização



(a)



(b)

Figura 5.2.2-11 – Variação no tempo de *AP* da CDBE para o óleo de palma (a) antes e (b) após otimização

- Separação do Óleo de Palma via CDBR

A Fig. 5.2.2-12 mostra que o *AP* ao final da otimização subiu de 1,9x10^6 U$/ano para 7,4x10^6 U$/ano, já a Fig. 5.2.2-13 mostra a queda do tempo da batelada de aproximadamente 43 horas a 8 horas. A Fig. 5.2.2-14 mostra o aumento de retiradas de topo.

As Figs. 5.2.2-15 a 5.2.2-21 apresentam simulações CDBR antes e após a otimização. Observando essas figuras podemos perceber que o principal produto retirado foi o ácido palmítico, enquanto o ácido oleico permaneceu no tanque principal por ser o componente menos volátil. A Fig. 5.2.2-22 apresenta o crescimento de *AP* ao longo da batelada. A Tabela 5.2.2-2 mostra as programações antes e depois da otimização.

Tabela 5.2.2-2 – Programações antes e depois da otimização da CDBR para o óleo de palma

	FOB ($/ano)	Receita ($/ano)	C_{AT} ($/ano)	T_{BAT} (h)	Tc1 (s)	Tc2 (s)	Tc3 (s)	Tc4 (s)	Tc5 (s)	Tc6 (s)	Dc1 (mol/s)	Dc2 (mol/s)	Dc3 (mol/s)	Dc4 (mol/s)	Dc5 (mol/s)	Dc6 (mol/s)
Antes	1.90E+06	6.68E+06	4.78E+06	42.7	60160	18240	9600	15360	36480	13760	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
Depois	7.41E+06	3.14E+07	2.40E+07	8.1	14832	10630	4	2008	176	1388	1.71	1.08	0.001	0.84	2.33	0.66

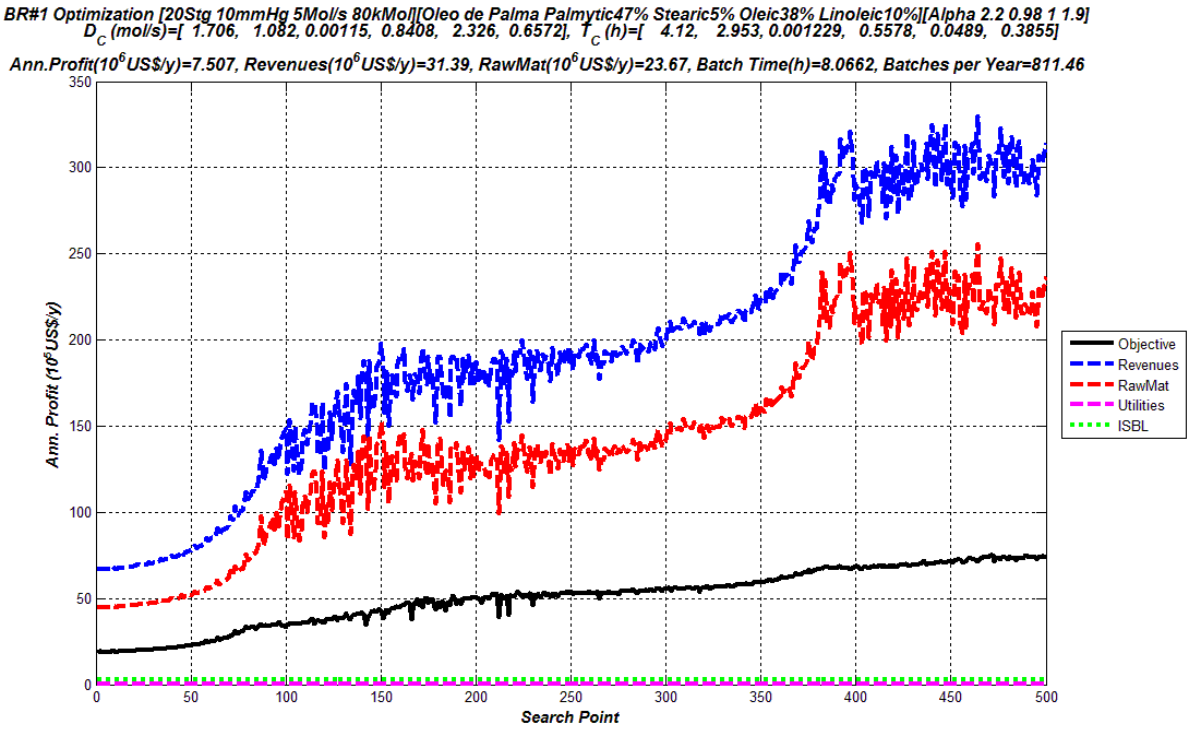


Figura 5.2.2-12 – Curso de otimização de *AP* para a separação do óleo de palma via CDBR

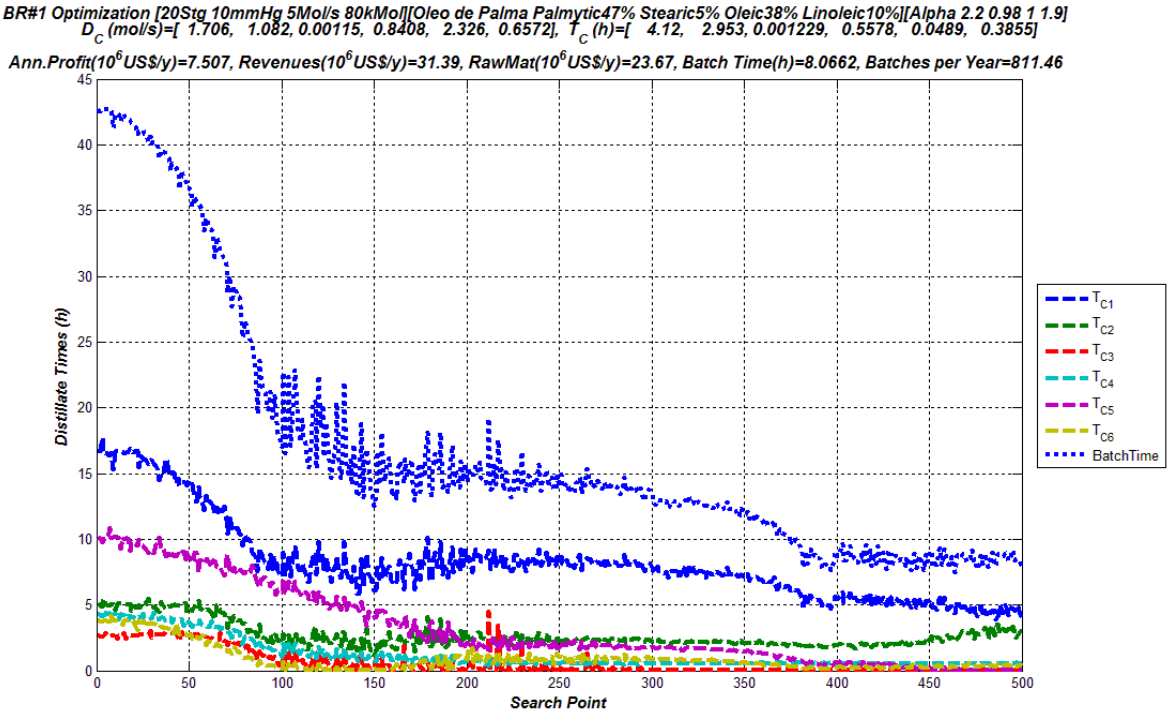


Figura 5.2.2-13 – Curso de otimização de Tc's para a separação do óleo de palma via CDBR

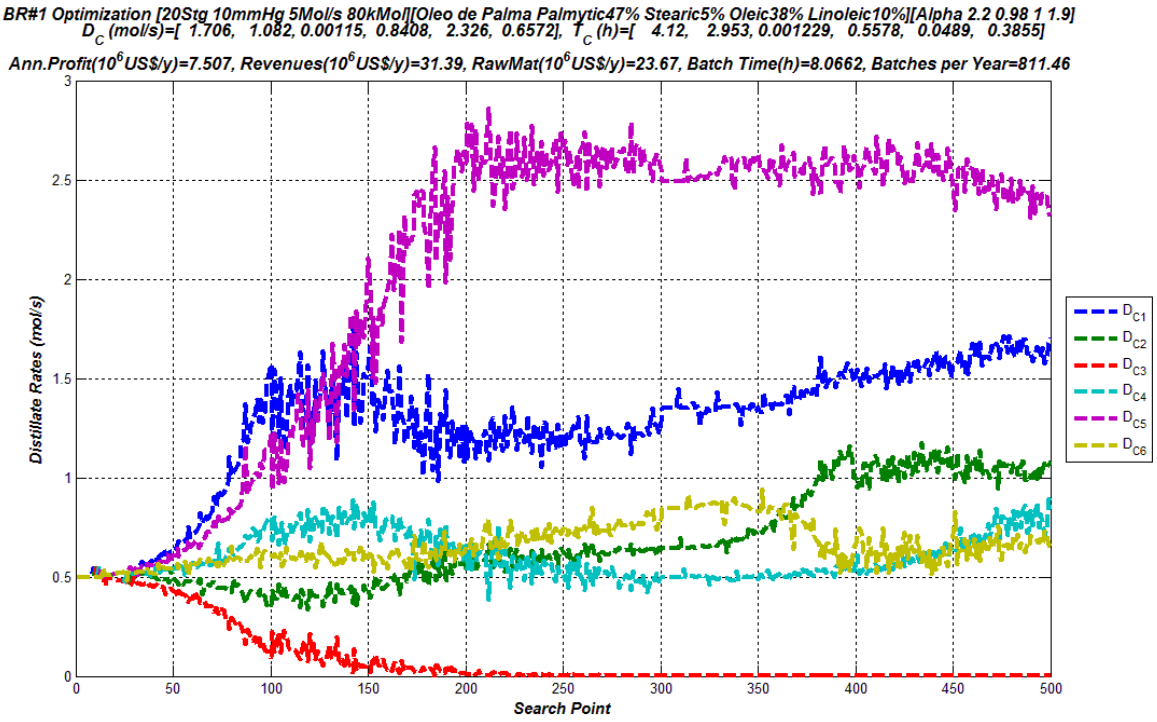
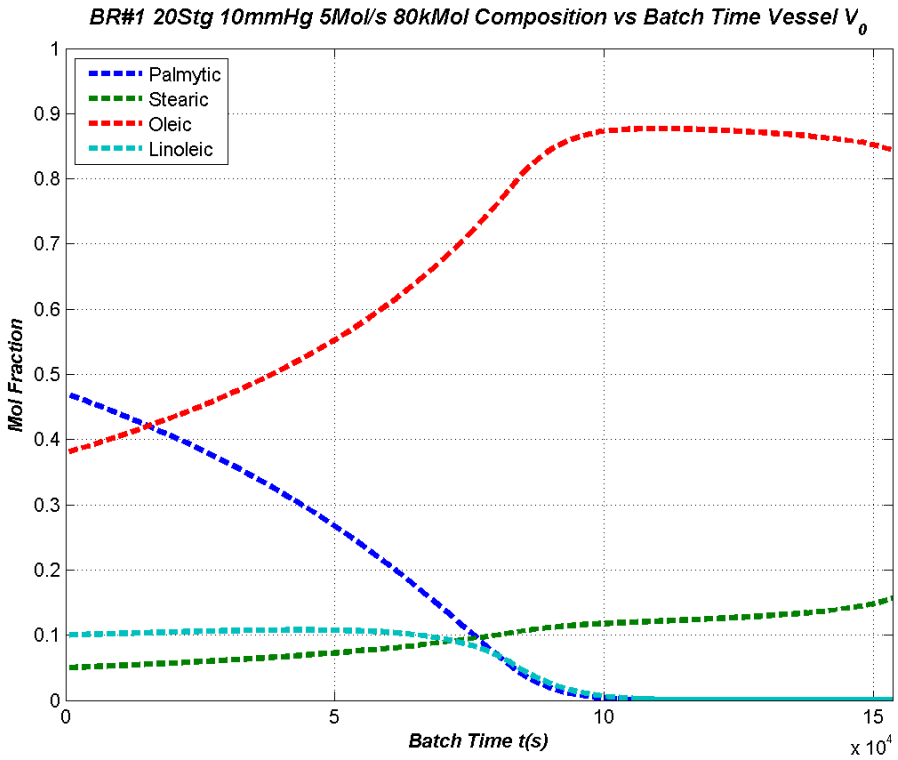
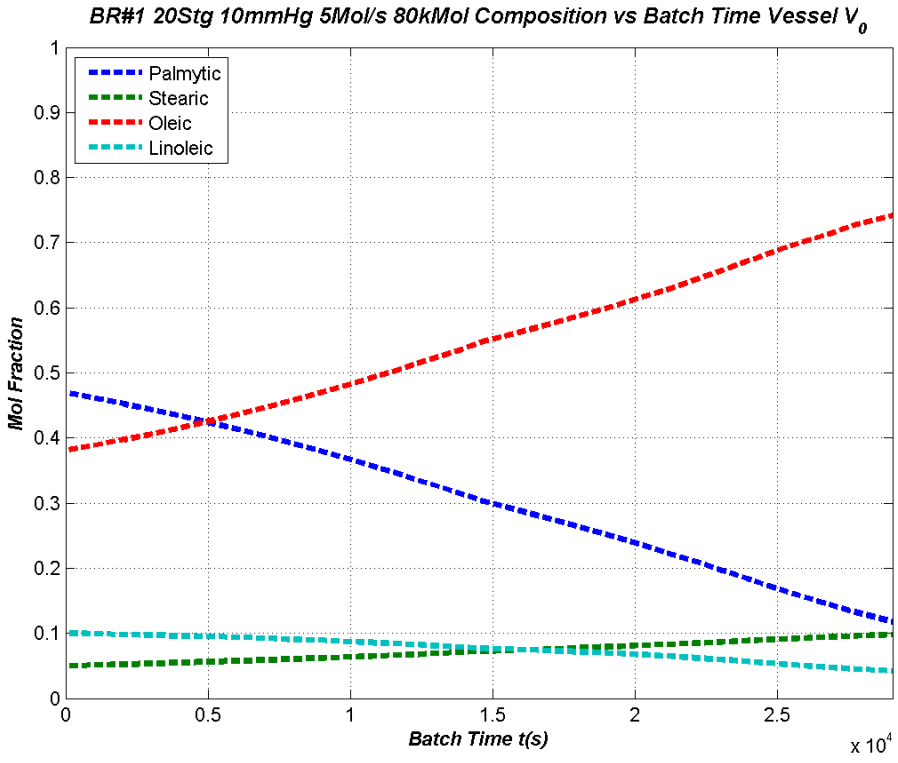


Figura 5.2.2-14 – Curso de otimização de Dc's para a separação do óleo de palma via CDBR

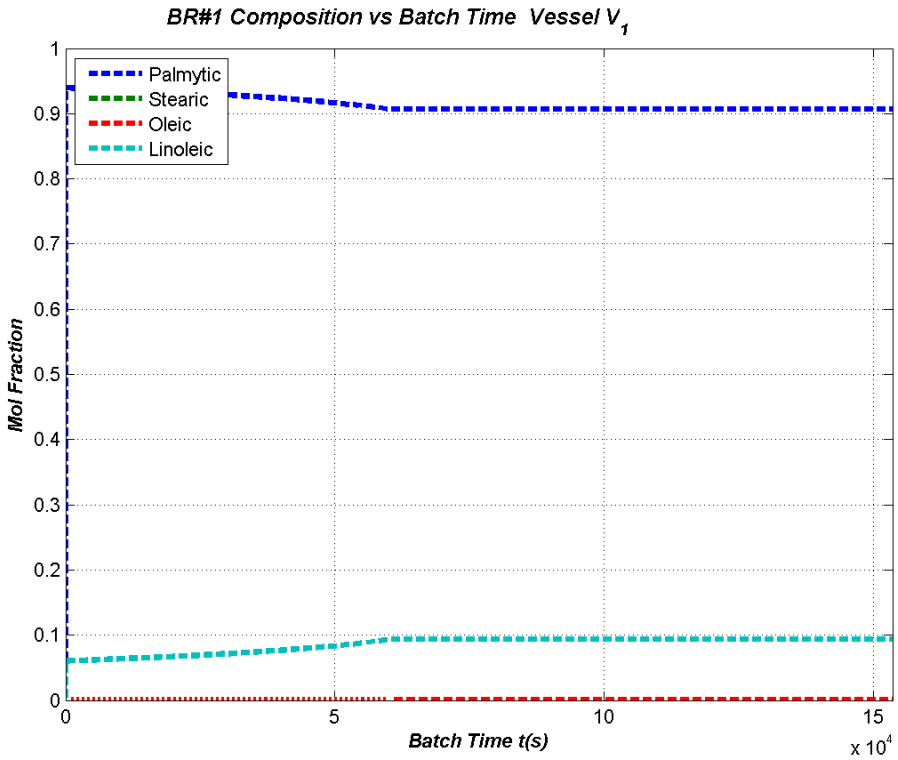


(a)

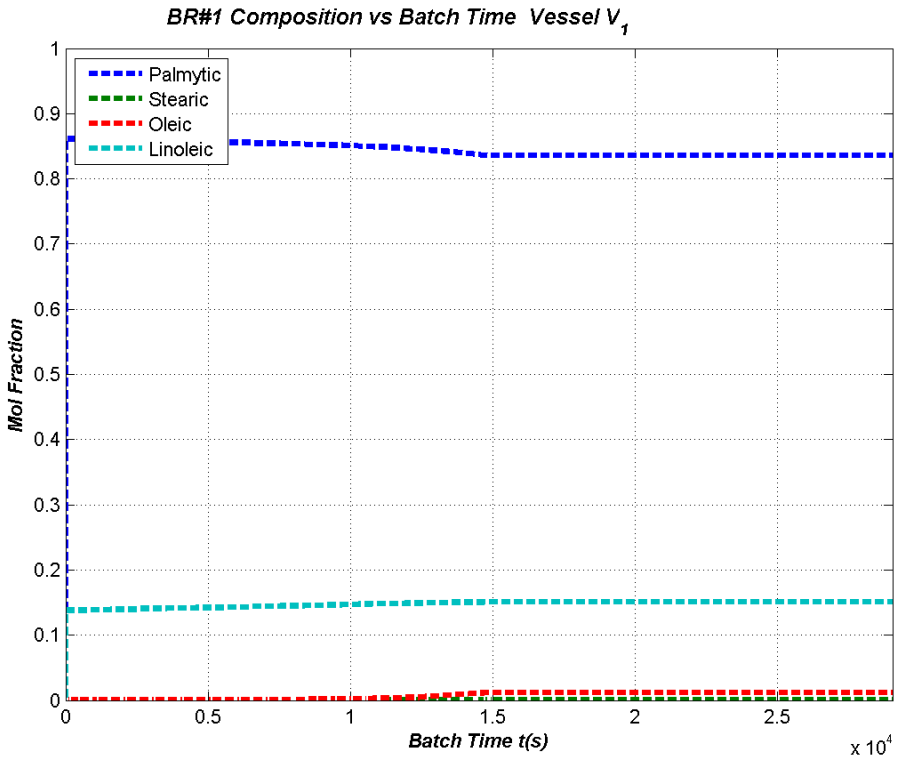


(b)

Figura 5.2.2-15 – Dinâmica do tanque CDBR para o óleo de palma (a) antes e (b) após otimização

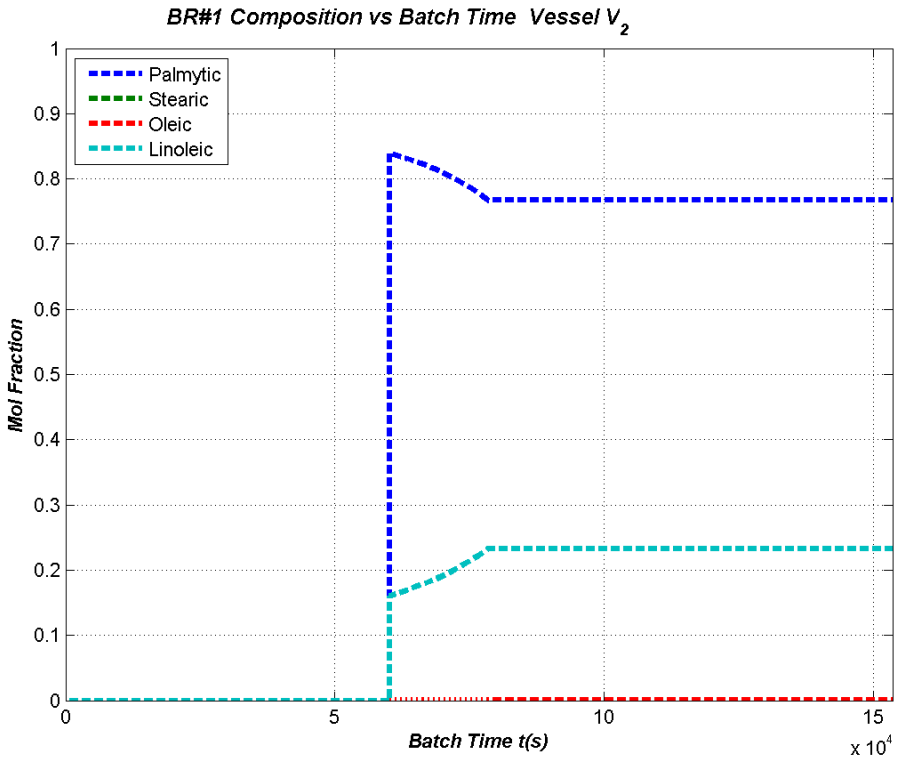


(a)

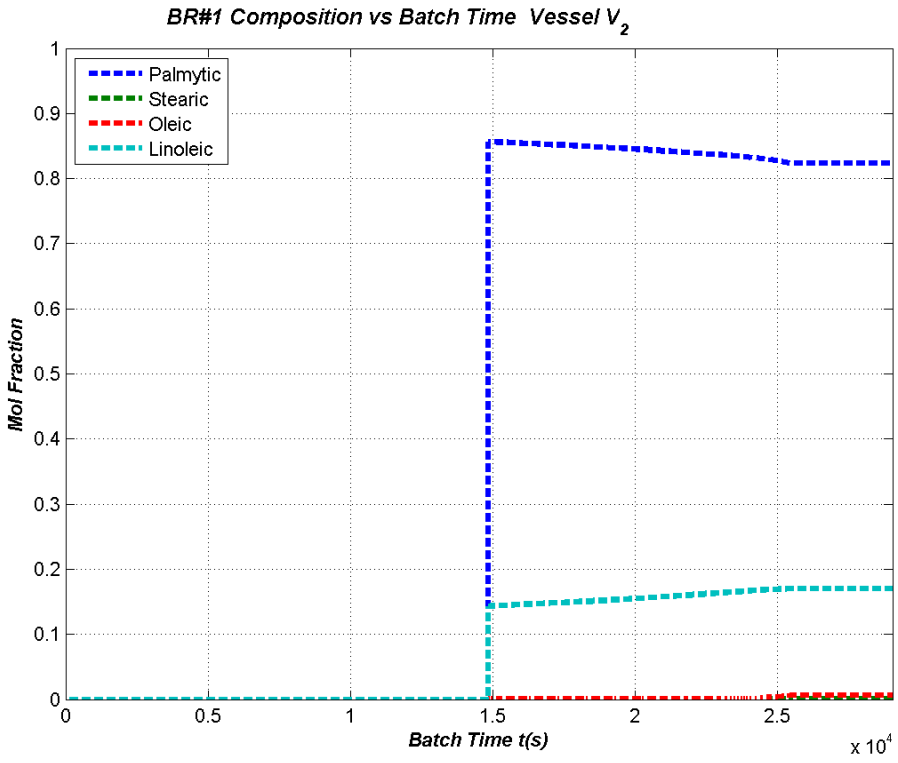


(b)

Figura 5.2.2-16 – Primeira retirada da CDBR para o óleo de palma (a) antes e (b) após otimização

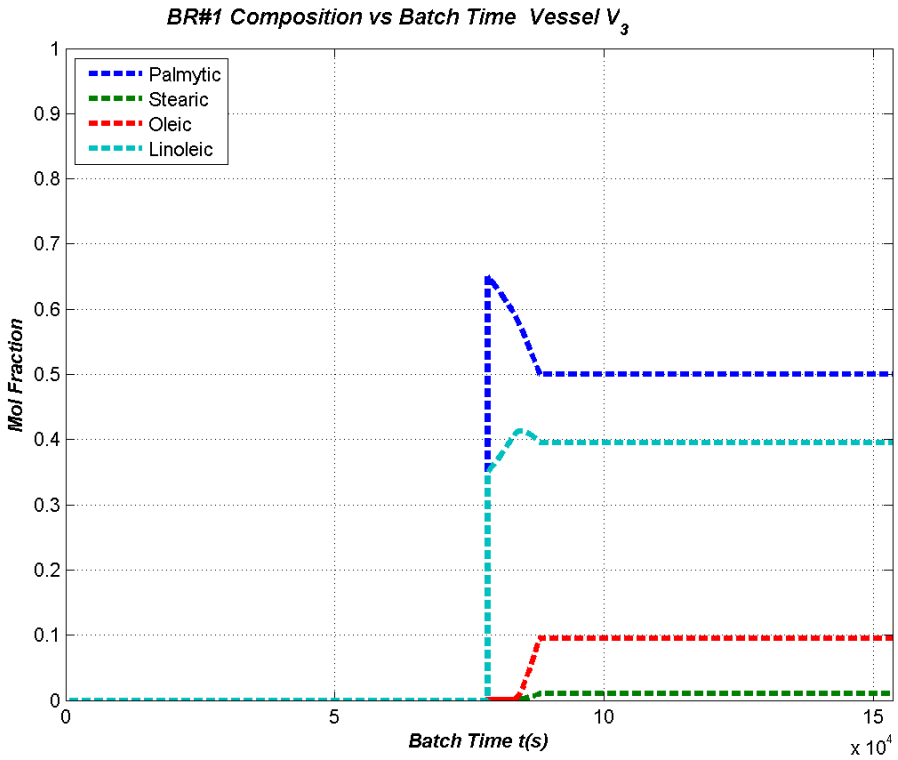


(a)

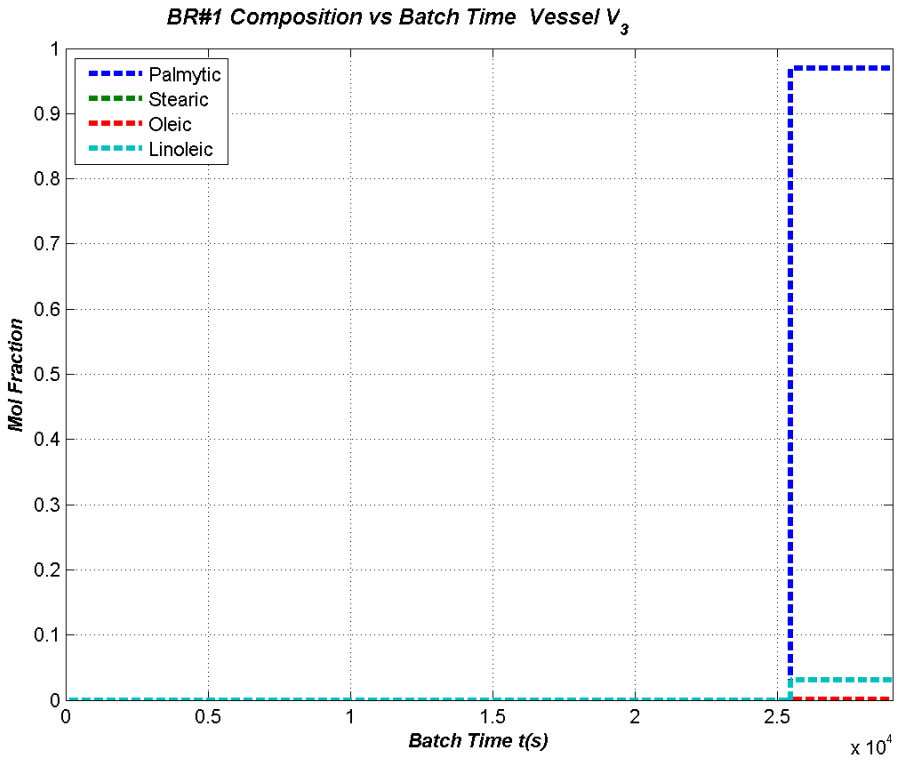


(b)

Figura 5.2.2-17 – Segunda retirada da CDBR para o óleo de palma (a) antes e (b) após otimização

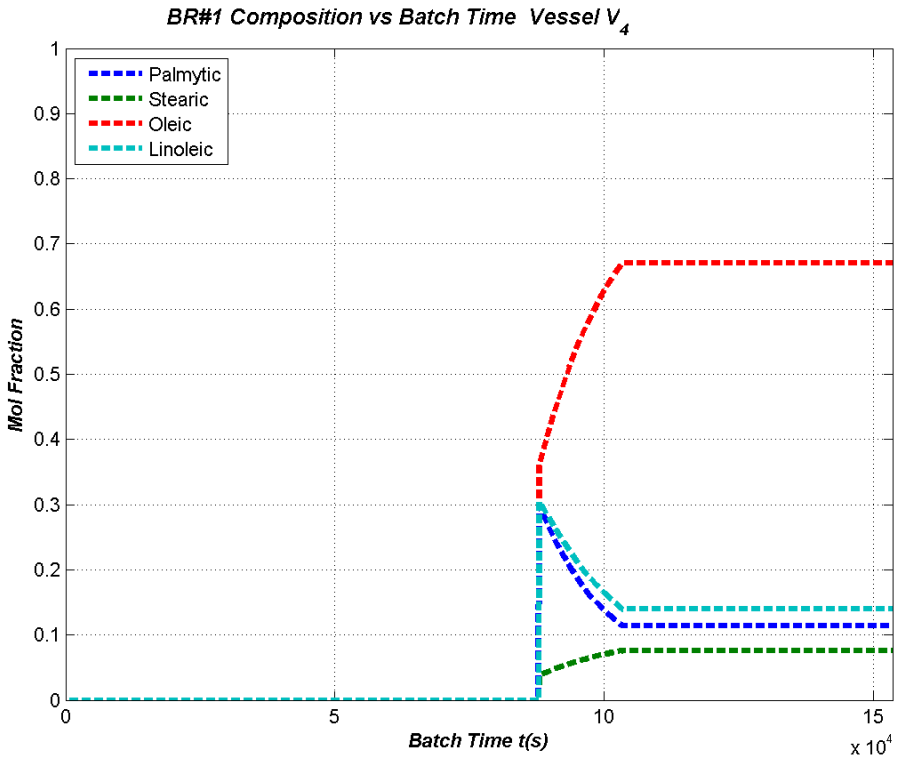


(a)

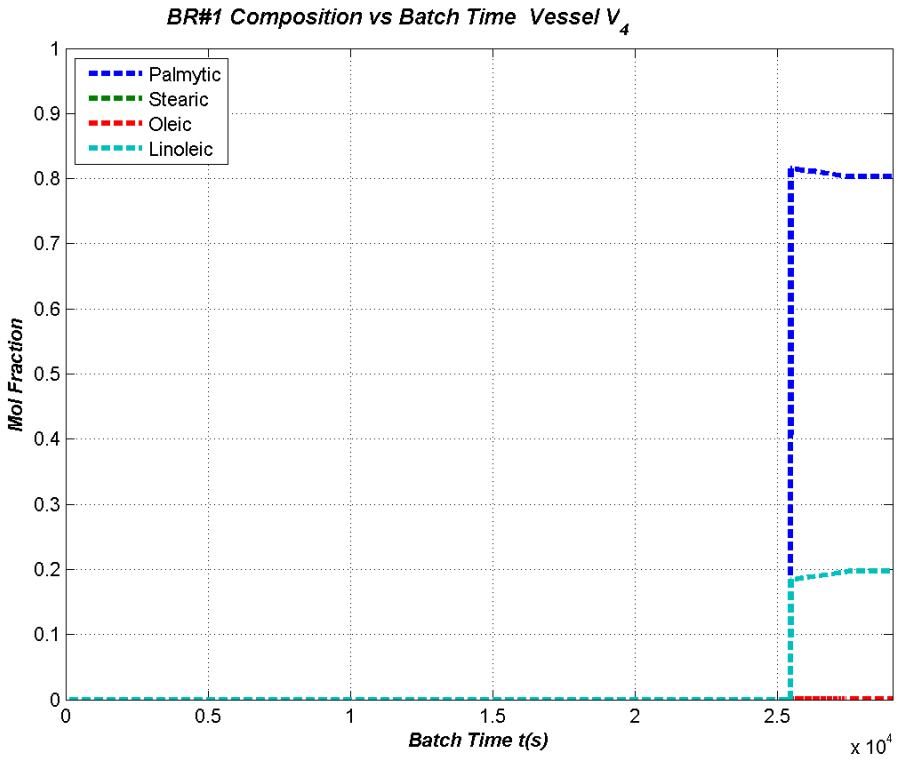


(b)

Figura 5.2.2-18 – Terceira retirada da CDBR para o óleo de palma (a) antes e (b) após otimização

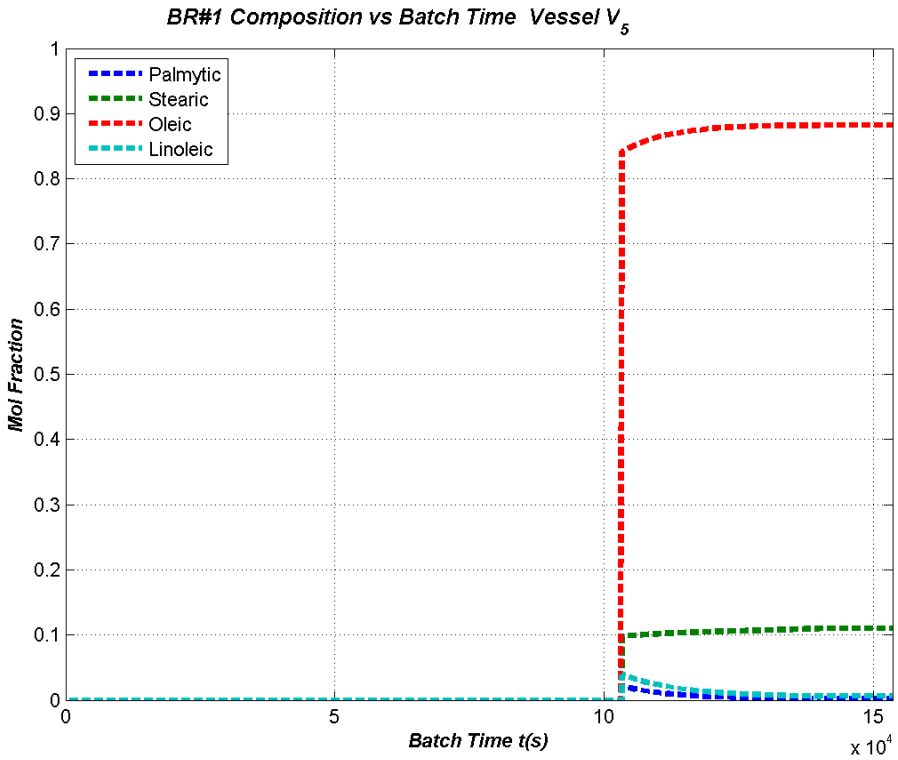


(a)

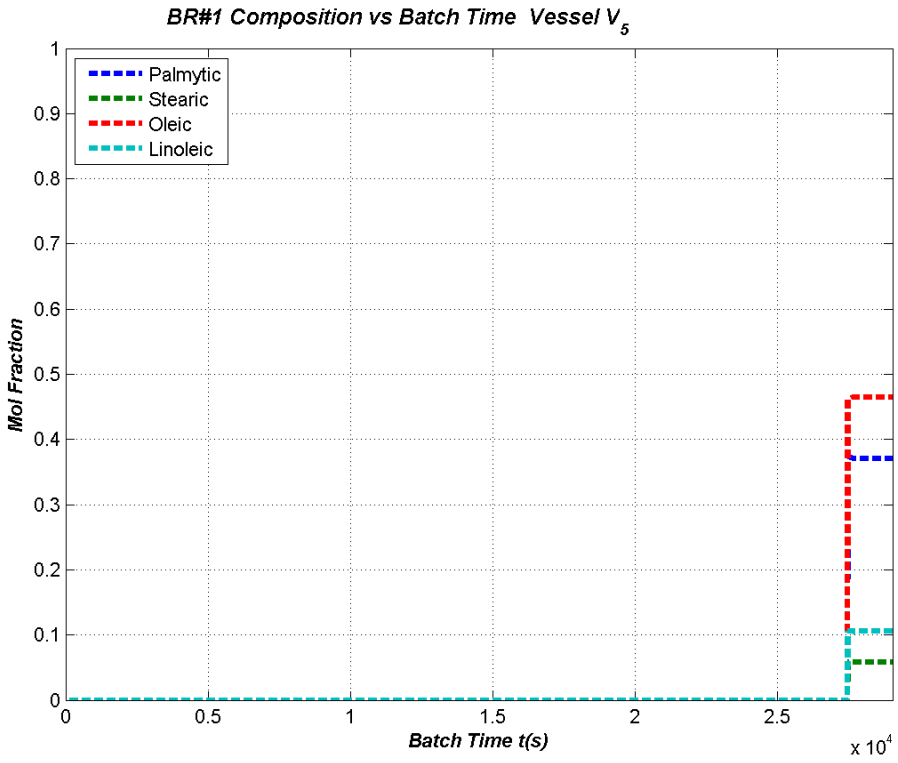


(b)

Figura 5.2.2-19 – Quarta retirada da CDBR para o óleo de palma (a) antes e (b) após otimização

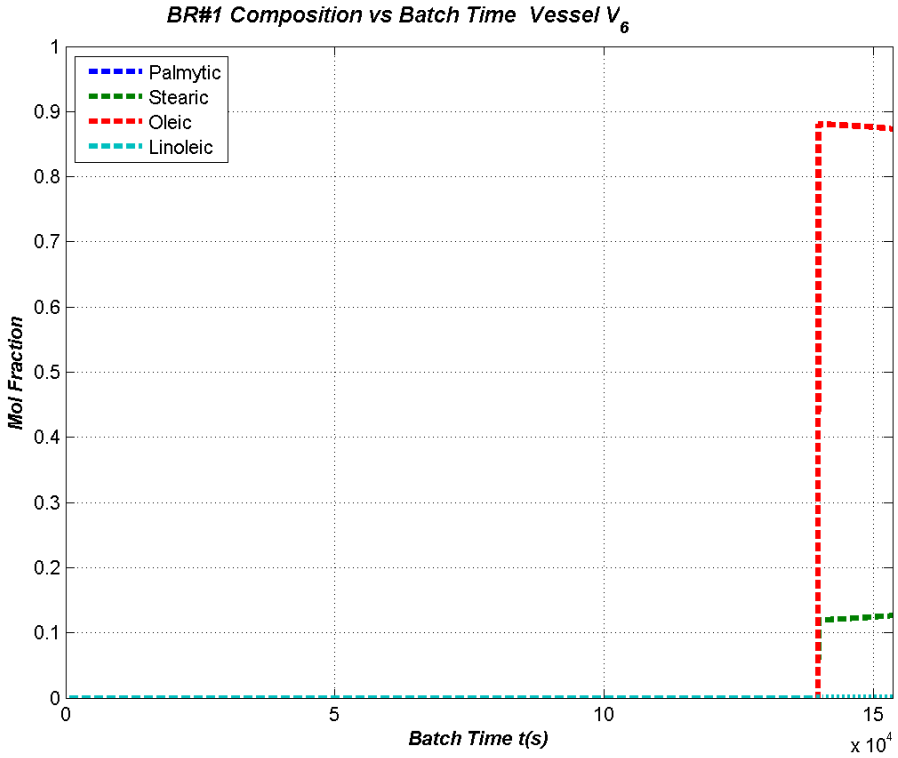


(a)

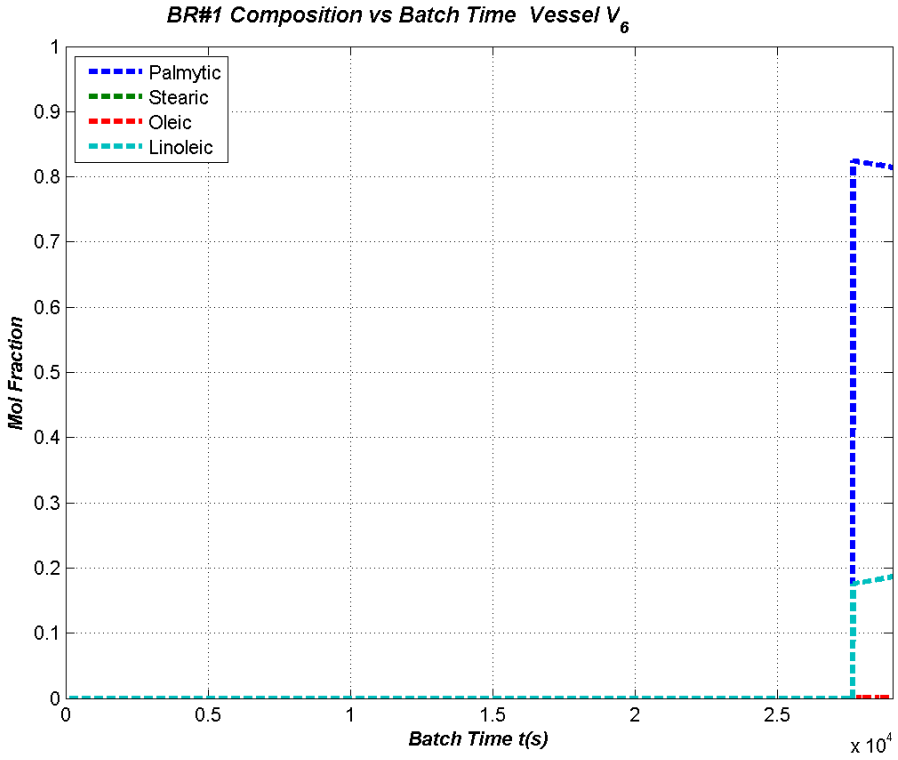


(b)

Figura 5.2.2-20 – Quinta retirada da CDBR para o óleo de palma (a) antes e (b) após otimização

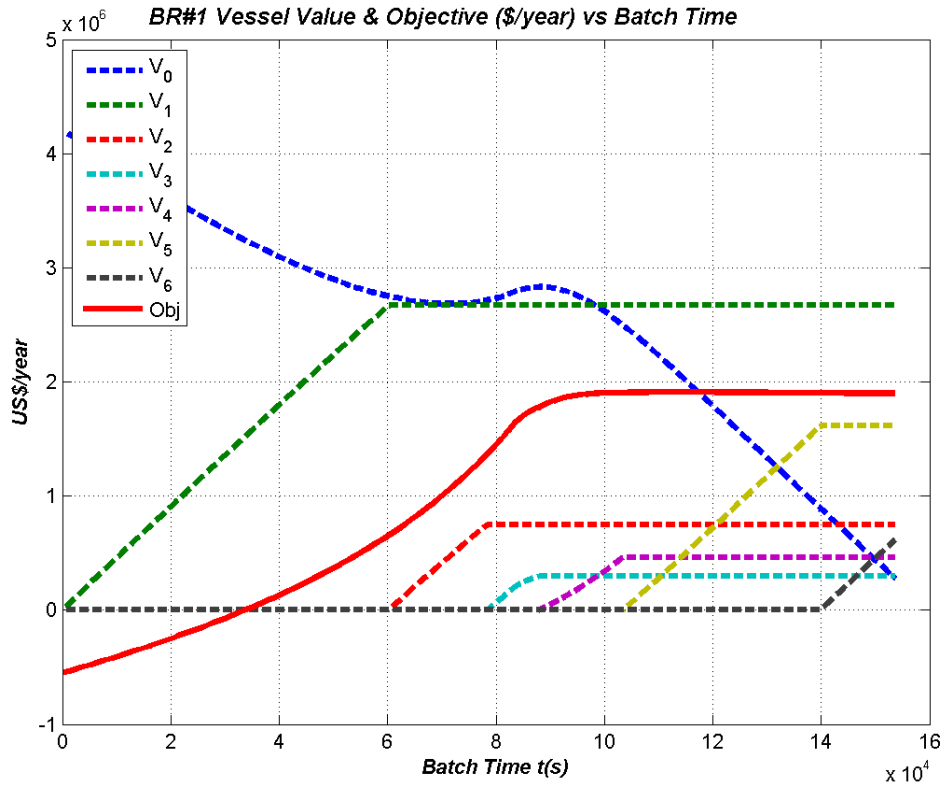


(a)

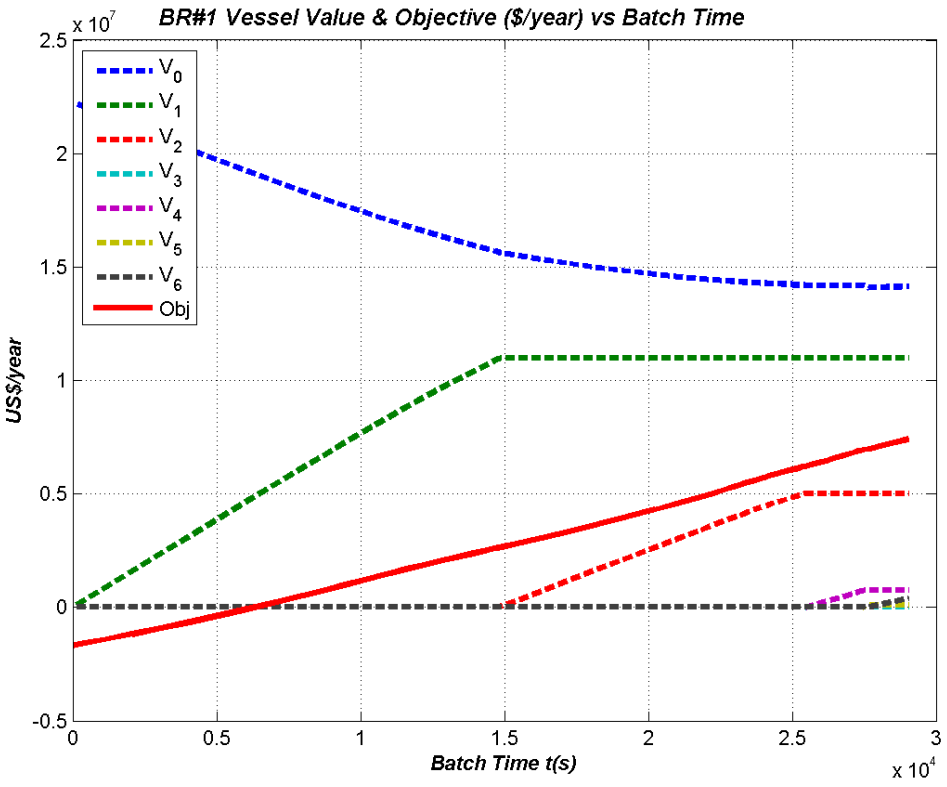


(b)

Figura 5.2.2-21 – Sexta retirada da CDBR para o óleo de palma (a) antes e (b) após otimização



(a)



(b)

Figura 5.2.2-22 – Variação no tempo de *AP* da CDBR para o óleo de palma (a) antes e (b) após otimização

- Separação do Óleo de Palma via CDBTI

A Fig. 5.2.2-23 mostra que o *AP* ao final da otimização subiu de 2,2x10^6 U$/ano para 1,2x10^7 U$/ano. A otimização da CDBTI reduziu o tempo da batelada de 9,5h para 6,8 h, como mostra a Fig. 5.2.2-24. A Fig. 5.2.2-25 mostra o aumento nas retiradas de topo e de fundo.

As Figs. 5.2.2-26 a 5.2.2-32 apresentam simulações da CDBTI antes e após a otimização. Observando essas figuras podemos perceber que o principal produto a ser retirado na seção retificadora foi o ácido palmítico e na seção esgotadora foi o ácido oleico. A Tabela 5.2.2-3 mostra as programações da CDBTI antes e depois da otimização.

Tabela 5.2.2-3 – Programações antes e depois da otimização da CDBTI para o óleo de palma

	FOB ($/ano)	Receita ($/ano)	C_{AT} ($/ano)	T_{BAT} (h)	Tc1 (s)	Tc2 (s)	Tc3 (s)	Dc1 (mol/s)	Dc2 (mol/s)	Dc3 (mol/s)	Bc1 (mol/s)	Bc2 (mol/s)	Bc3 (mol/s)
Antes	2.24E+06	2.26E+07	2.04E+07	9.5	8114	23454	2673	0.13	0.23	0.94	0.59	0.38	21.46
Depois	1.19E+07	4.02E+07	2.83E+07	6.8	3	24497	53	0.52	1.85	3.65	145.44	1.38	5.91

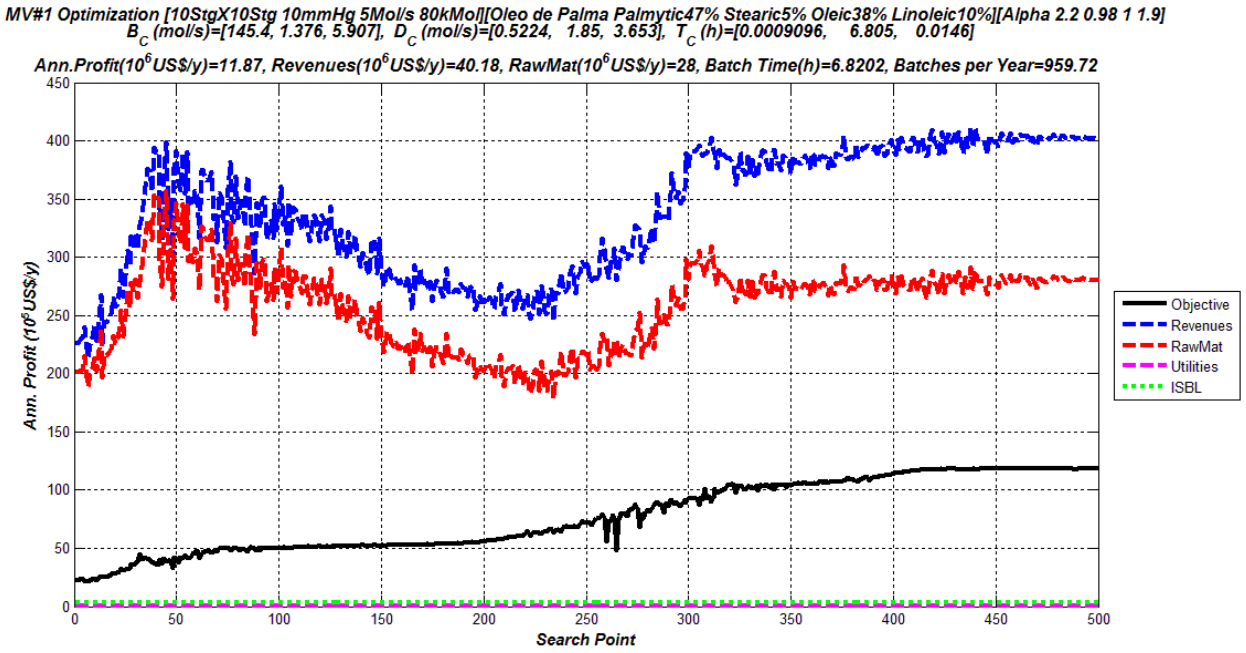


Figura 5.2.2-23 – Curso de otimização de *AP* para a separação do óleo de palma via CDBTI

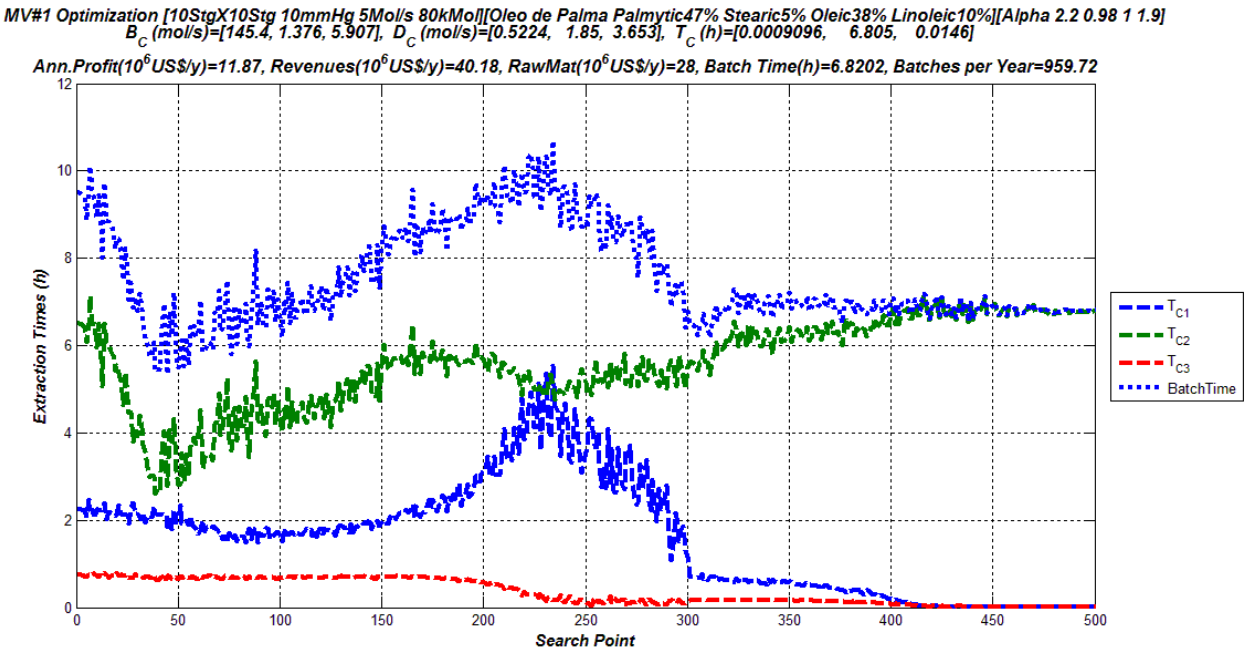


Figura 5.2.2-24 – Curso de otimização de *Tc's* para a separação do óleo de palma via CDBTI

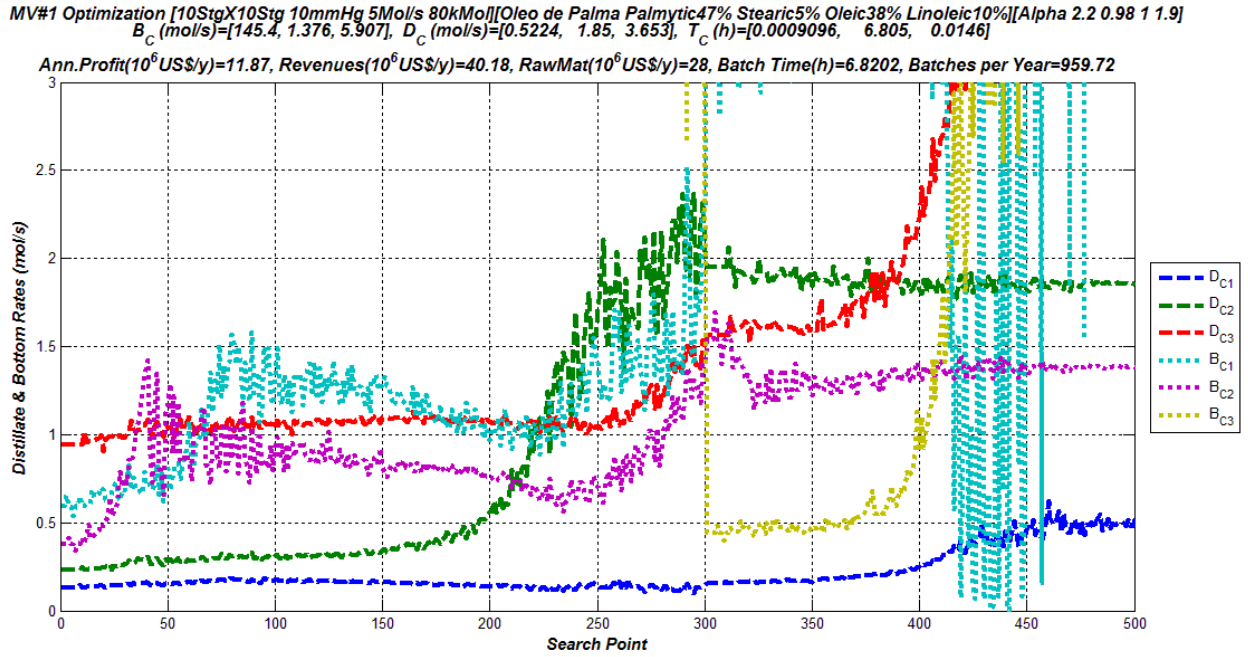
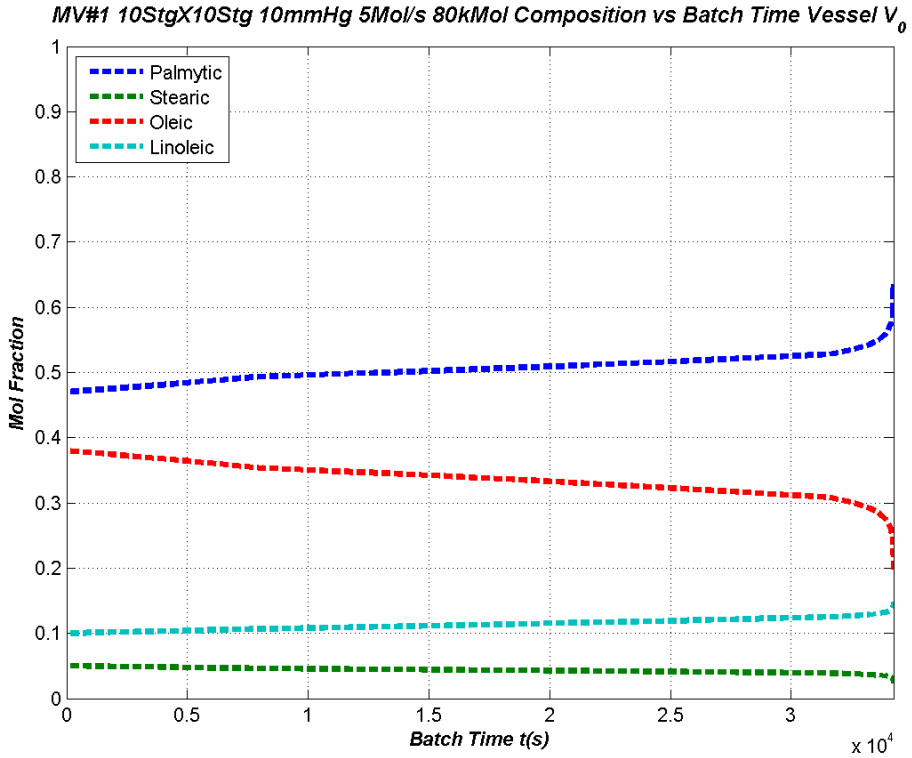
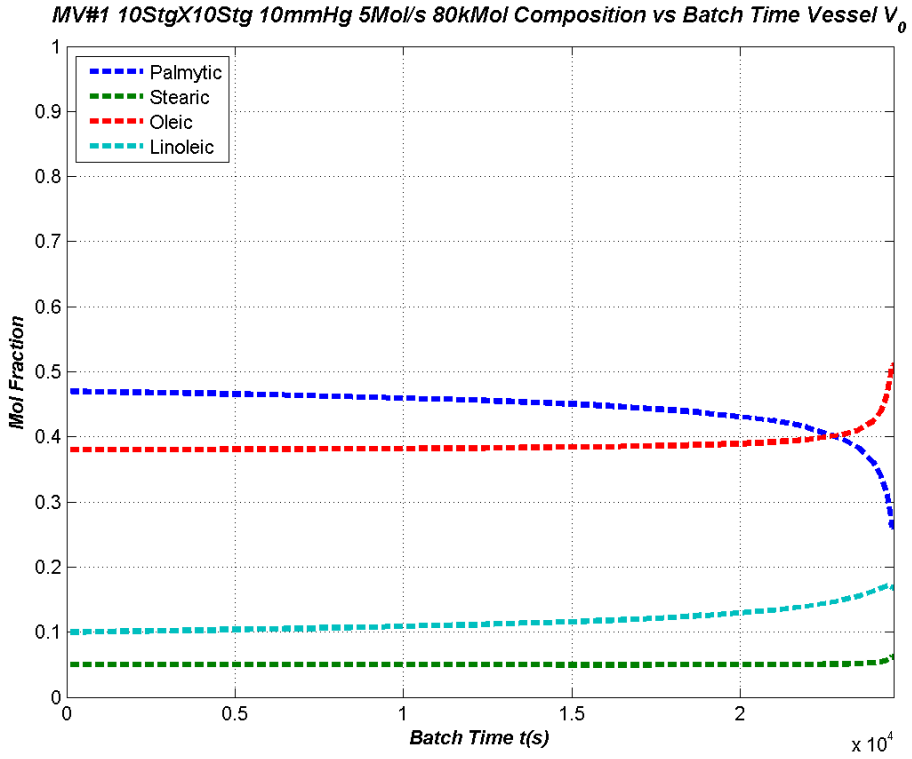


Figura 5.2.2-25– Curso de otimização de Dc's e Bc's na separação do óleo de palma via CDBTI

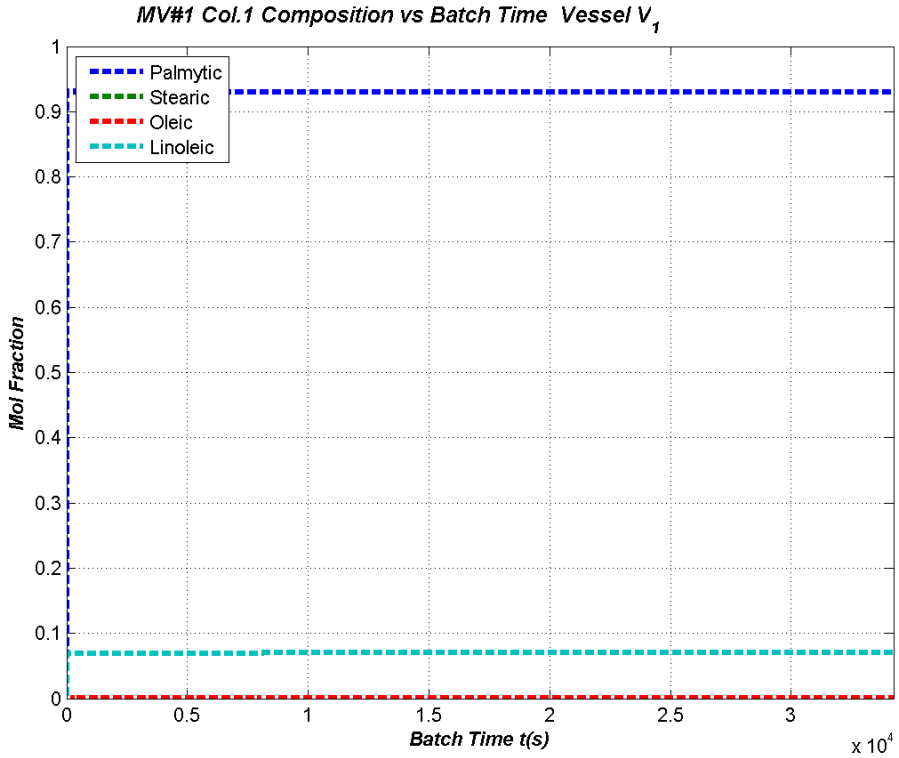


(a)

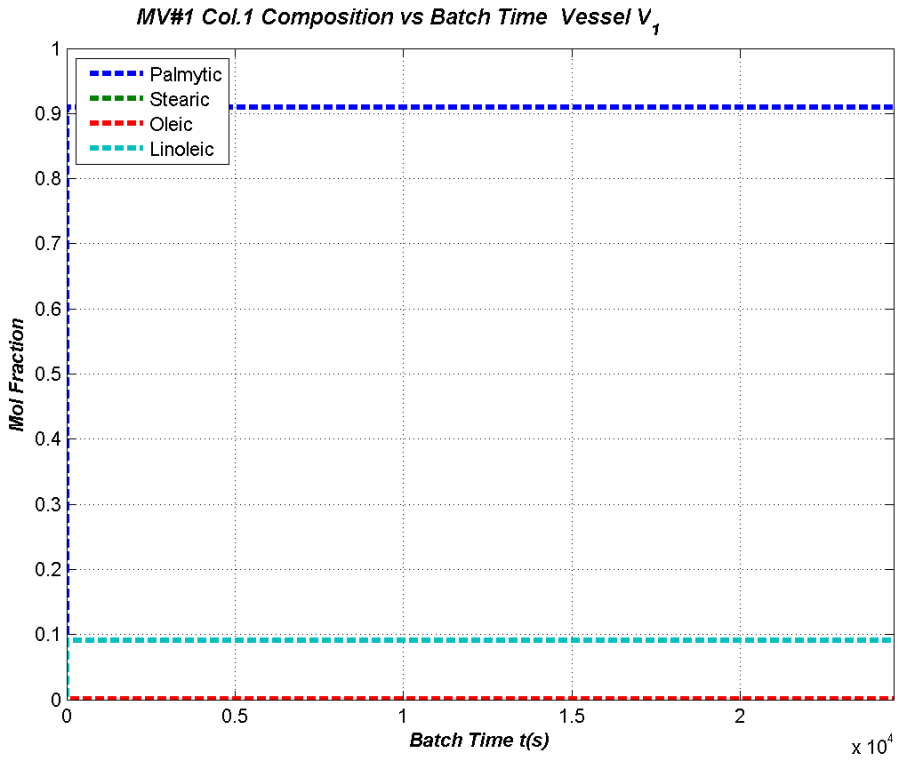


(b)

Figura 5.2.2-26 – Dinâmica do tanque da CDBTI para o óleo de palma (a) antes e (b) após otimização

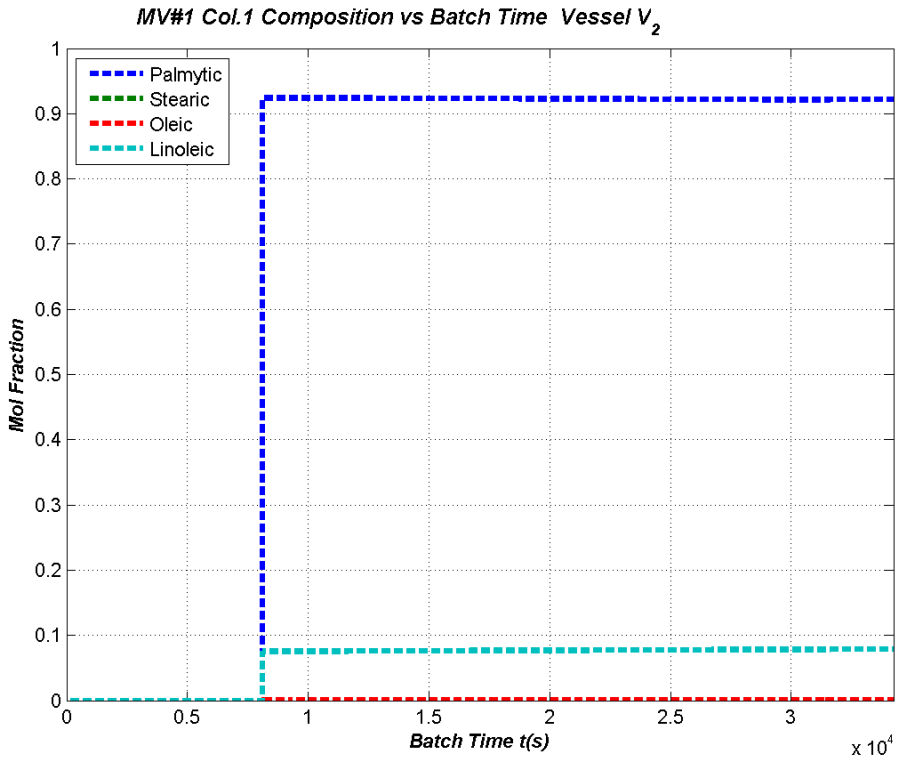


(a)

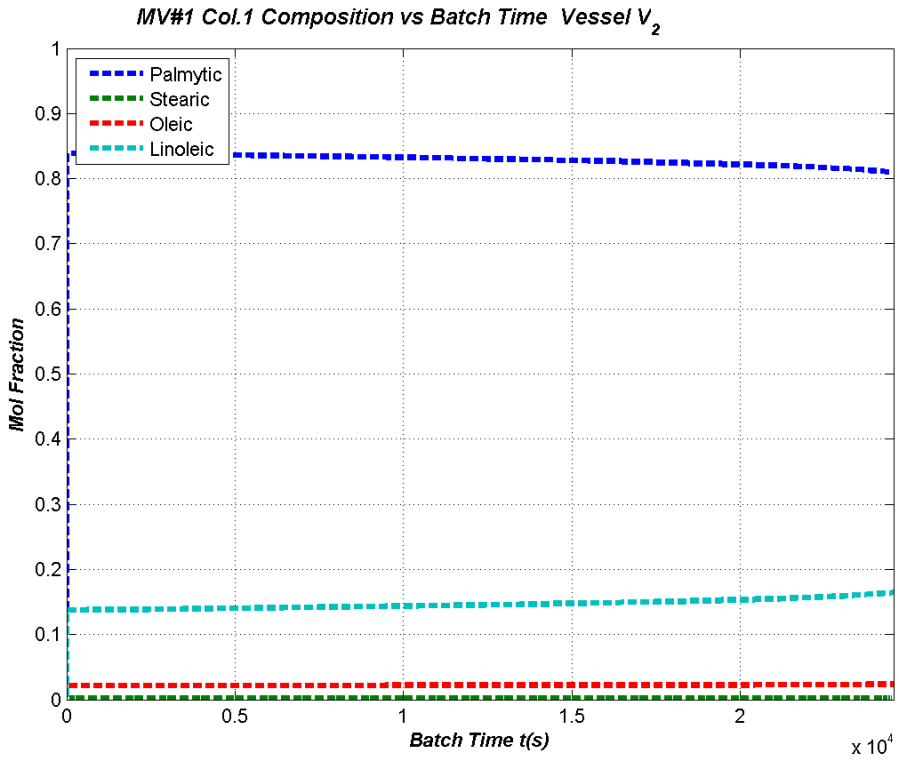


(b)

Figura 5.2.2-27 – Primeira retirada da seção retificadora da CDBTI para o óleo de palma (a) antes e (b) após otimização

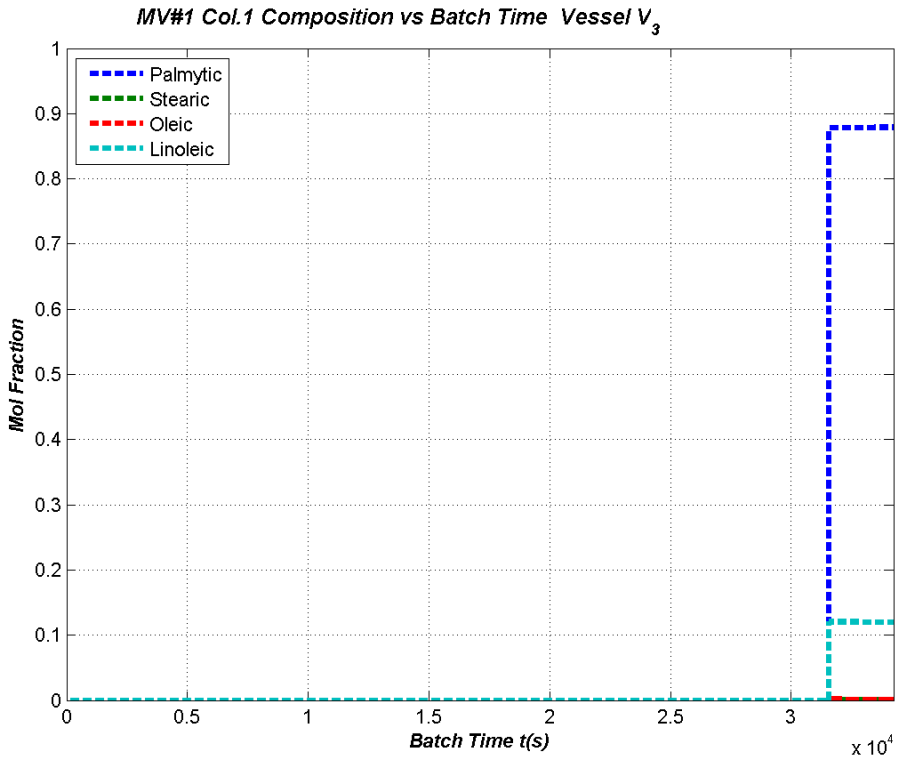


(a)

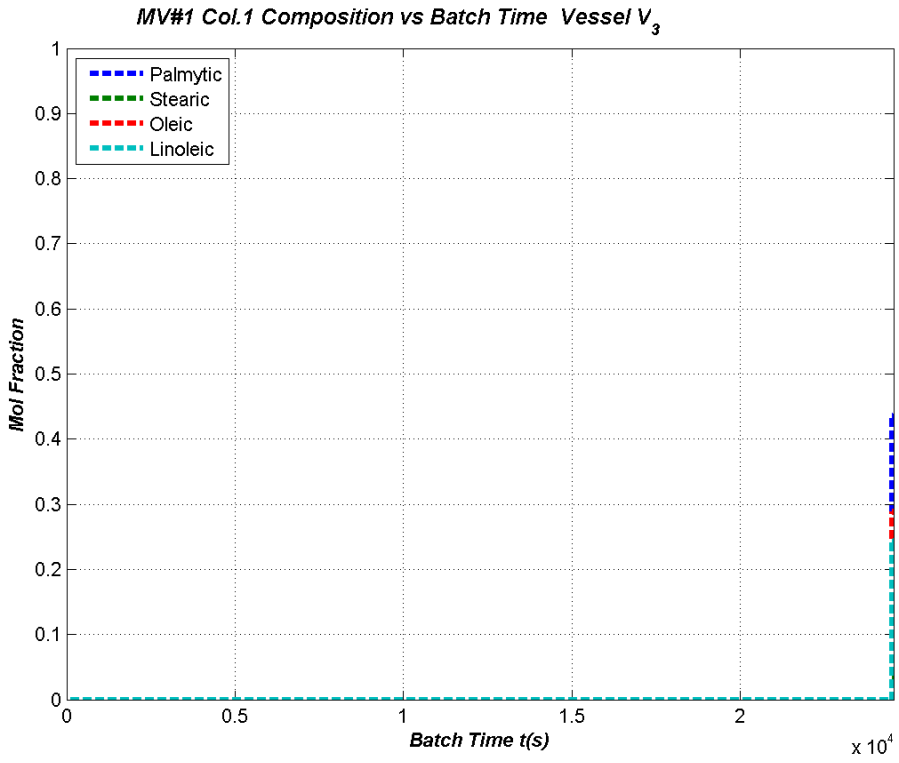


(b)

Figura 5.2.2-28 – Segunda retirada da seção retificadora da CDBTI para o óleo de palma (a) antes e (b) após otimização

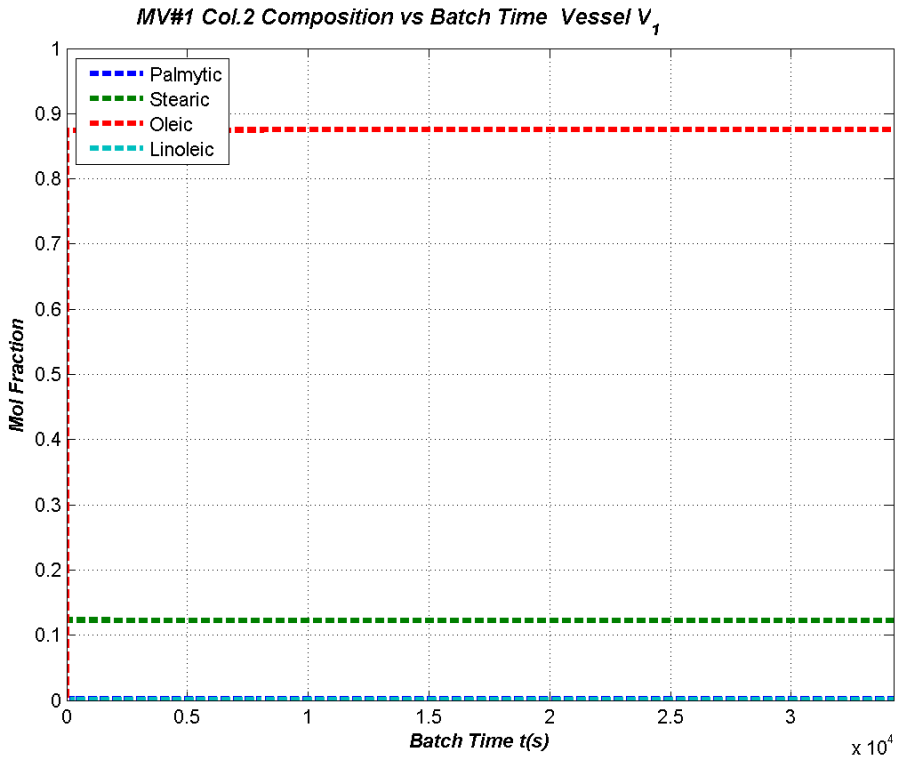


(a)

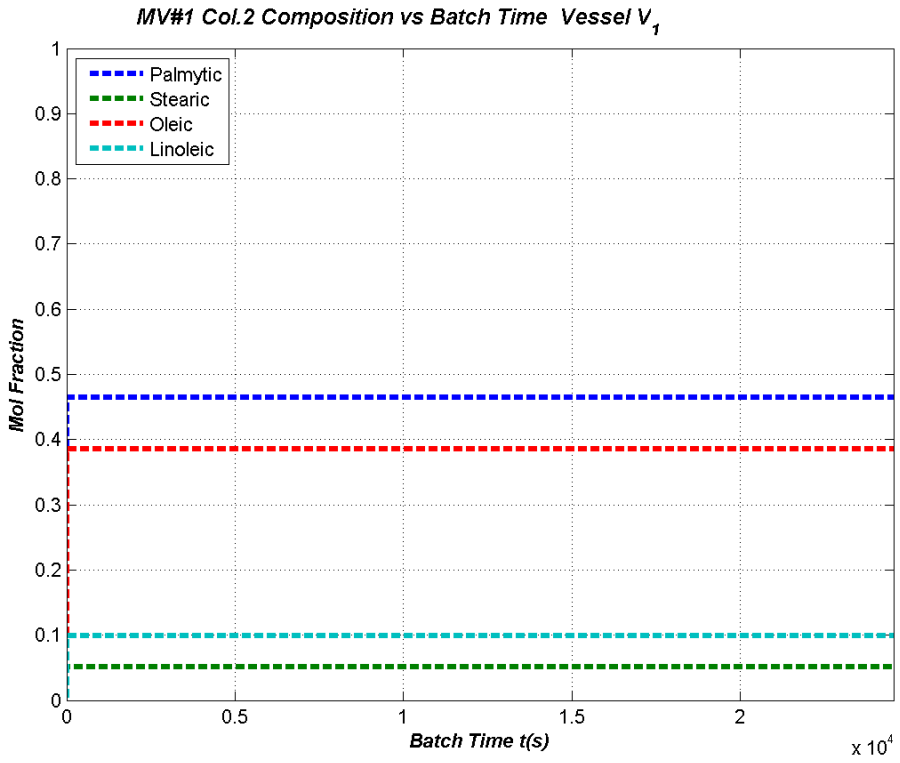


(b)

Figura 5.2.2-29 – Terceira retirada da seção retificadora da CDBTI para o óleo de palma (a) antes e (b) após otimização

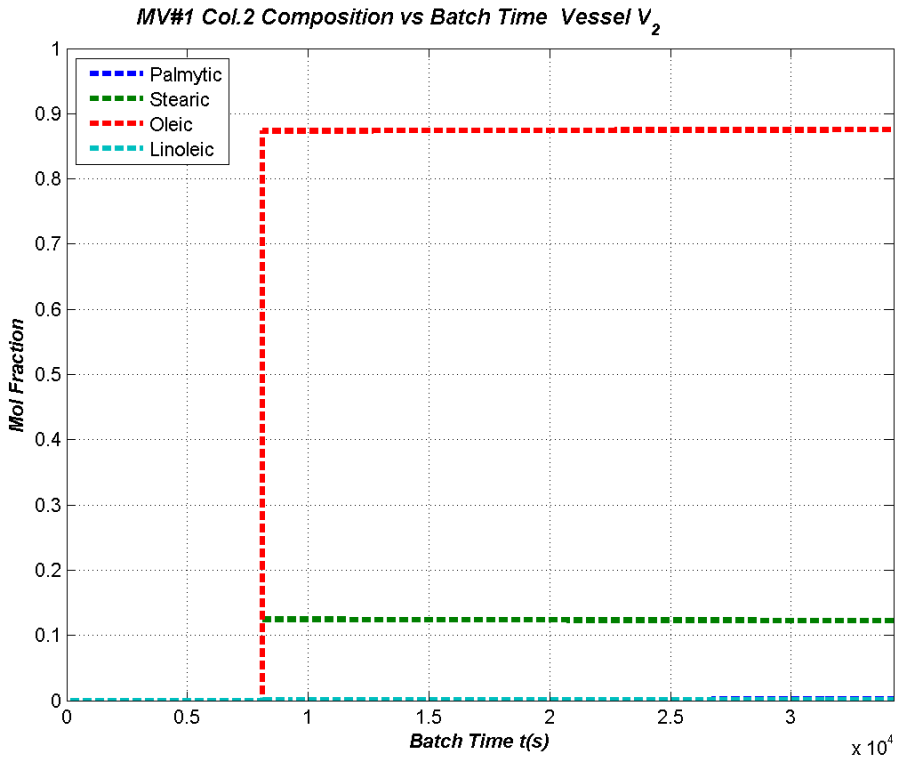


(a)

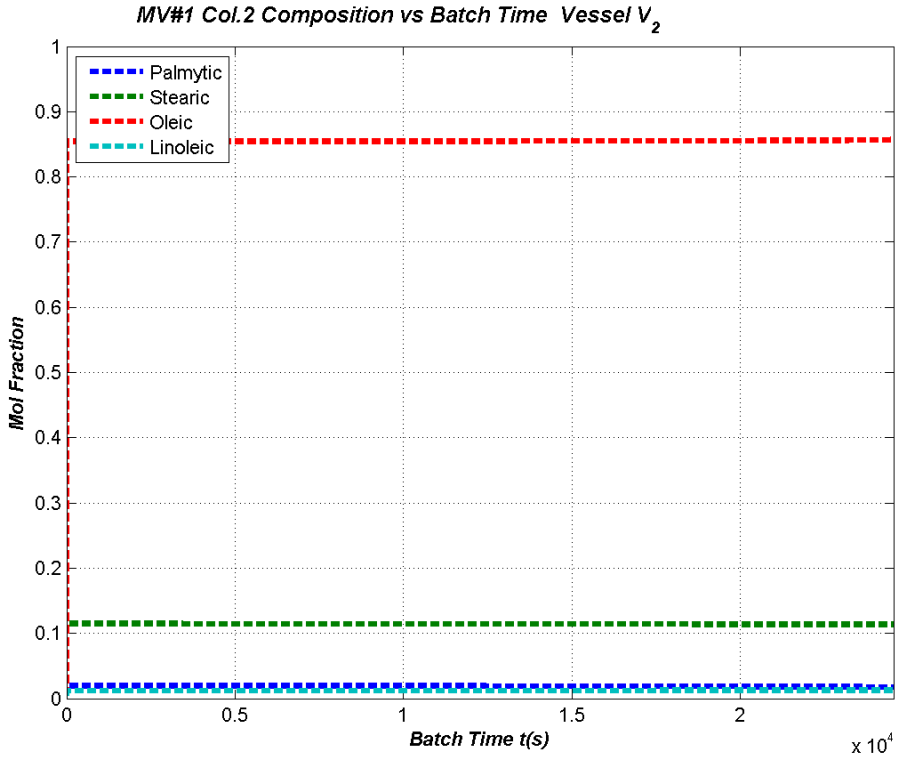


(b)

Figura 5.2.2-30 – Primeira retirada da seção esgotadora da CDBTI para o óleo de palma (a) antes e (b) após otimização

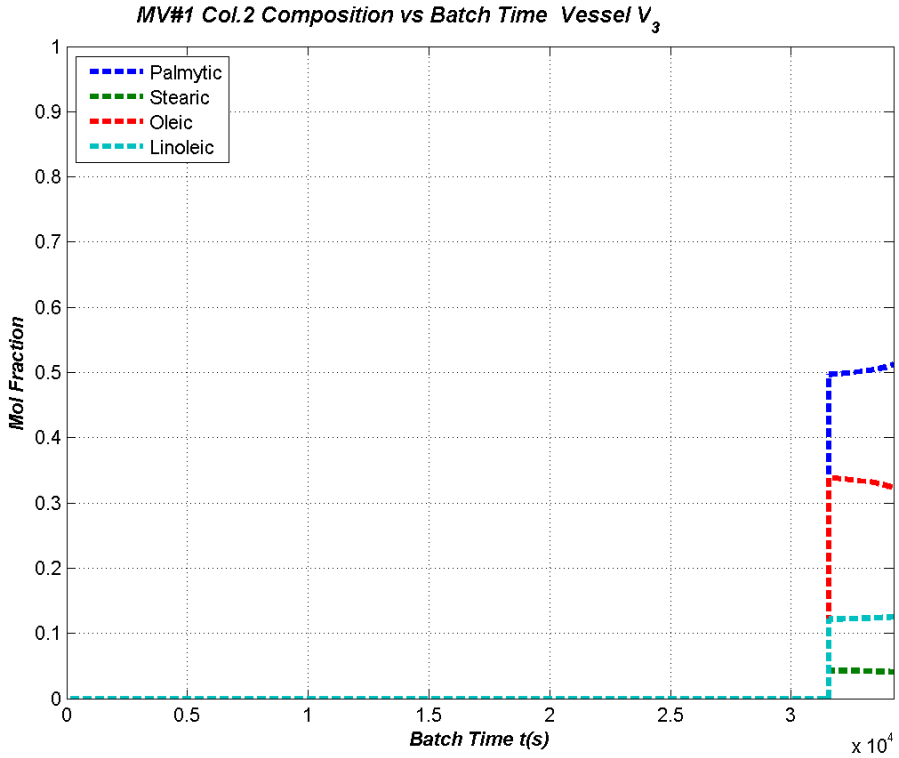


(a)

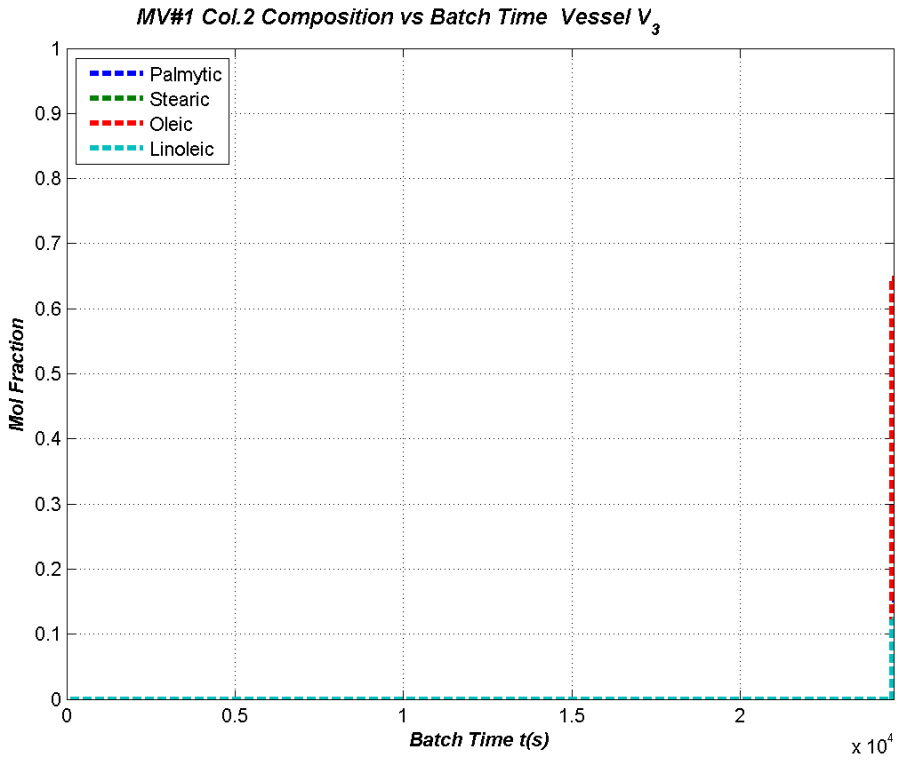


(b)

Figura 5.2.2-31 – Segunda retirada da seção esgotadora da CDBTI para o óleo de palma (a) antes e (b) após otimização

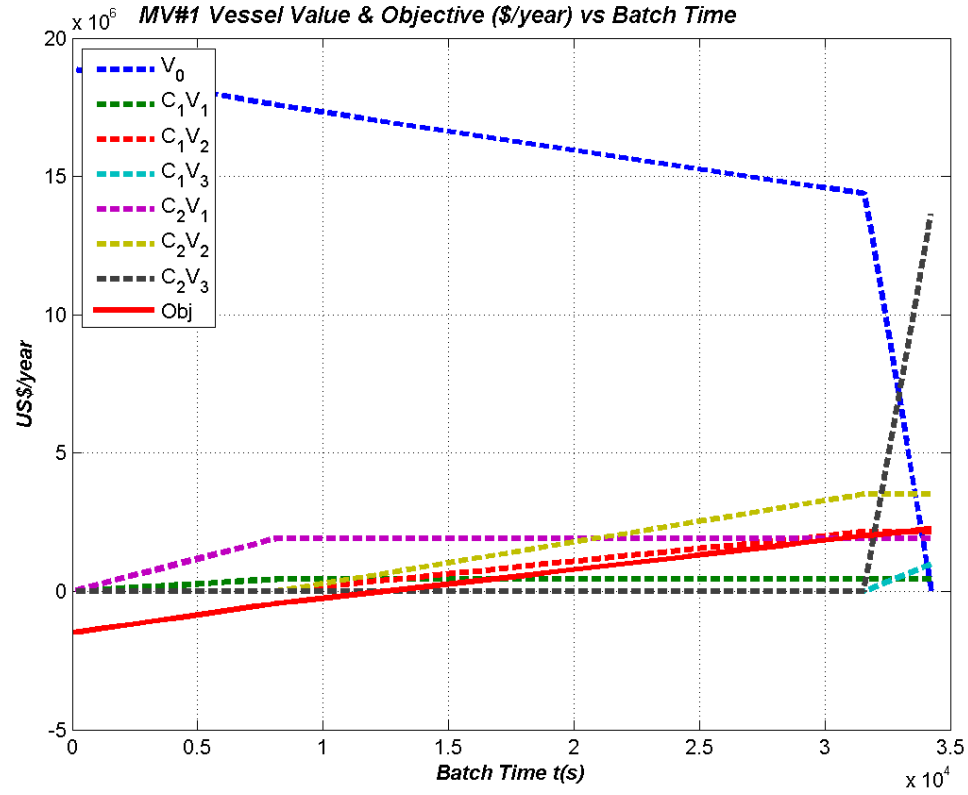


(a)

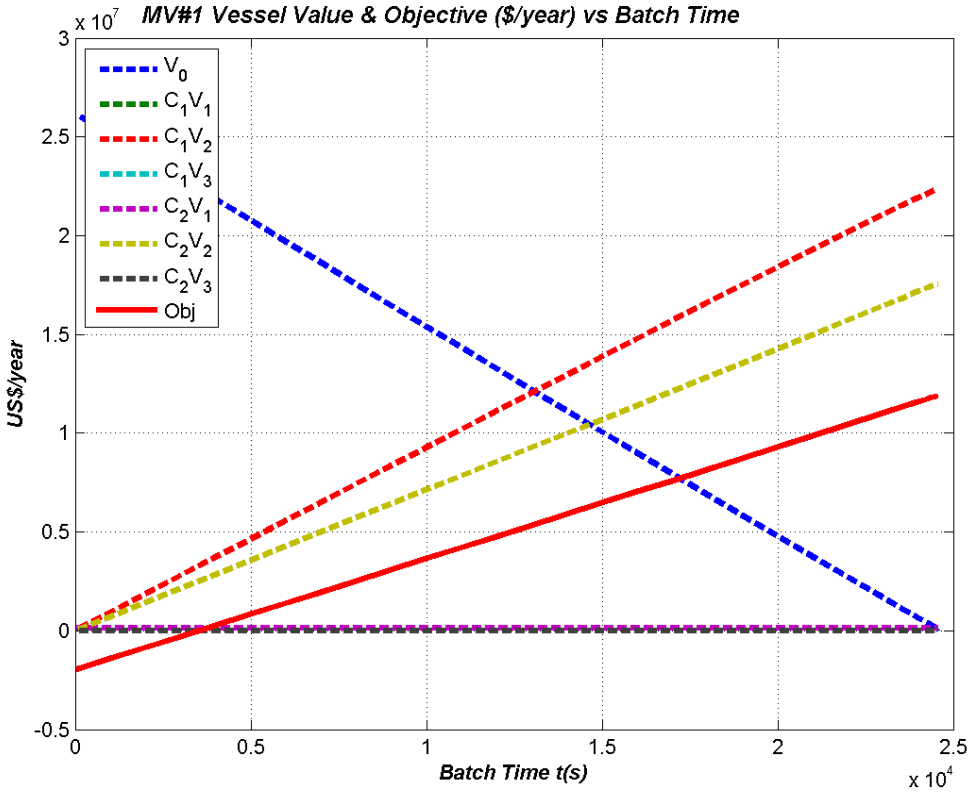


(b)

Figura 5.2.2-32 – Terceira retirada da seção esgotadora da CDBTI para o óleo de palma (a) antes e (b) após otimização



(a)



(b)

Figura 5.2.2-33 – Variação no tempo de *AP* da CDBTI para o óleo de palma (a) antes e (b) após otimização

5.2.3 Separação Do Óleo De Milho

A seguir, comparando-se CDBE, CDBR e CDBTI, tem-se que, para o óleo de milho, a CDBTI foi a de maior lucro anualizado. A CDBTI conseguiu separar melhor as frações de ácido linoleico na seção retificadora e ácido oleico na seção esgotadora.

- Separação do Óleo de Milho via CDBE

A Fig. 5.2.3-1 mostra que *AP* ao final da otimização subiu de 2,6x10^6 U$/ano para 7,6x$10^6$ U$/ano, já a Fig. 5.2.3-2 mostra a queda do tempo da batelada de aproximadamente 35 horas a 6,5 horas. A Fig. 5.2.3-3 mostra o aumento nas retiradas do fundo. As Figs. 5.2.3-4 a 5.2.3-8 apresentam simulações dinâmicas da CDBE antes e após otimização. Nessas figuras podemos perceber que o principal produto retirado foi o ácido oleico enquanto os ácidos palmítico e linoleico ficaram no tanque principal por serem os mais voláteis. A Fig. 5.2.3-9 apresenta o crescimento de *AP* ao longo da batelada. A Tabela 5.2.3-1 mostra as programações antes e depois da otimização.

Tabela 5.2.3-1 – Programações antes e depois da otimização da CDBE para o óleo de milho

	FOB ($/ano)	Receita ($/ano)	C_{AT} ($/ano)	T_{BAT} (h)	Tc1 (s)	Tc2 (s)	Tc3 (s)	Tc4 (s)	Bc1 (mol/s)	Bc2 (mol/s)	Bc3 (mol/s)	Bc4 (mol/s)
Antes	2.58E+06	7.84E+06	5.26E+06	35.2	39168	24480	44064	19008	0.55	0.55	0.55	0.55
Depois	7.55E+06	3.46E+07	2.70E+07	6.5	11249	11924	60	267	0.88	0.58	3.56	1.33

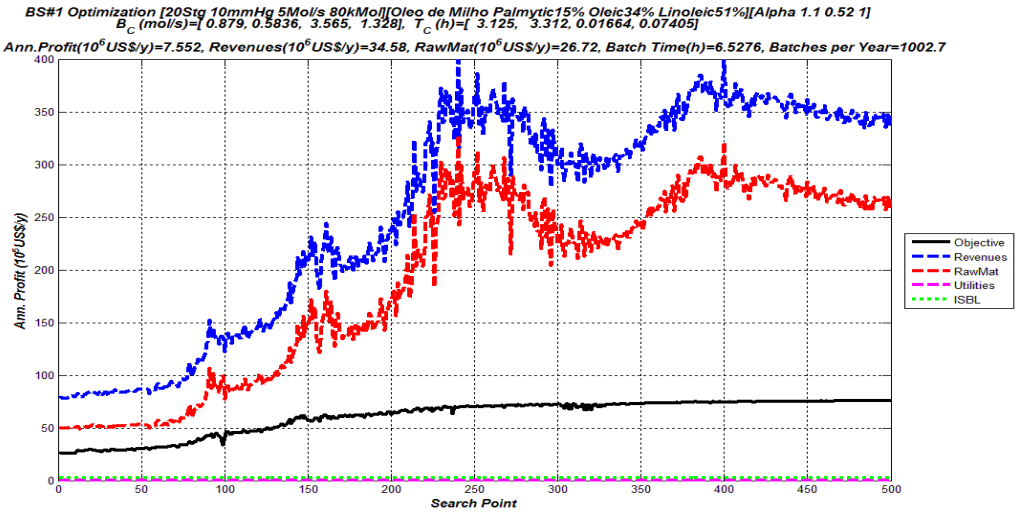


Figura 5.2.3-1 – Curso de otimização de *AP* para a separação do óleo de milho via CDBE

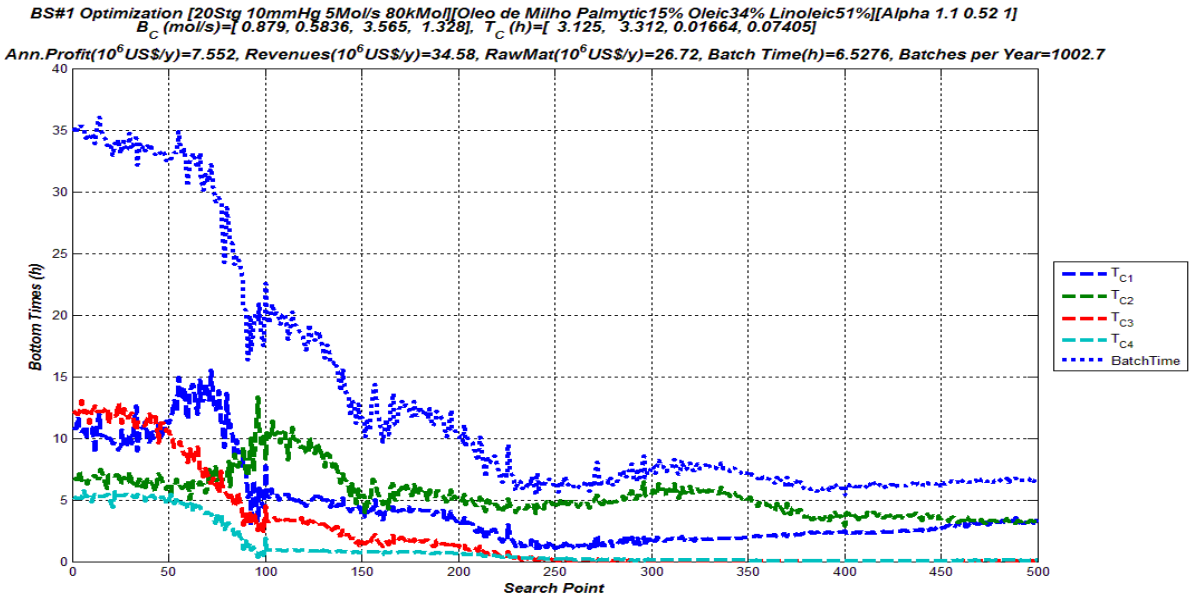


Figura 5.2.3-2 – Curso de otimização de *Tc's* para a separação do óleo de milho via CDBE

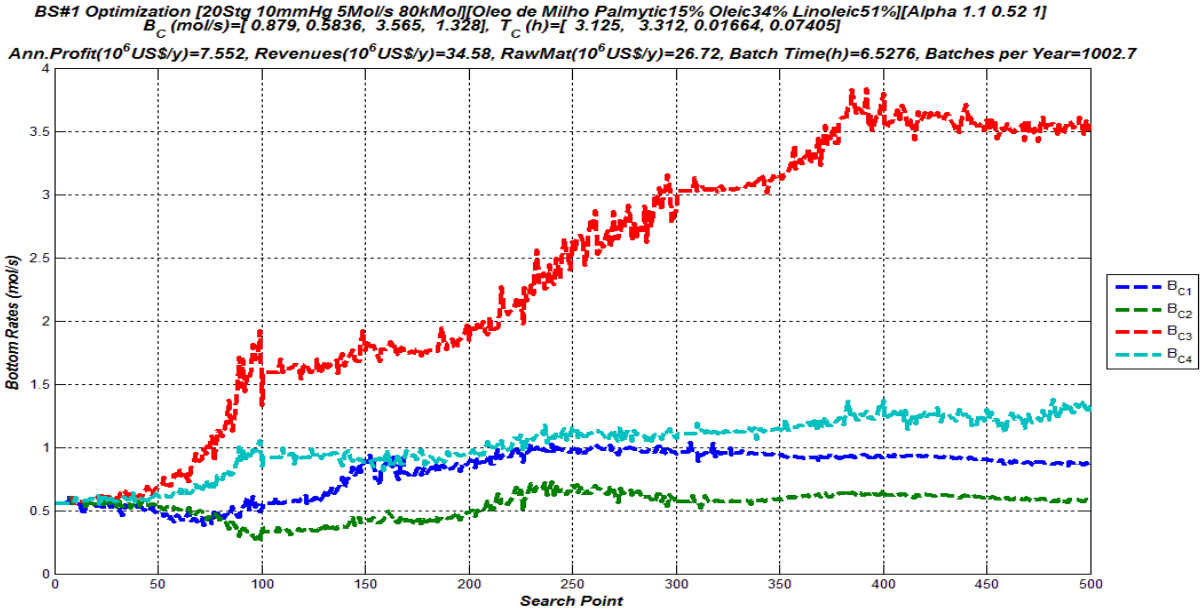
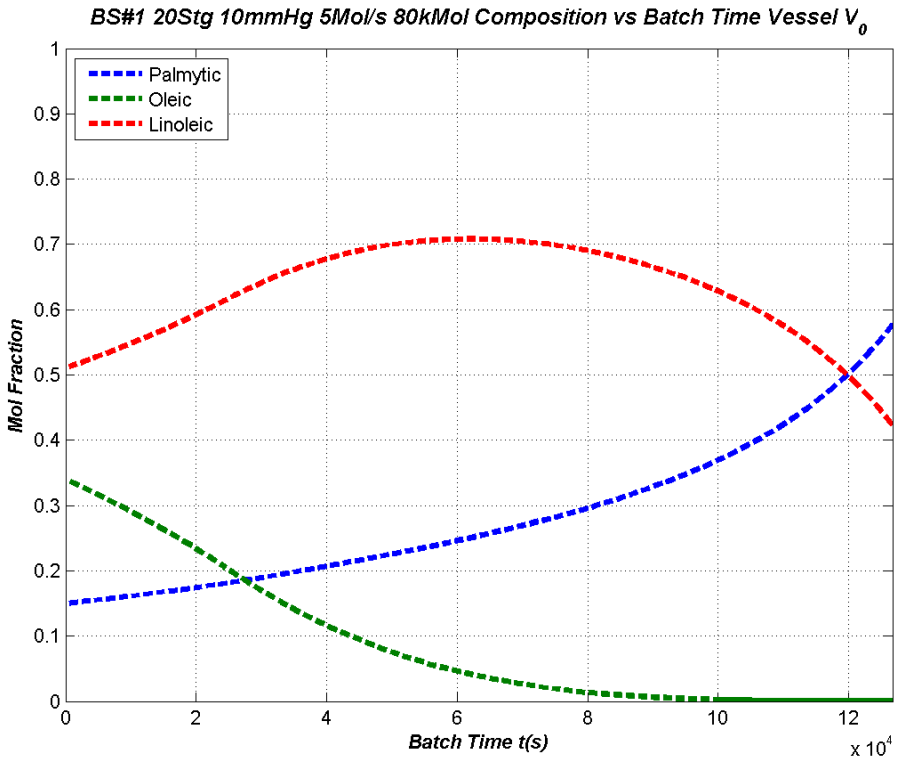
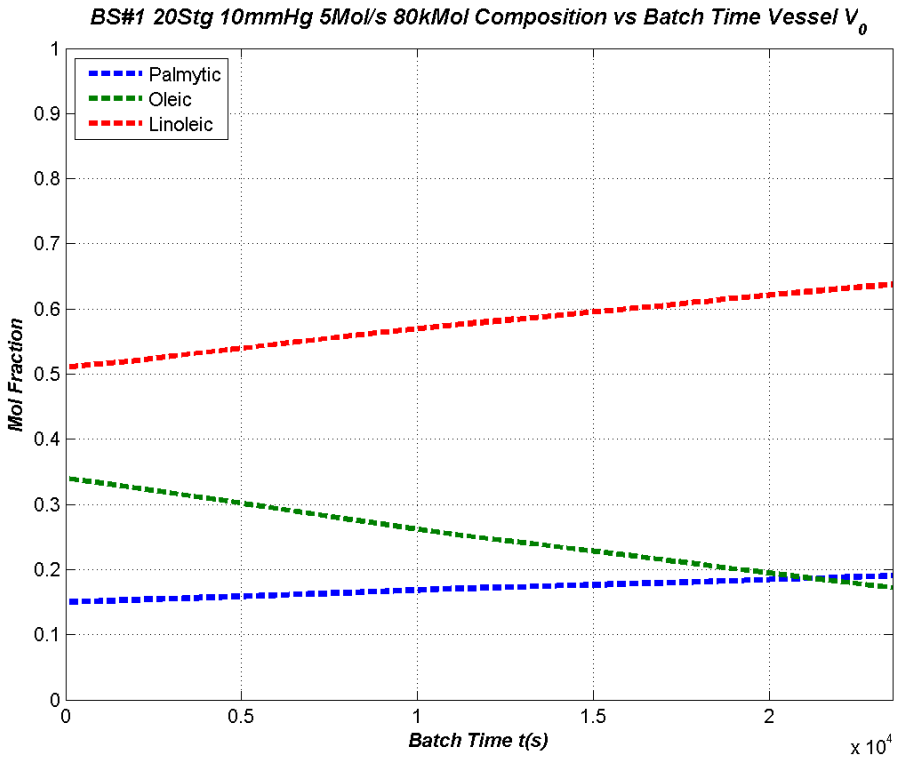


Figura 5.2.3-3 – Curso de otimização de *Bc's* para a separação do óleo de milho via CDBE

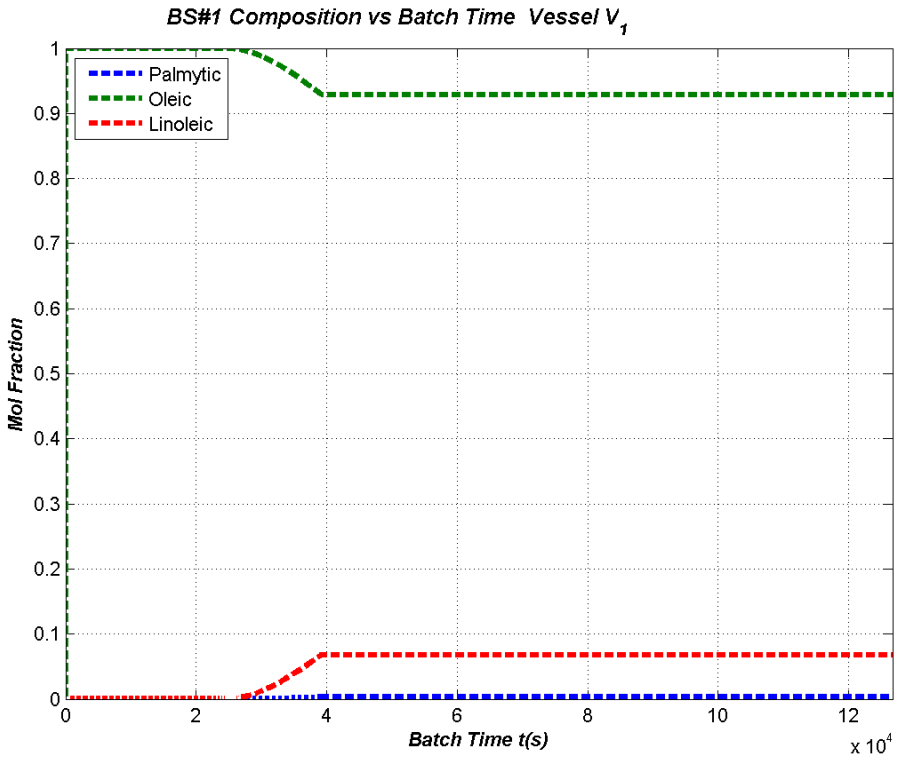


(a)

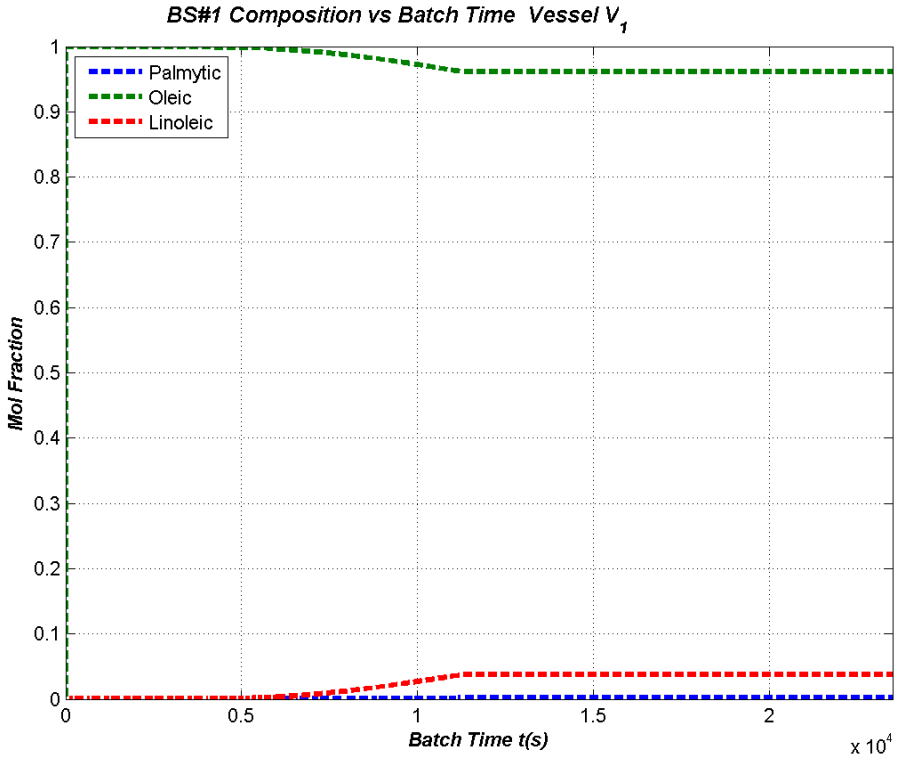


(b)

Figura 5.2.3-4 – Dinâmica do tanque da CDBE para óleo de milho (a) antes e (b) após otimização

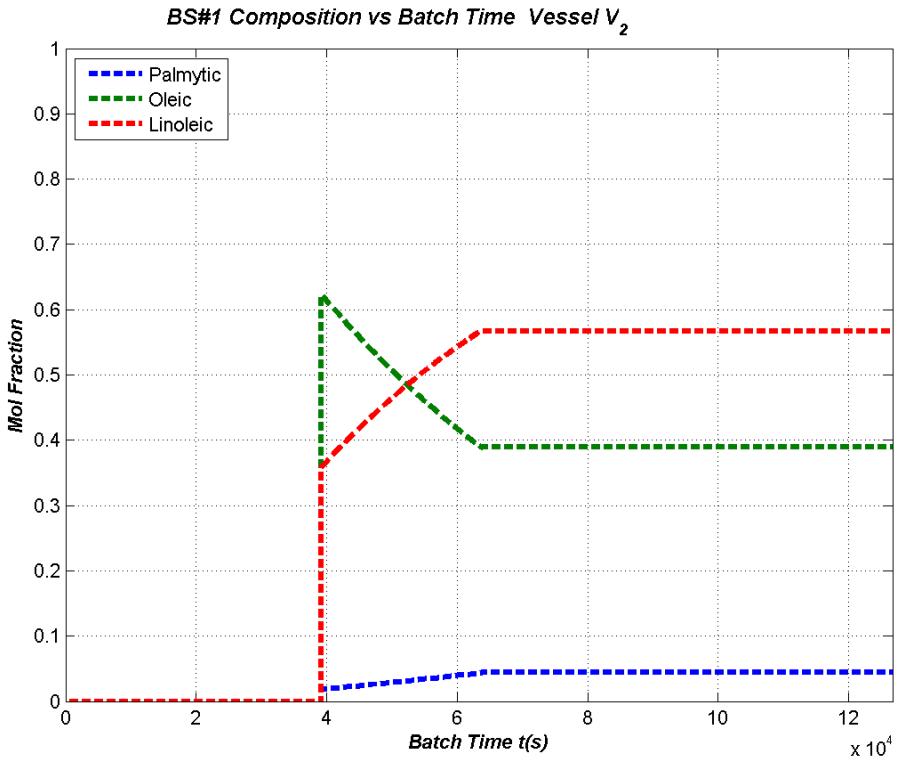


(a)

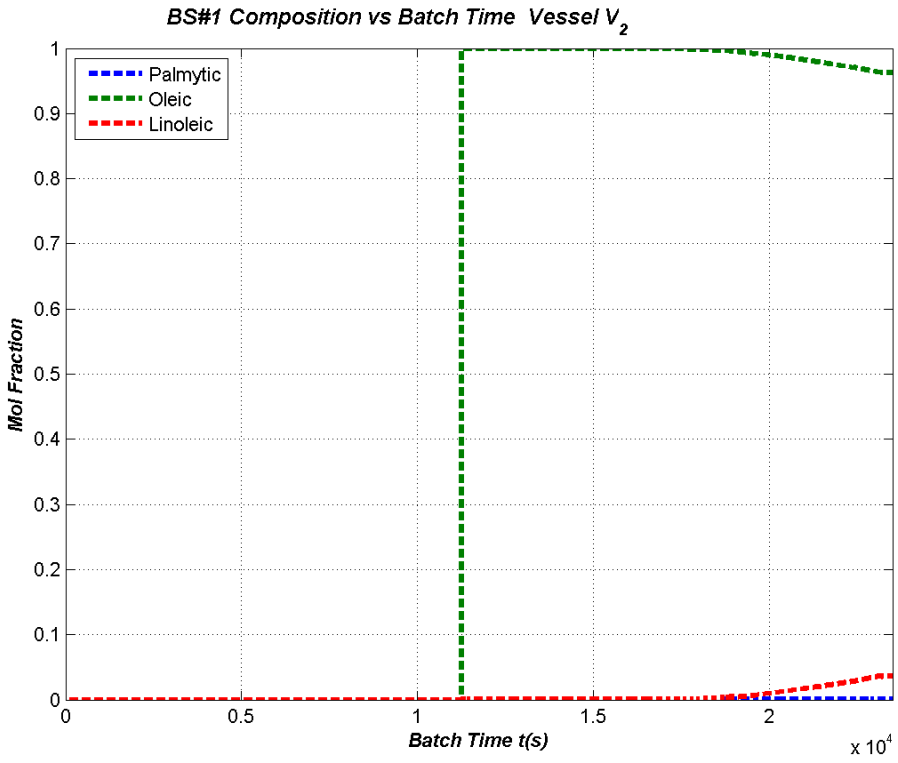


(b)

Figura 5.2.3-5– Primeira retirada da CDBE para óleo de milho (a) antes e (b) após otimização

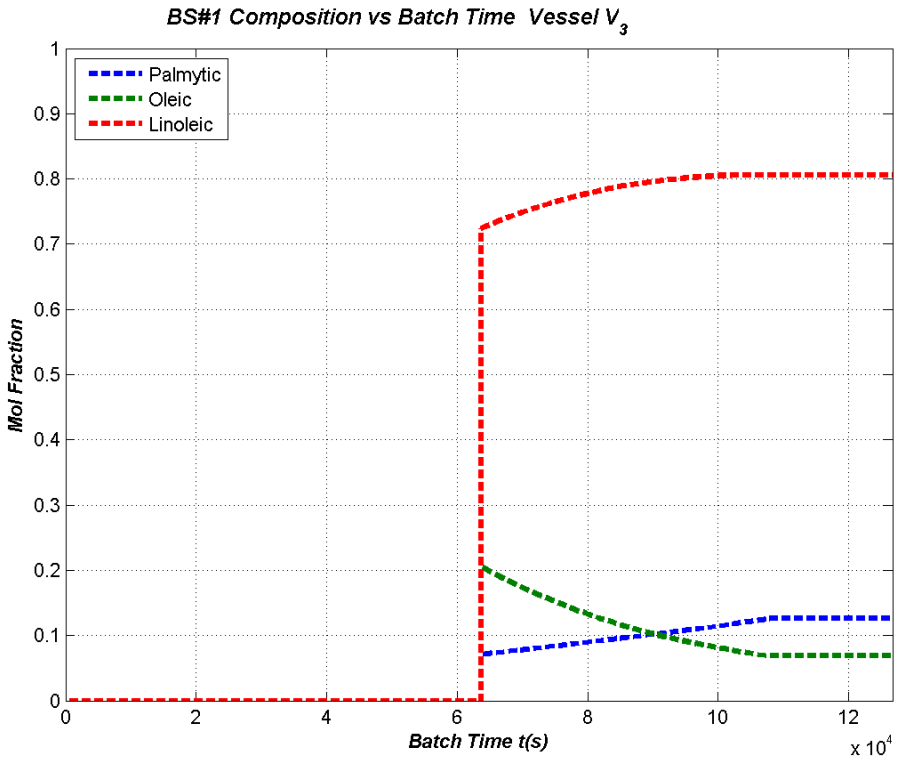


(a)

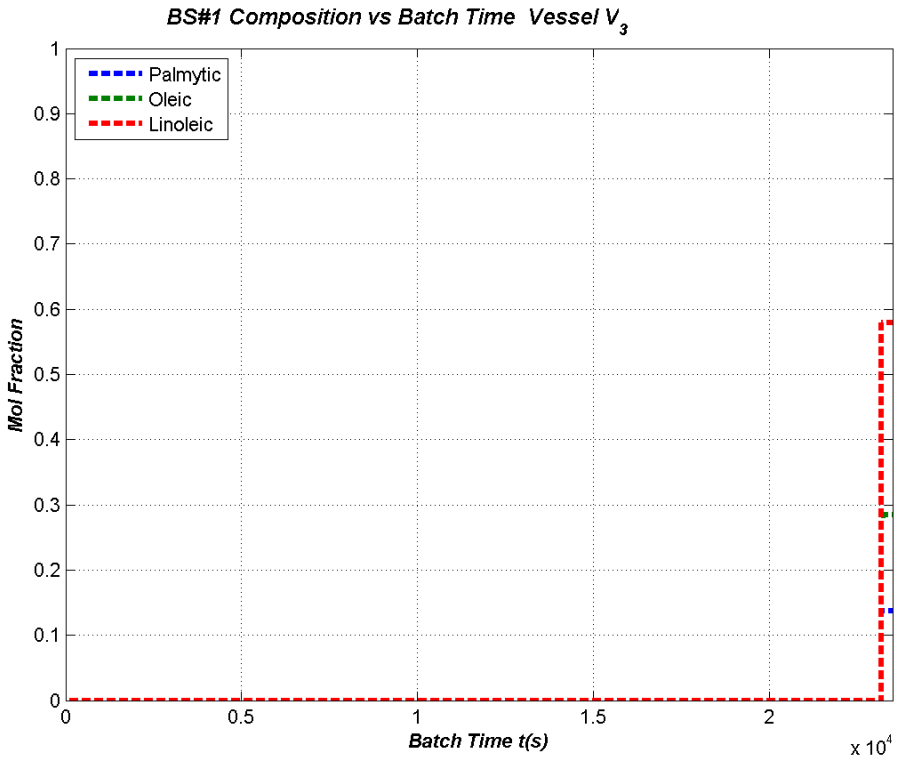


(b)

Figura 5.2.3-6– Segunda retirada da CDBE para óleo de milho (a) antes e (b) após otimização

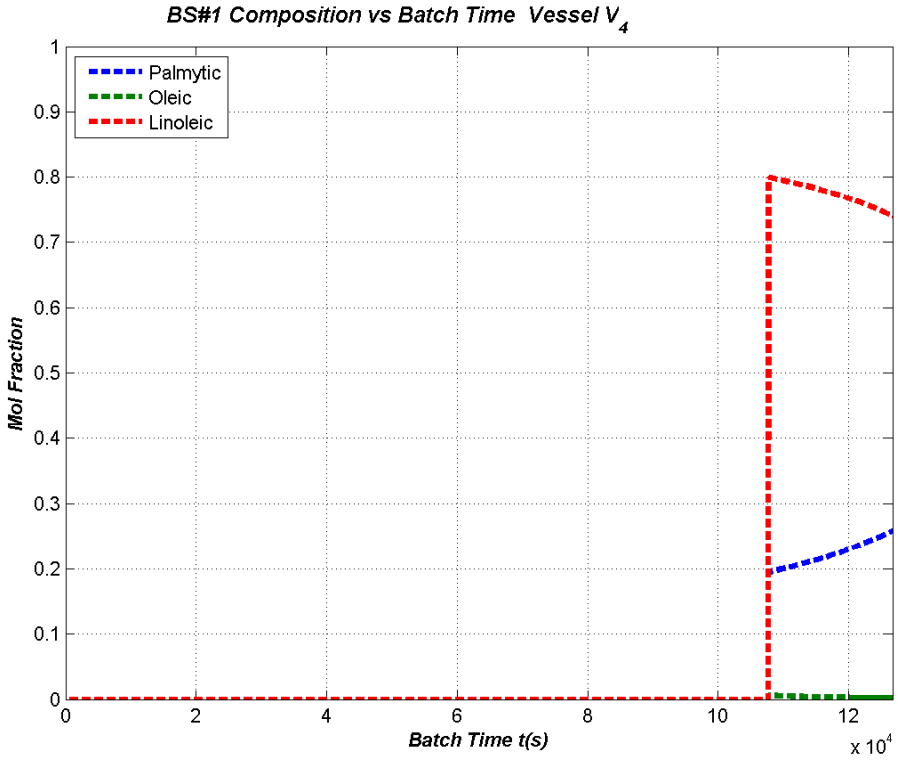


(a)

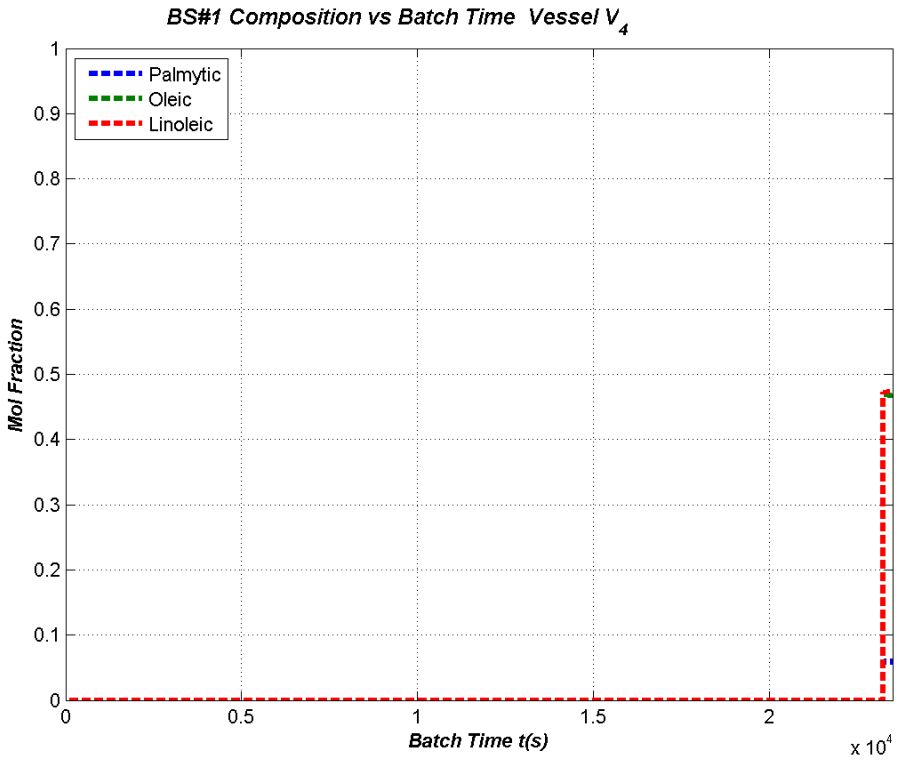


(b)

Figura 5.2.3-7 – Terceira retirada da CDBE para óleo de milho (a) antes e (b) após otimização

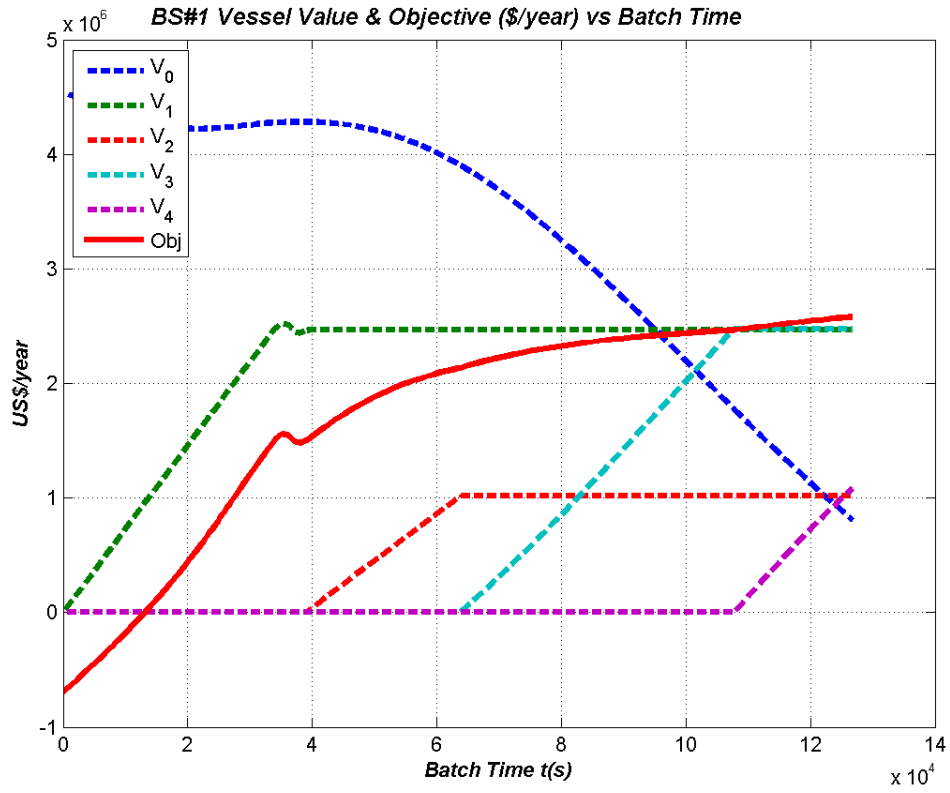


(a)

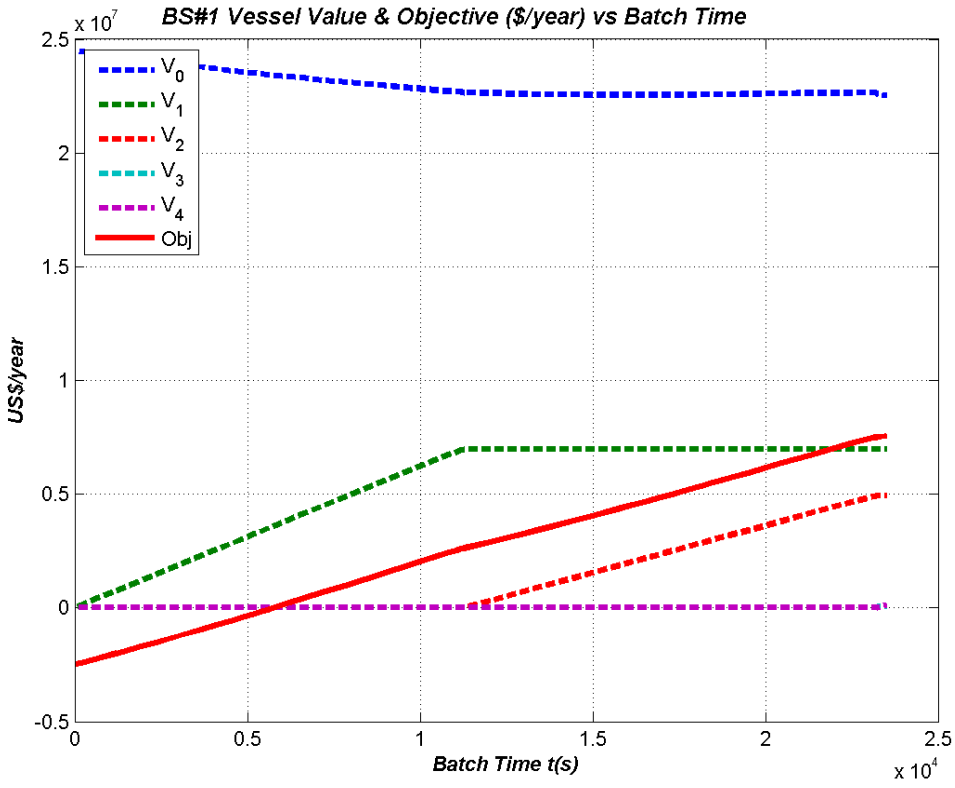


(b)

Figura 5.2.3-8– Quarta retirada da CDBE para o óleo de milho (a) antes e (b) após otimização



(a)



(b)

Figura 5.2.3-9 – Variação no tempo de *AP* da CDBE para o óleo de milho (a) antes e (b) após otimização

- Separação do Óleo de Milho via CDBR

A Fig. 5.2.3-10 mostra que *AP* ao final da otimização subiu de 3,7x10^6 U$/ano para 1,1x10^7 U$/ano, já a Fig. 5.2.3-11 mostra a queda do tempo da batelada de aproximadamente 32 horas a 9 horas. A Fig. 5.2.3-12 mostra o aumento nas retiradas de topo.

As Figs. 5.2.3-13 a 5.2.3-17 apresentam simulações CDBR antes e após a otimização. Nessas figuras pode-se perceber que o principal produto a ser retirado foi o ácido linoleico e o ácido oleico ficou no tanque de carga por ser o componente mais pesado. A Fig. 5.2.3-18 apresenta o crescimento de *AP* ao longo da batelada. A Tabela 5.2.3-2 mostra as programações antes e depois da otimização.

Tabela 5.2.3-2 – Programações antes e depois da otimização da CDBR para o óleo de milho

	FOB ($/ano)	Receita ($/ano)	C_{AT} ($/ano)	T_{BAT} (h)	Tc1 (s)	Tc2 (s)	Tc3 (s)	Tc4 (s)	Dc1 (mol/s)	Dc2 (mol/s)	Dc3 (mol/s)	Dc4 (mol/s)
Antes	3.72E+06	9.42E+06	5.70E+06	32.4	19200	21120	48960	27200	0.50	0.50	0.50	0.50
Depois	1.10E+07	3.09E+07	1.99E+07	8.9	10031	11446	5476	5014	1.80	1.48	1.17	0.94

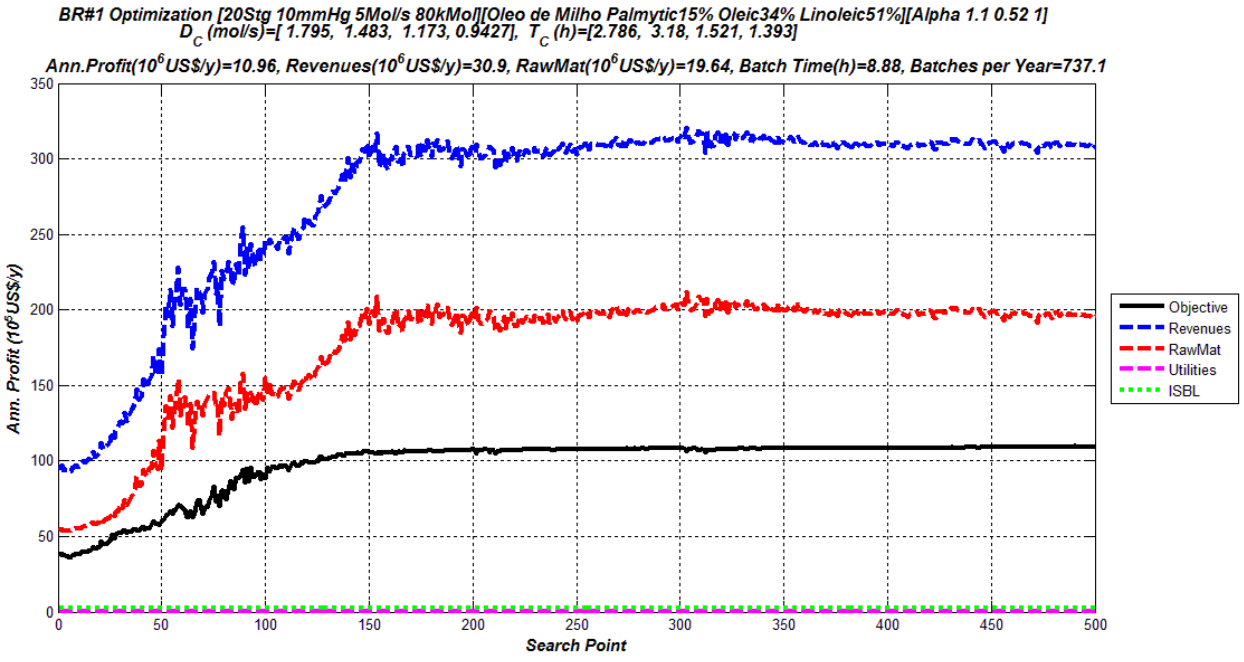


Figura 5.2.3-10 – Curso de otimização de *AP* para a separação do óleo de milho via CDBR

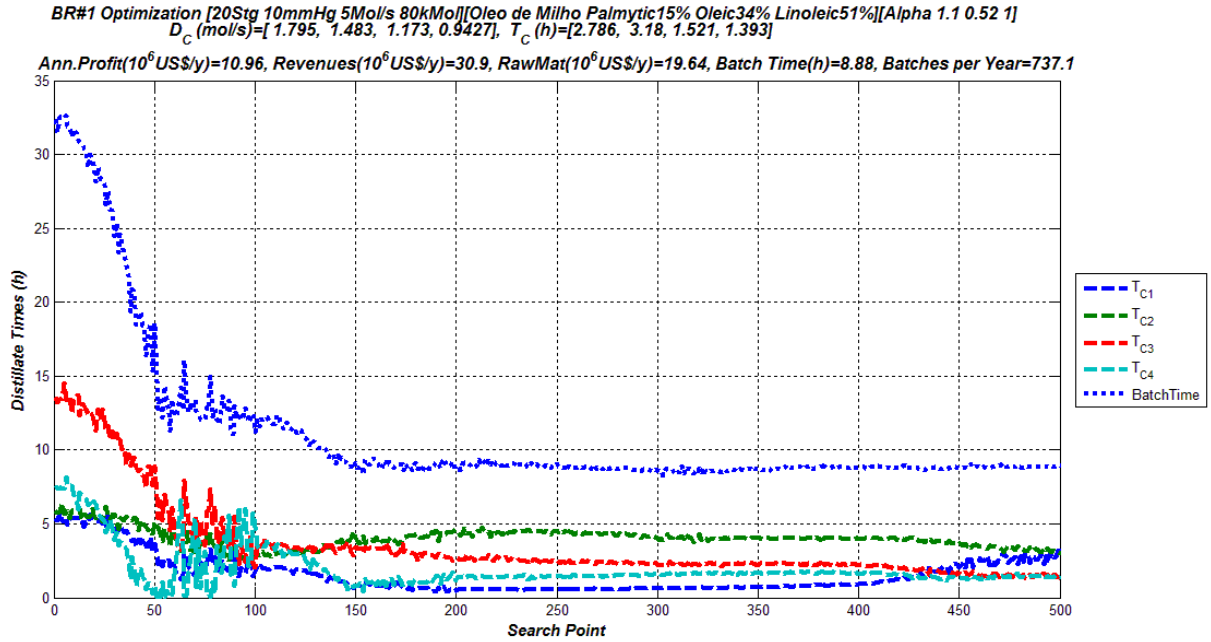


Figura 5.2.3-11 – Curso de Otimização de *Tc's* para a separação do óleo de milho via CDBR

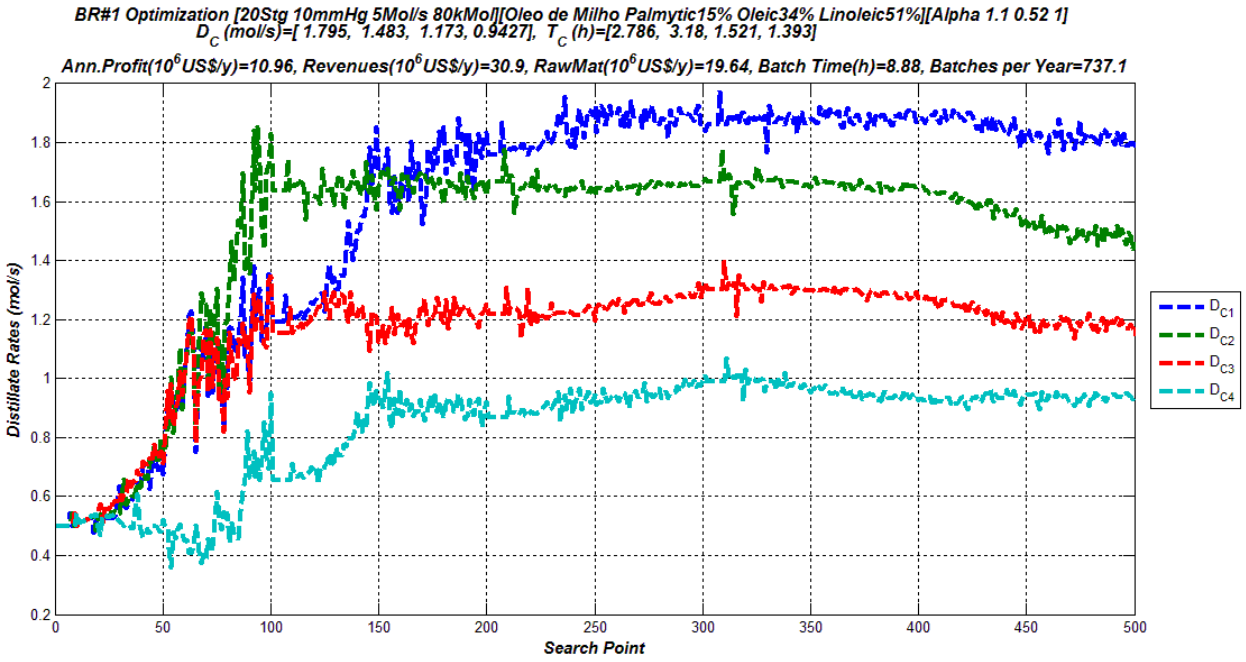
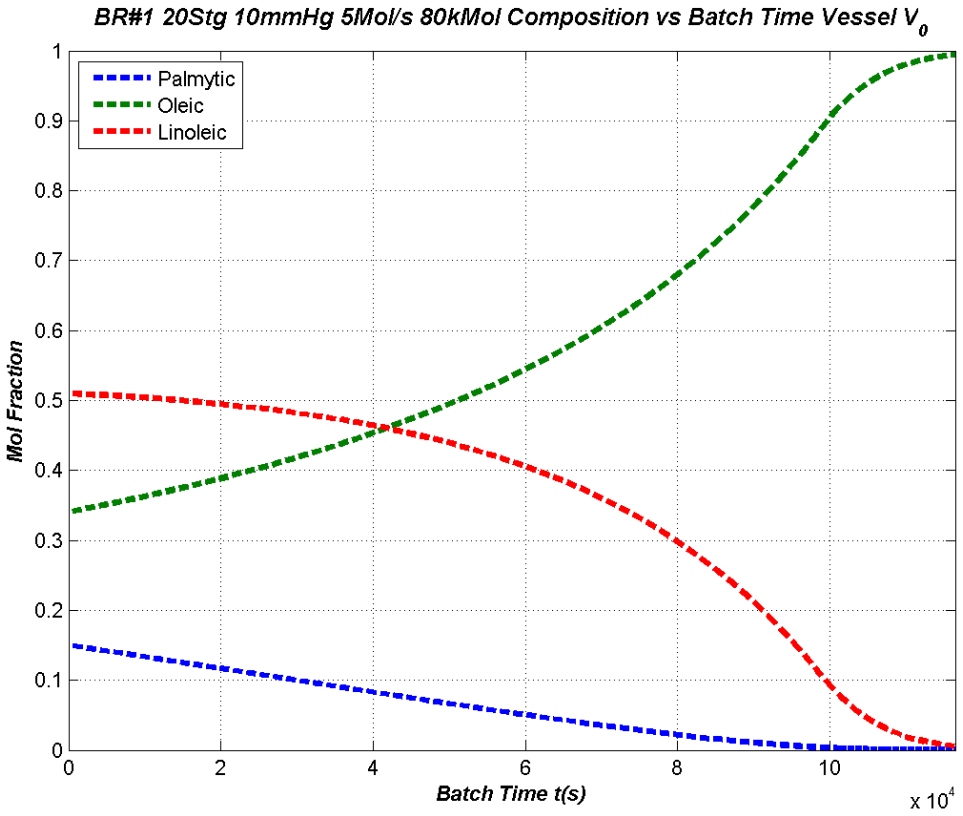
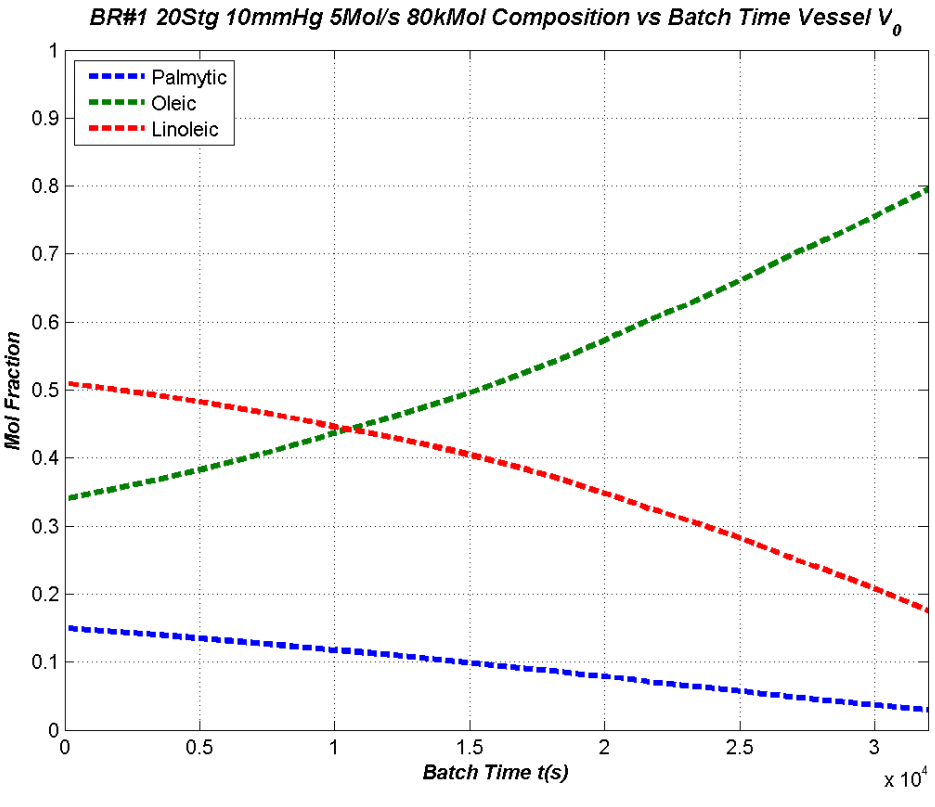


Figura 5.2.3-12 – Curso de otimização de Dc's para a separação do óleo de milho via CDBR

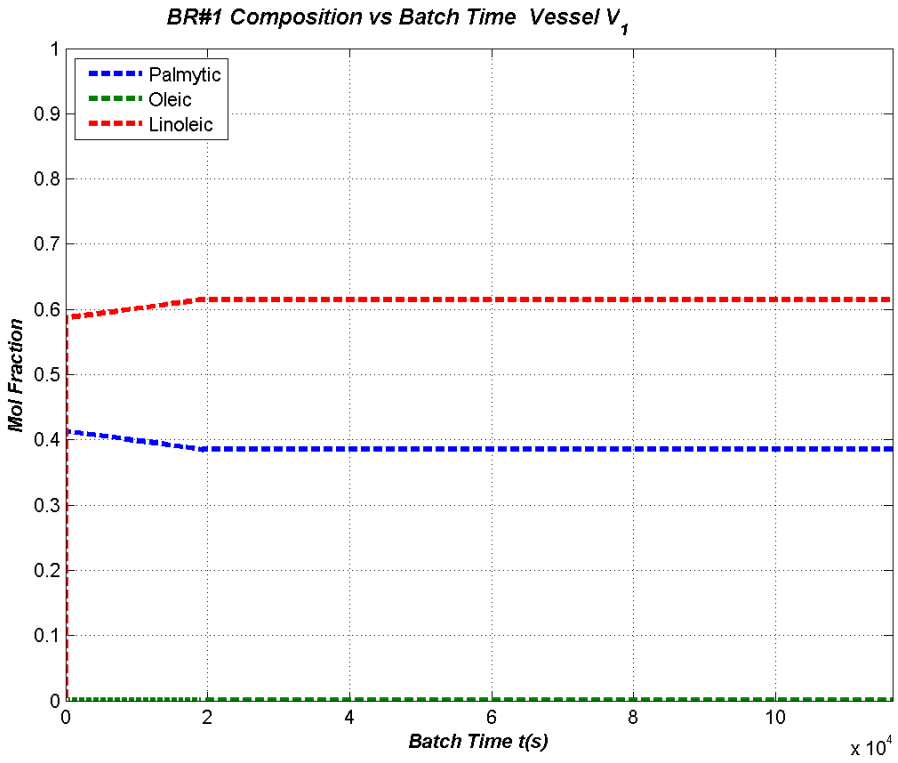


(a)

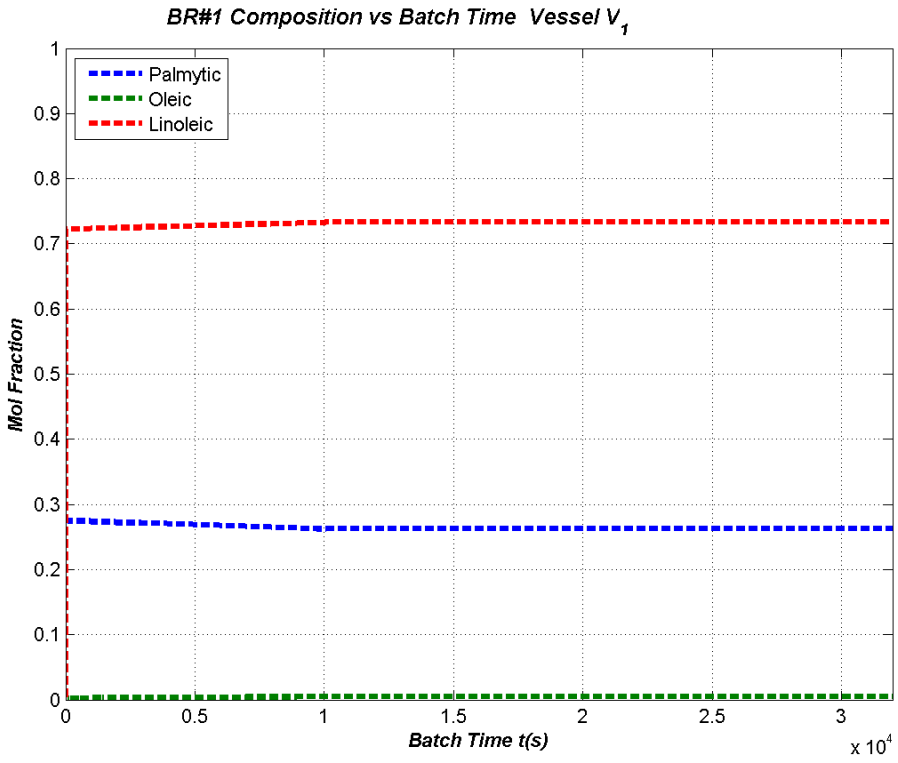


(b)

Figura 5.2.3-13 – Dinâmica do tanque da CDBR para óleo de milho (a) antes e (b) após otimização

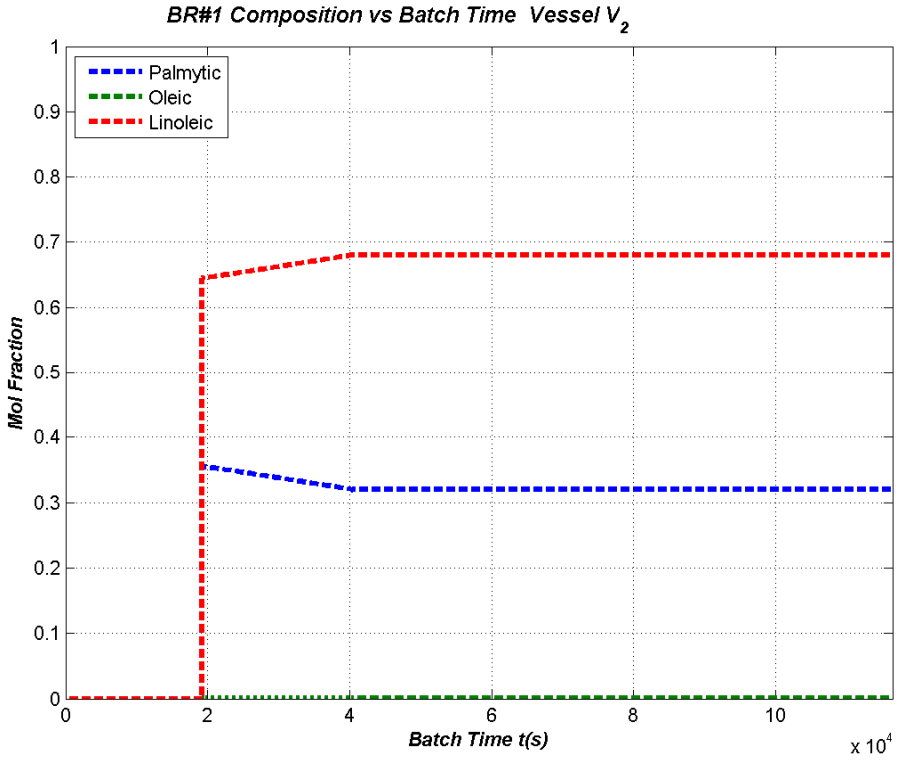


(a)

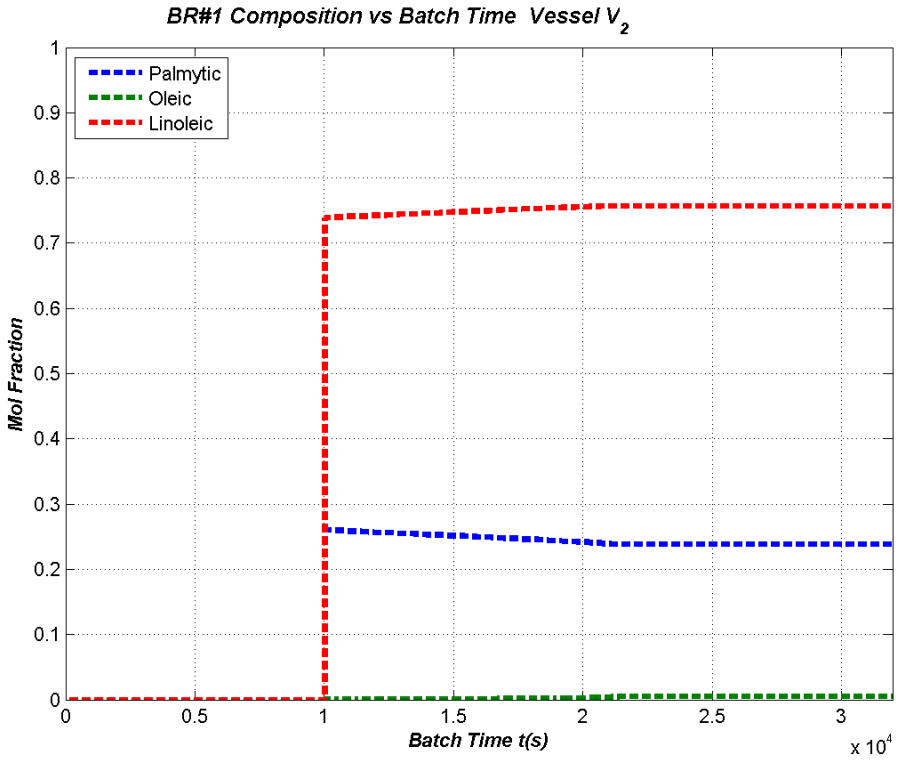


(b)

Figura 5.2.3-14 – Primeira retirada da CDBR para o óleo de milho (a) antes e (b) após otimização

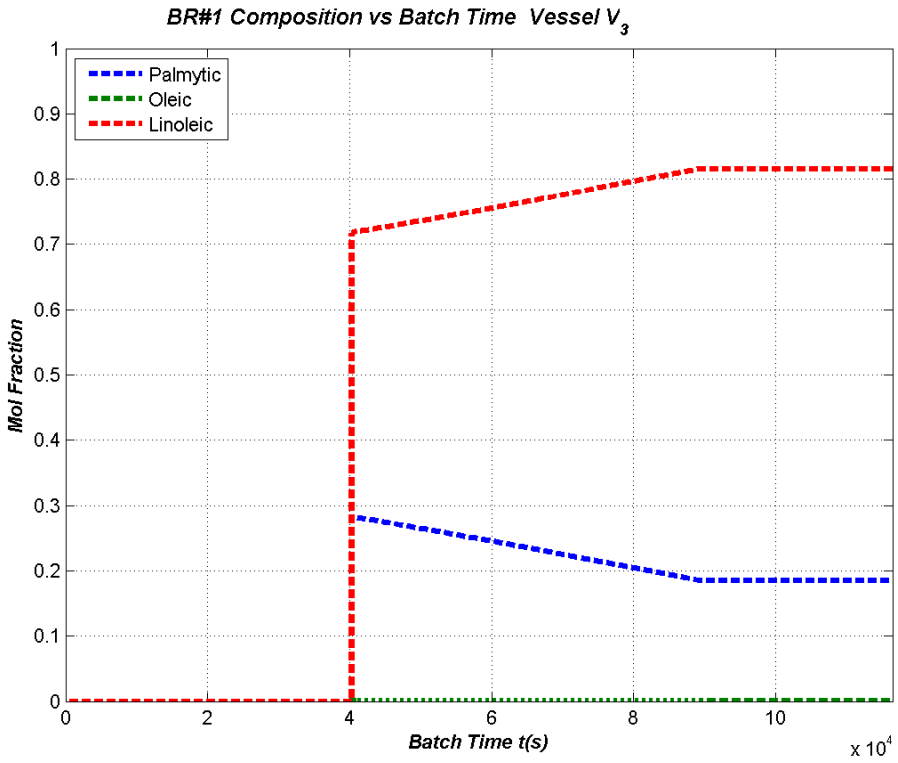


(a)

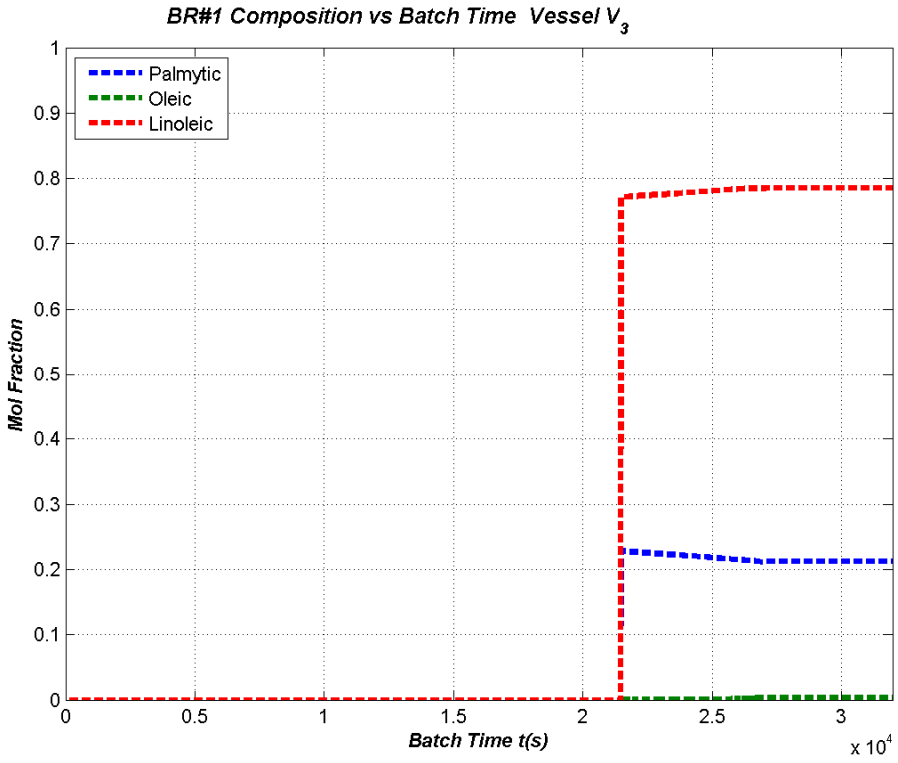


(b)

Figura 5.2.3-15 – Segunda retirada da CDBR para o óleo de milho (a) antes e (b) após otimização

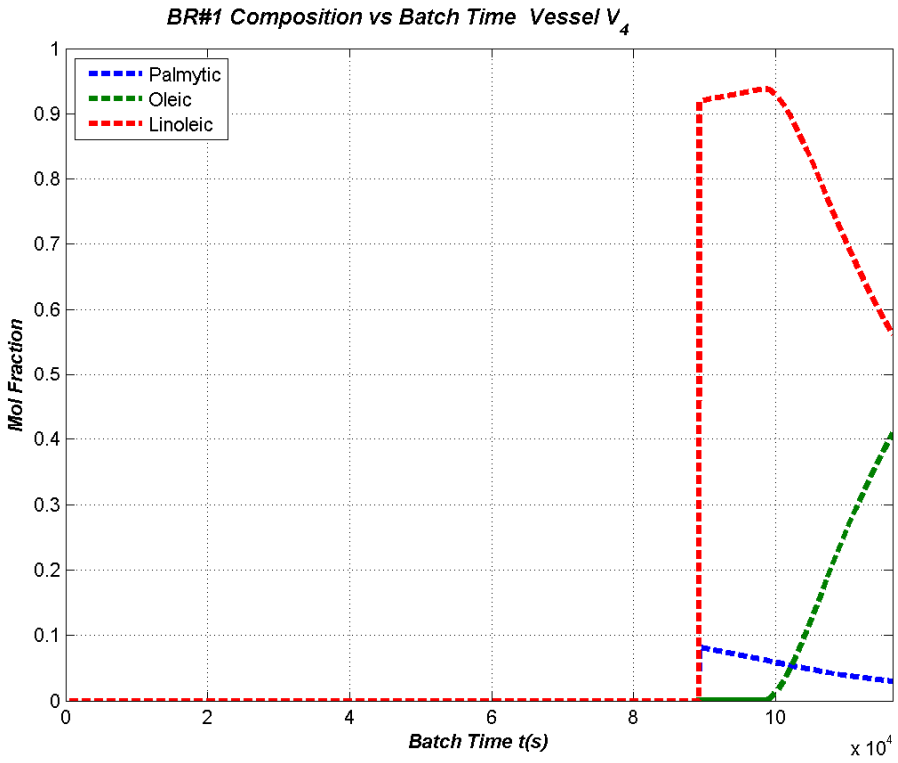


(a)

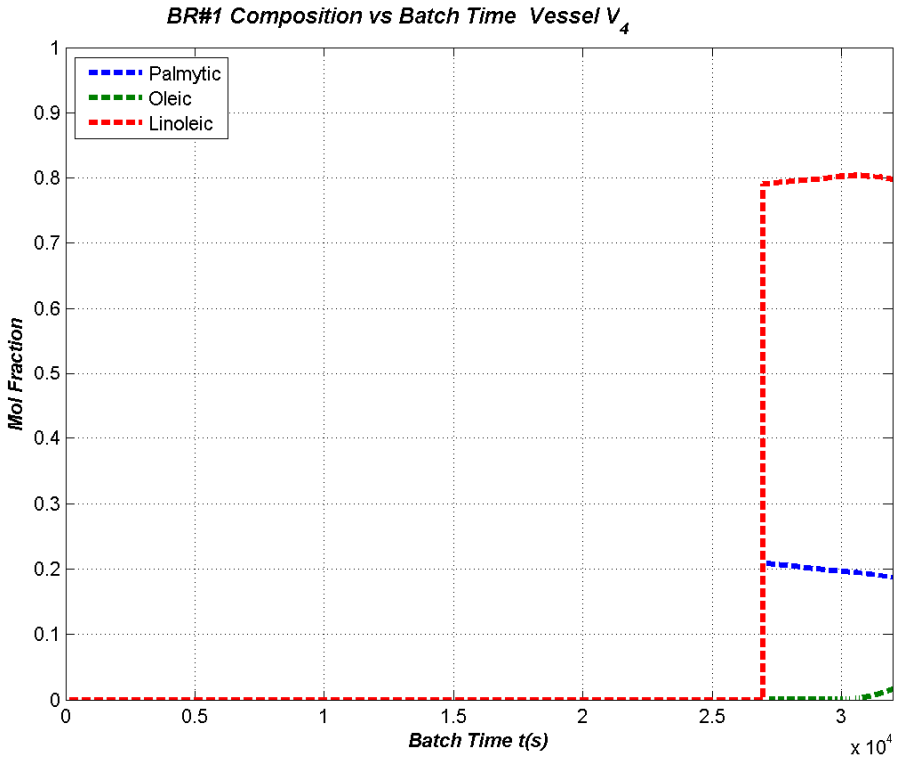


(b)

Figura 5.2.3-16 – Terceira retirada da CDBR para o óleo de milho (a) antes e (b) após otimização

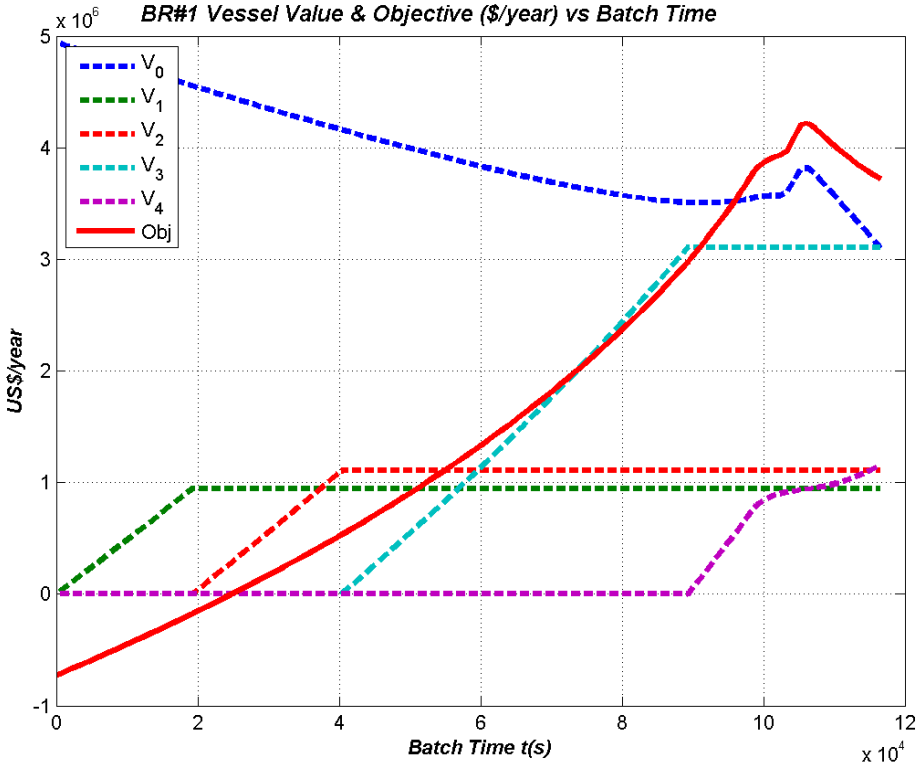


(a)

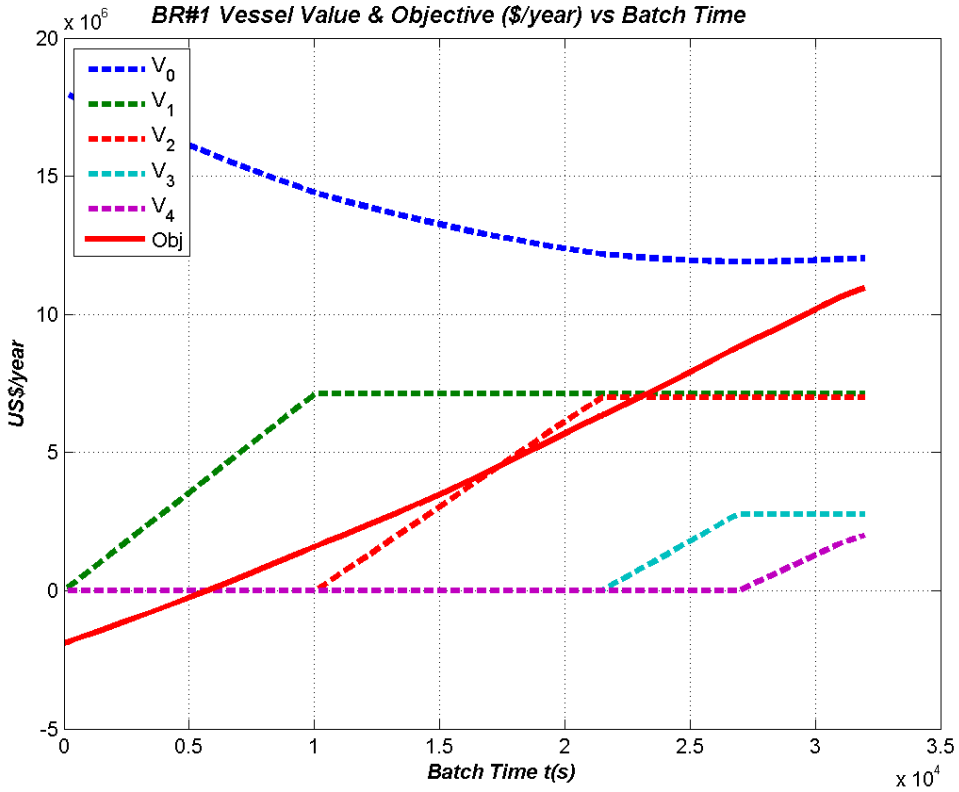


(b)

Figura 5.2.3-17 – Quarta retirada da CDBR para o óleo de milho (a) antes e (b) após otimização



(a)



(b)

Figura 5.2.3-18 – Variação no tempo de AP da CDBR para o óleo de milho (a) antes e (b) após otimização

- Separação do Óleo de Milho via CDBTI

A Fig. 5.2.3-19 mostra que *AP* ao final da otimização subiu de 5,1x10^6 U$/ano para 1,6x10^7 U$/ano. A otimização da CDBTI reduziu o tempo da batelada de aproximadamente 13h para 8h, como mostra a Fig. 5.2.3-20. A Fig. 5.2.3-21 mostra o aumento das retiradas de topo e de fundo.

As Figs. 5.2.3-22 a 5.2.3-26 apresentam simulações da CDBTI antes e após a otimização. Nessas figuras pode-se perceber que o principal produto a ser retirado na seção retificadora foi o ácido linoleico e na seção esgotadora foi o ácido oleico. A Tabela 5.2.3-3 mostra as programações antes e depois da otimização.

Tabela 5.2.3-3 – Programações antes e depois da otimização da CDBTI para o óleo de milho

	FOB ($/ano)	Receita ($/ano)	C_{AT} ($/ano)	T_{BAT} (h)	Tc1 (s)	Tc2 (s)	Dc1 (mol/s)	Dc2 (mol/s)	Bc1 (mol/s)	Bc2 (mol/s)
Antes	5.13E+06	1.90E+07	1.38E+07	12.9	19200	27200	0.50	0.50	1.13	0.82
Depois	1.57E+07	3.83E+07	2.26E+07	7.8	38	28092	4.42	1.86	1.06	0.93

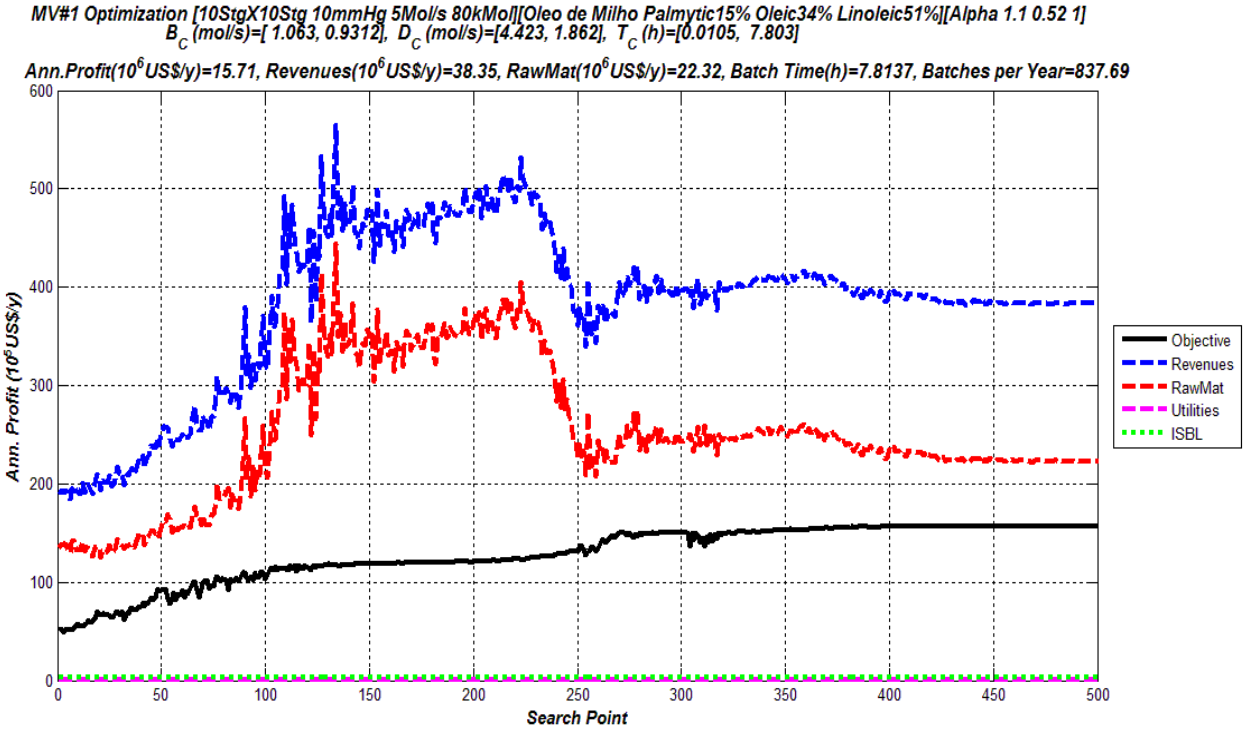


Figura 5.2.3-19 – Curso de otimização de AP para a separação do óleo de milho via CDBTI

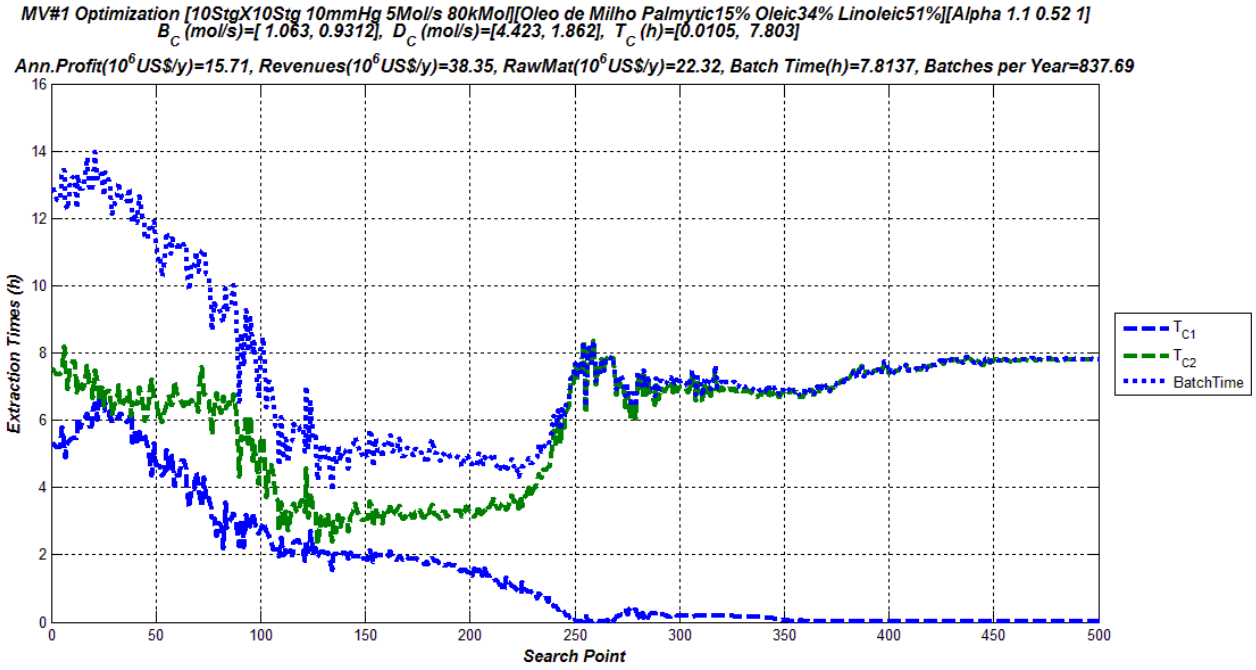


Figura 5.2.3-20 – Curso de otimização de *Tc's* para a separação do óleo de milho via CDBTI

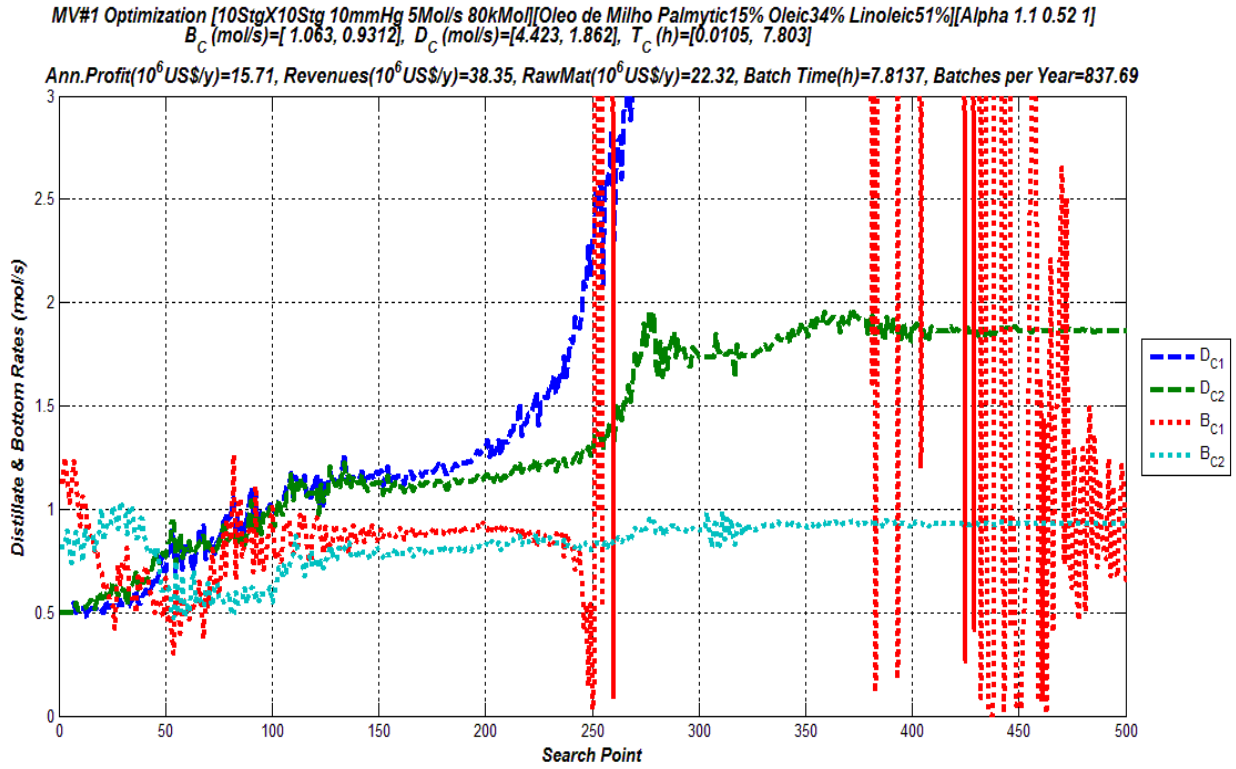
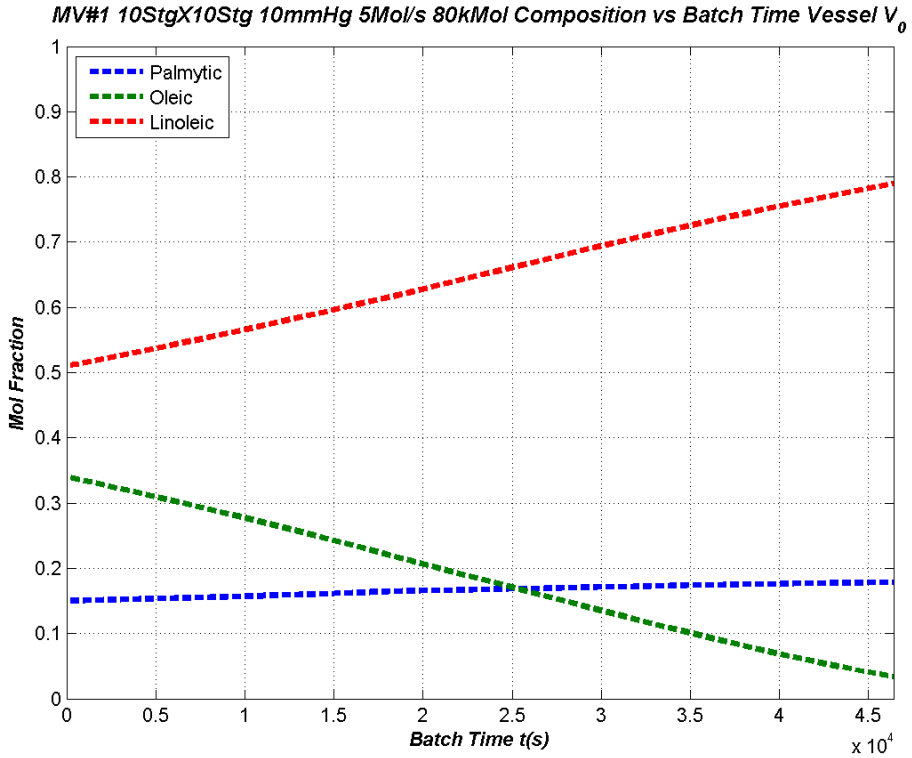
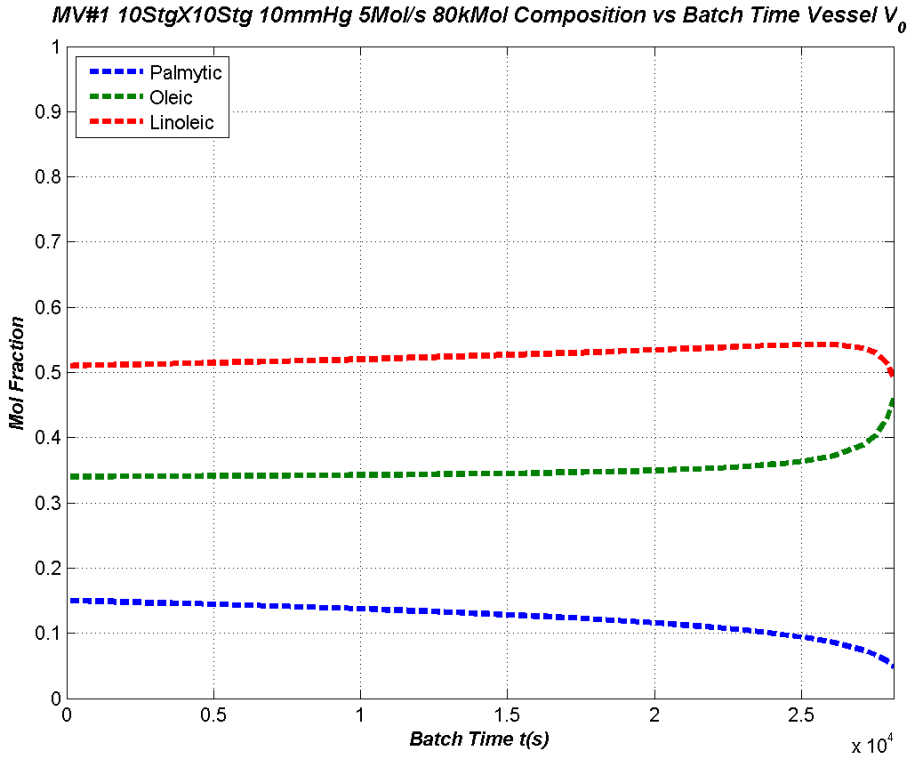


Figura 5.2.3-21 – Curso de otimização de Dc's e Bc's na separação do óleo de milho via CDBTI

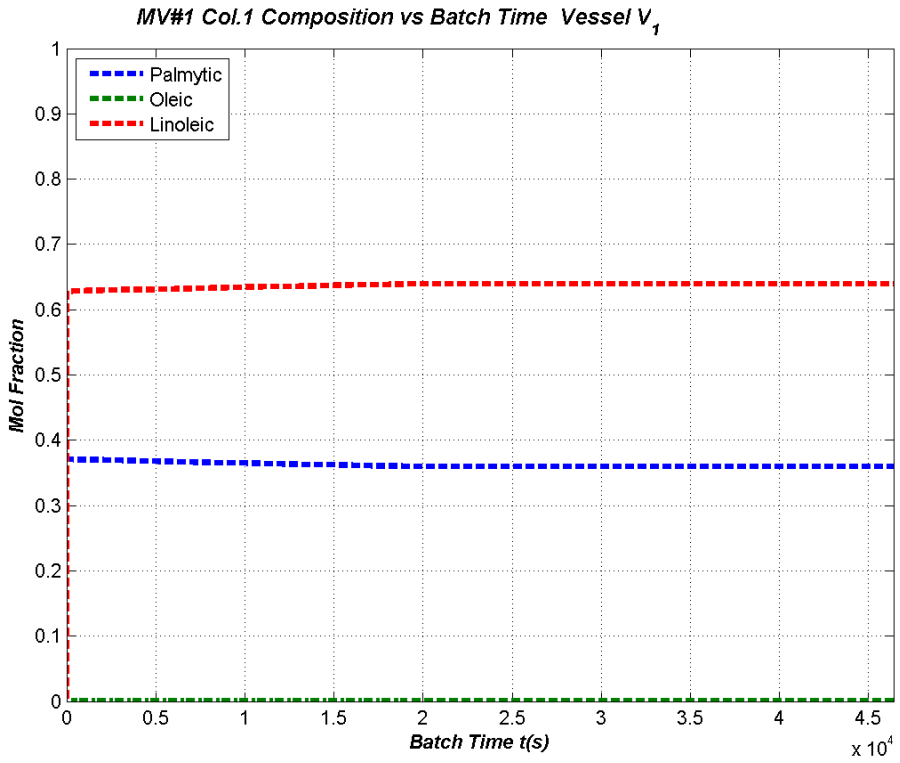


(a)

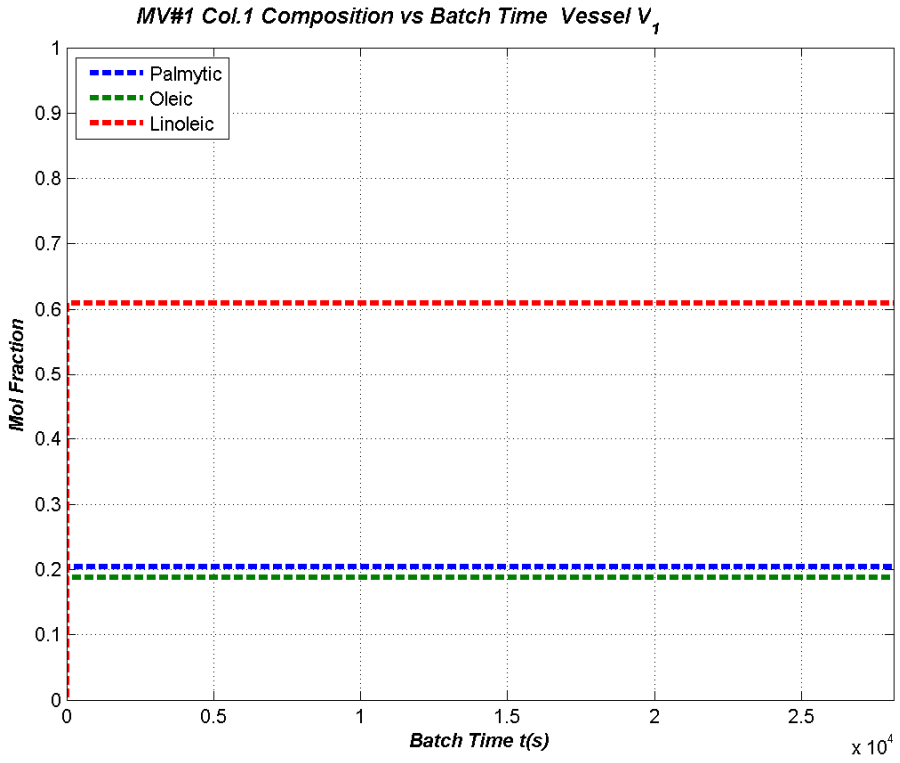


(b)

Figura 5.2.3-22 – Dinâmica do tanque da CDBTI para óleo de milho (a) antes e (b) após otimização

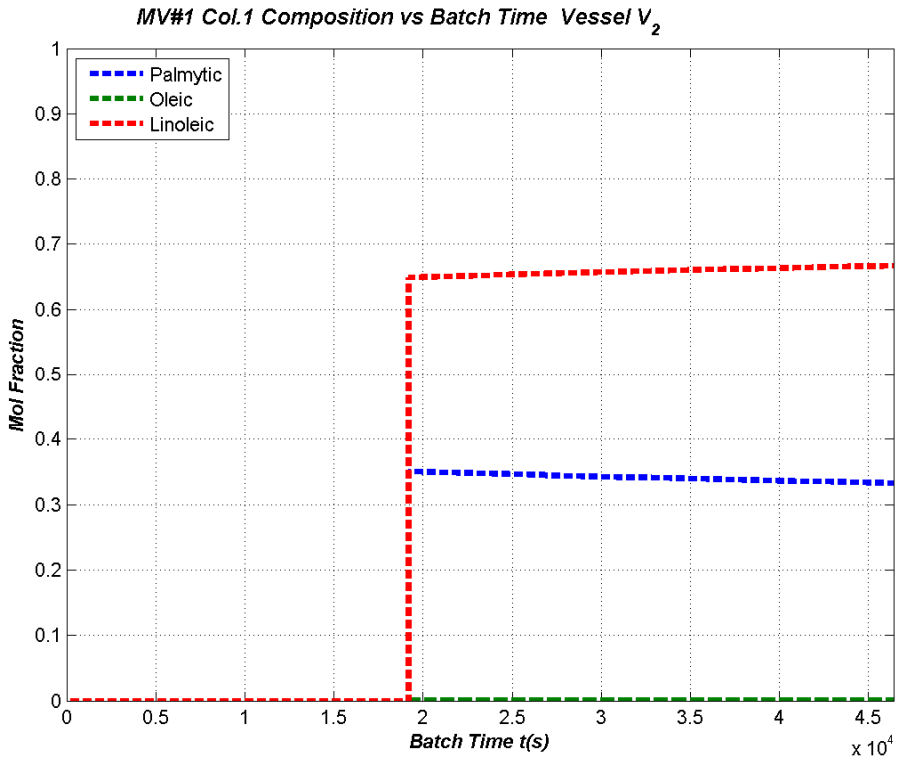


(a)

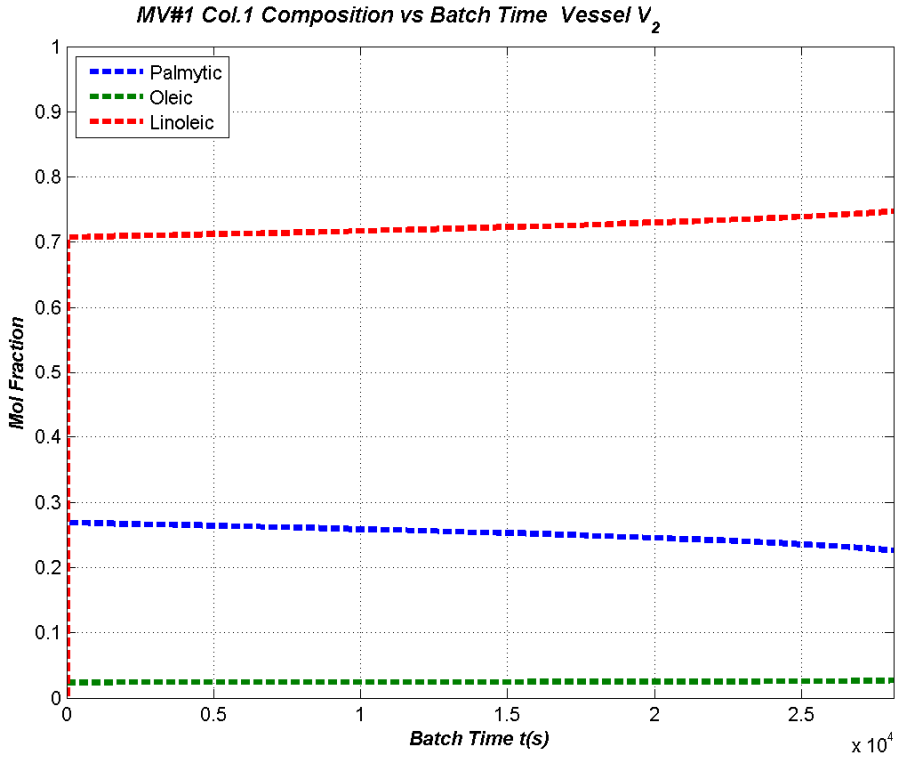


(b)

Figura 5.2.3-23 – Primeira retirada da seção retificadora da CDBTI para óleo de milho (a) antes e (b) após otimização

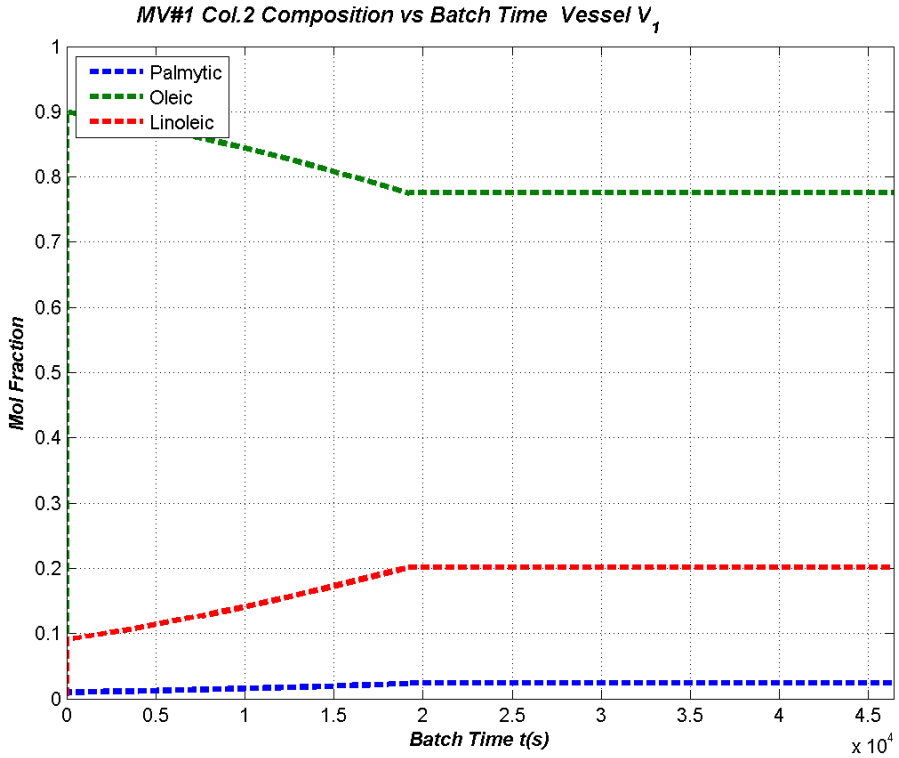


(a)

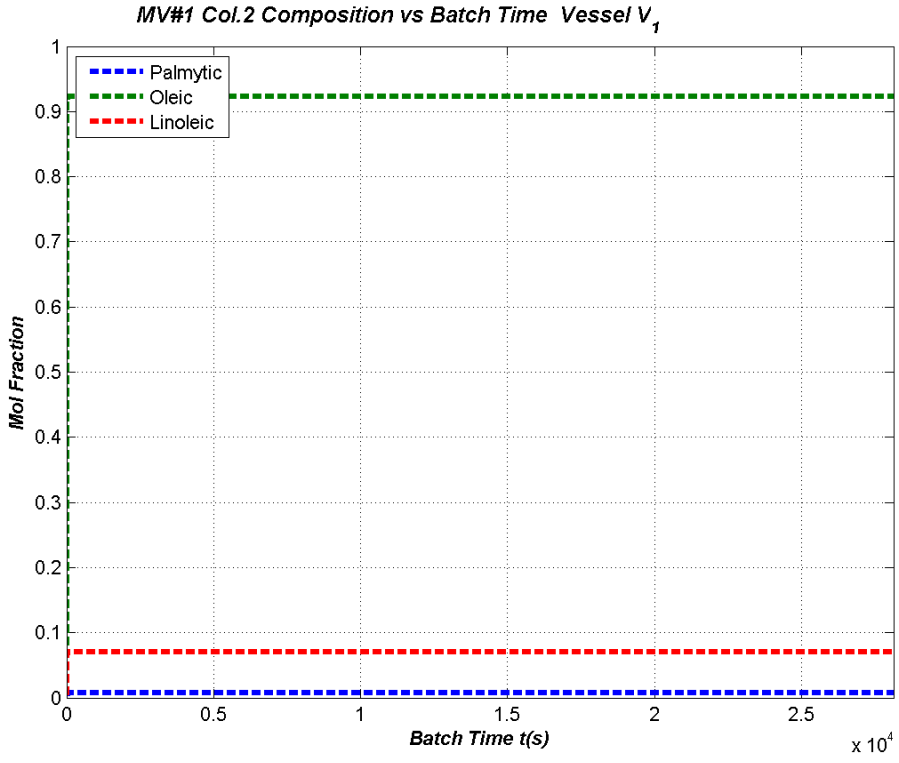


(b)

Figura 5.2.3-24 – Segunda retirada da seção retificadora da CDBTI para o óleo de milho (a) antes e (b) após otimização

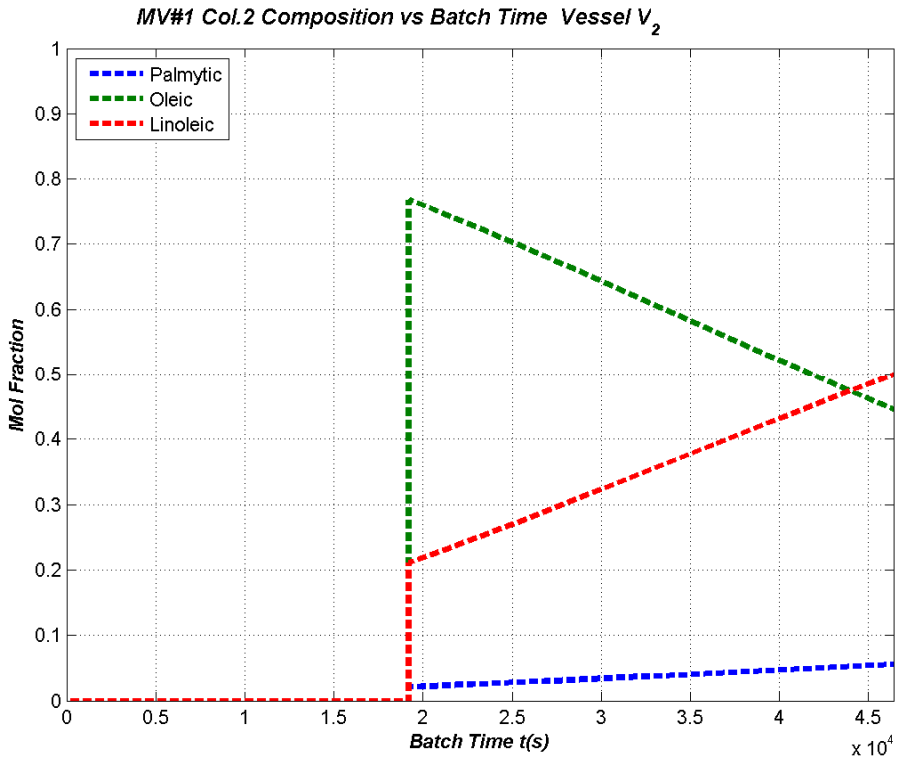


(a)

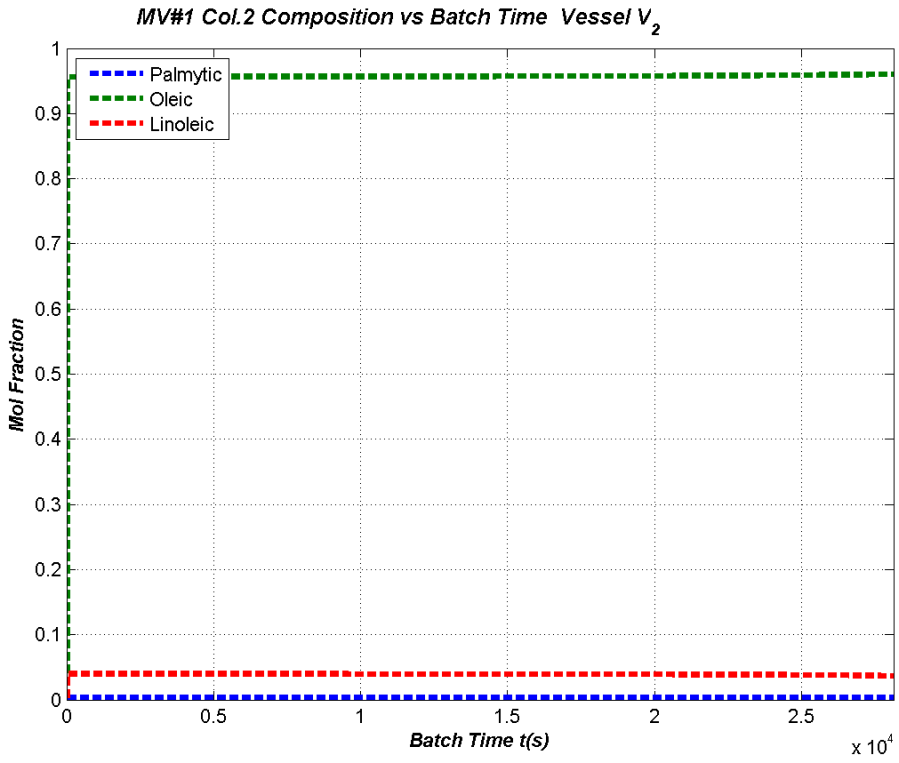


(b)

Figura 5.2.3-25 – Primeira retirada da seção esgotadora da CDBTI para o óleo de milho (a) antes e (b) após otimização

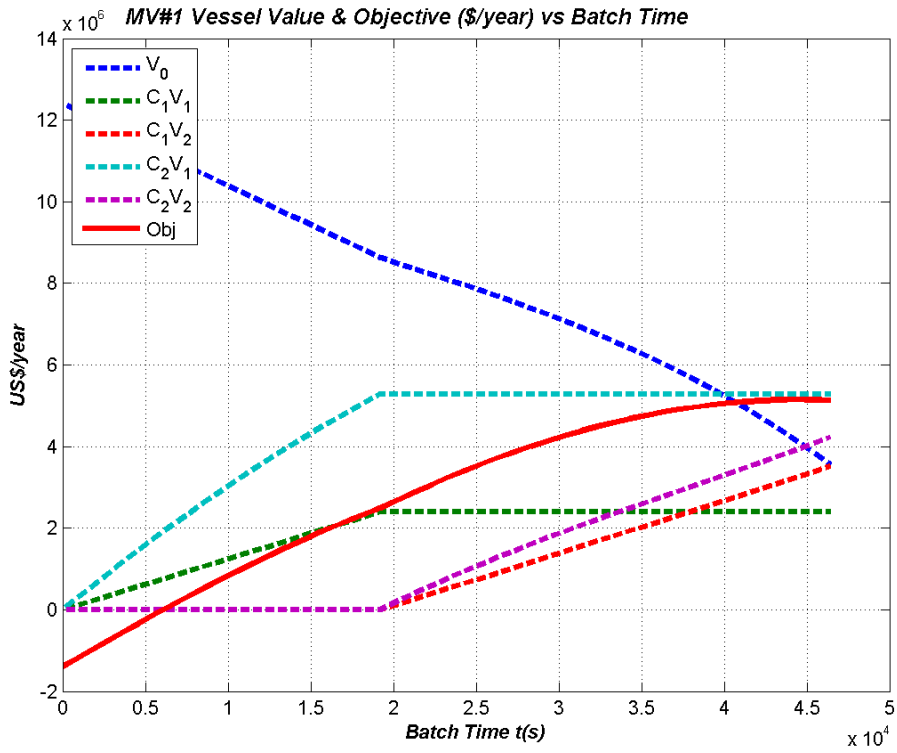


(a)

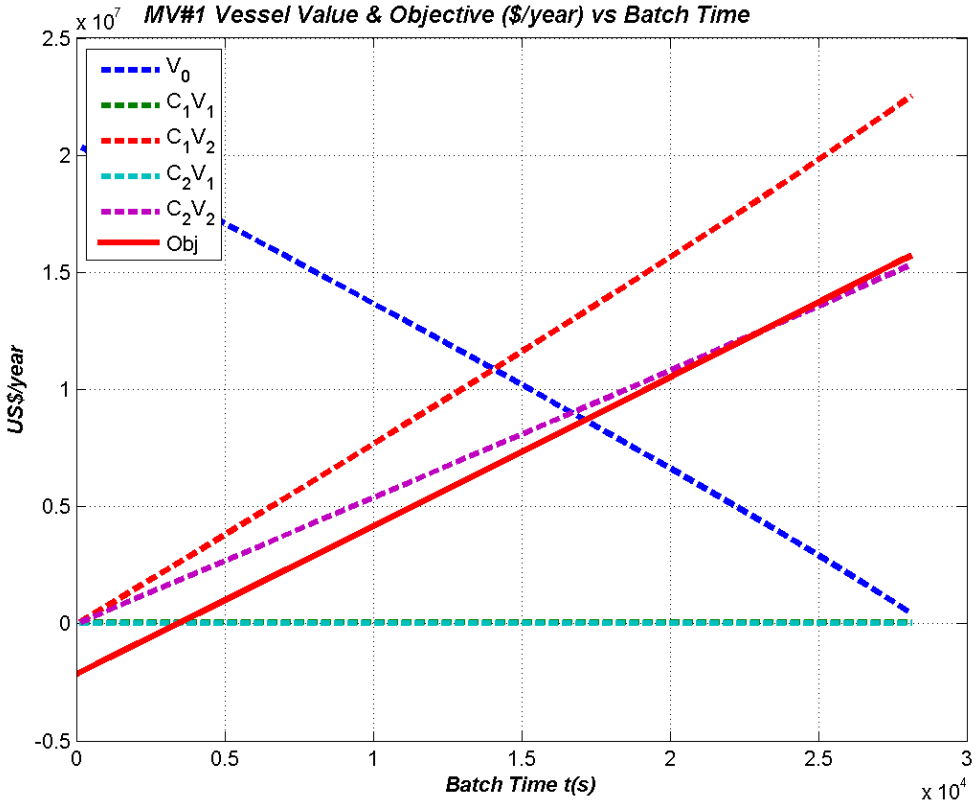


(b)

Figura 5.2.3-26 – Segunda retirada da seção esgotadora da CDBTI para o óleo de milho (a) antes e (b) após otimização



(a)



(b)

Figura 5.2.3-27 – Variação no tempo de AP da CDBTI para o óleo de milho (a) antes e (b) após otimização

5.3 SOLUÇÕES ESPÚRIAS ENCONTRADIÇAS NA OTIMIZAÇÃO DE DESTILAÇÃO EM BATELADA

Ao realizar-se algumas otimizações foram observados alguns comportamentos de certa estranheza. Como exemplo, observe-se a uma tentativa de otimização de DB-1T do óleo de soja via CDBR pelas Figs. 5.3-1 e 5.3-2:

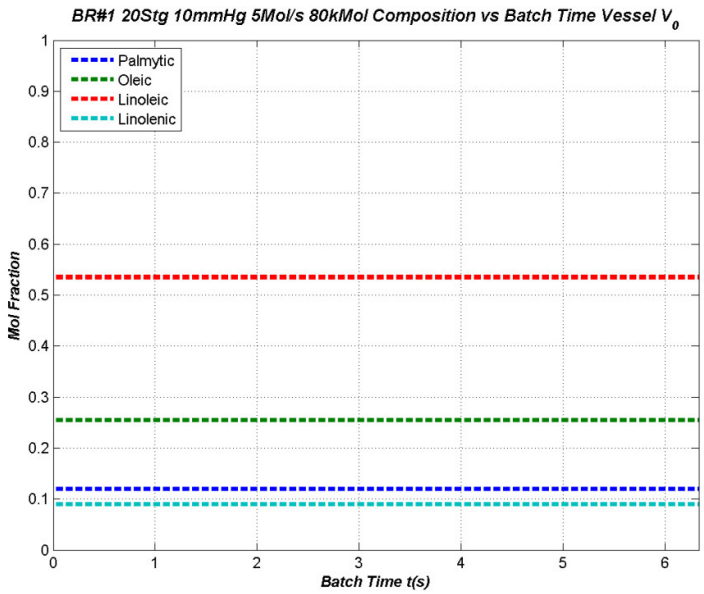


Figura 5.3-1 – Dinâmica do tanque principal da CDBR para o óleo de soja

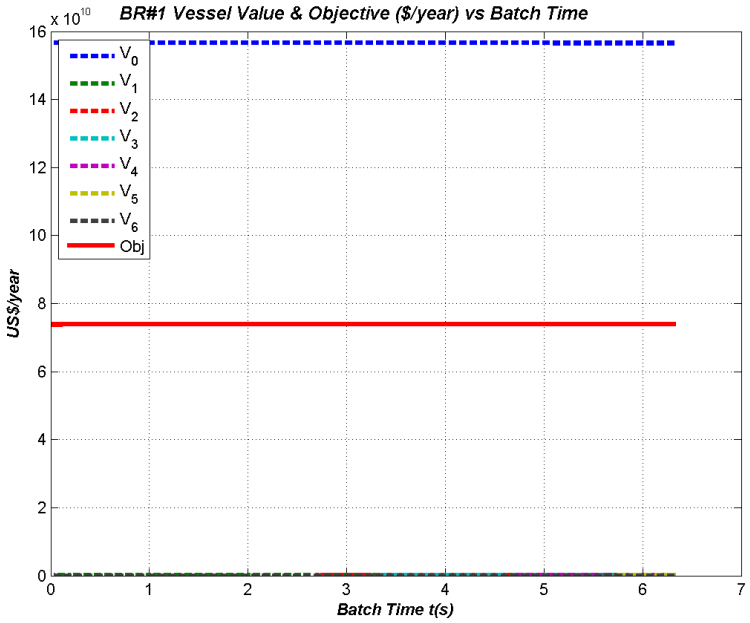


Figura 5.3-2 – Variação de *AP* em simulação CDBR para o óleo de soja

Nestas figuras observa-se que a otimização optou por destilar *batches* ultra-rápidas (os *batch times* são de 6s), fazendo no ano milhões de bateladas de 80kmol de 6s, vendendo assim praticamente a mesma carga comprada várias vezes por ano e fazendo um lucro astronômico. Existem algumas explicações para a otimização ter buscado esse rumo:

(i) Dada a composição do óleo de carga (matéria prima) a Função Preço estimou um valor de preço para a mesma um pouco acima do valor especificado pelo mercado no momento de aquisição da mesma. Ora, como todos os produtos da batelada são avaliados pela Função Preço, surge um lucro positivo por kg, da ordem de 10 a 20%, se a DB-1T apenas comprar a carga pelo preço de mercado e a revender após 6s "de destilação" avaliada pela Função Preço. Isto é, a DB-1T opera como "atravessador" ou "contrabandista" fazendo lucro AP enorme praticamente sem destilar coisa alguma. Isto pode ser visto na Fig. 5.3.1 que mostra que a composição do tanque de carga da DB praticamente não se altera na batelada ultra-rápida de apenas alguns segundos. O lucro enorme veio da diferença "a maior" para a exportação via Função Preço e importação via preço de mercado, aliada à movimentação de milhões de *batches* de 6s de 80kmol no ano operacional, resultando em *AP*'s de 10^{11} US$/ano!

(ii) Outra razão é que esta mistura é de separação difícil (palmítico e linoleico têm praticamente a mesma volatilidade relativa) por destilação. Praticamente só são viáveis os produtos oleico e linolênico. Os ácidos palmítico e linoleico ficarão sempre juntos impurificando-se mutuamente. Isto quer dizer que a DB-1T tentou "fugir" de lucros magros de campanhas difíceis de destilação, optando pelo papel de "atravessador" com "máquinas paradas" devido à anomalia otimista acima na calibração da Função Preço.

(iii) Além disto, o ponto inicial de valores de taxas de retiradas de topo ($D_C's$) foi alto (1mol/s) correspondendo a razões de refluxo baixas ($RR=4$). Então, para 20 pratos de coluna e uma mistura difícil de separar, pouco resta à DB fazer se tentar atacar a separação com recurso *RR* fraco. Daí a DB-1T ter optado pelo caminho "mais fácil" que seria revender a própria matéria prima por um preço anomalamente superestimado pelo seu próprio avaliador de preços.

Portanto, este é um comportamento anormal referenciado aqui como a solução do "atravessador". Ou seja, já que o método de otimização baseia-se em buscas locais, uma inicialização desfavorável em termos de fraco empenho de separação,

juntamente com preço de carga subestimado comparativamente ao que a própria Função Preço avaliaria, levaria a DB-1T a “fechar” sua planta e “ganhar dinheiro atravessando” a carga para o mercado.

Este tipo de anomalia também se manifestou em vários dos casos apresentados. Veja, por exemplo, as DB-1T para Óleo de Palma CDBR e CDBE. É possível perceber o padrão acima caracterizado por *batches* rápidas, com poucos produtos nos vasos externos, pequena melhoria na composição do tanque principal, e venda do seu conteúdo como o principal item gerador de lucro.

Este problema é um dos casos espúrios característico de métodos de busca local em problemas de otimização industrial. Para evitá-lo, deve-se “sugerir” à DB-1T que deverá “ganhar dinheiro” “trabalhando duro”. Para isto, deve-se enfraquecer a atratividade do padrão “atravessador” fazendo cumulativamente:

- Aumentar a “força” de separação do ponto inicial de busca através de maiores razões de refluxo (por exemplo *RR>9*) nas proposições iniciais de programações DB-1T;
- Aumentar o preço de Mercado da carga, deixando como estão os preços de produtos especificados;
- Alterar parâmetros da Função Preço para torná-la mais pessimista e indiferente (com melhores “ouvidos de mercador”) caso a mistura não tenha atingido especificações comerciais. Para isto, deve-se intensificar o padrão “virada de pH” nas respostas da Função Preço para valorações rápidas de preço somente quando as composições estiverem bem mais próximo às purezas comerciais.

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÃO

Atualmente, no Brasil, não existe uma demanda muito grande por ácidos graxos de origem vegetal. No entanto, como pudemos observar neste trabalho, este é um mercado lucrativo e com produtos que podem ser utilizados em diversas áreas, além de biodegradáveis. E o Brasil por ser um país de base econômica agro-industrial, poderia investir mais nessa área.

Neste trabalho modelaram-se pressões de vapor dos ácidos graxos contra temperatura por meio de correlações de Ceriani e Meirelles (2004). A partir do cálculo de pontos de bolha com especificação de pressão e composição constante de cargas líquidas, obtiveram-se as volatilidades relativas que foram mantidas constantes para permitir simulações por métodos simplificados de separações por destilações contínuas ou destilações em batelada.

Acoplando-se modelos dinâmicos de primeira ordem de tanques de carga ao modelo simplificado de cascata pseudo-estacionária multicomponente MSCDB (baseado em três aproximações, a saber, Aproximação McCabe-Thiele, Aproximação de Volatildades Relativas Constantes, e Aproximação de *Hold-up* Concentrado em Tanques) e da proposição da Função Preço de Ahón e de Medeiros (2001), foram criados modelos de simulação dinâmica de operações DB-1T – CDBR, CDBE e CDBTI – que foram demonstrados com três cargas de ácidos graxos (hidrolisado de óleo de soja, hidrolisado de óleo de palma e hidrolisado de óleo de milho).

Por meio de Transformações Algébricas Não-Inversíveis, as variáveis de decisão clássicas de DB-1T – Retiradas de Topo e Fundo e Intervalos de Tempo de atuação – foram convertidas em Variáveis Irrestritas que permitiram otimizações locais de programações de DB-1T com Otimizador Local Irrestrito definido pelo Método SIMPLEX.

Desta forma, foi possível otimizar-se localmente a programação de DB-1T em termos de Taxas de Retiradas de Destilado (para as operações CDBR e CDBTI), de Taxas de Retiradas de Fundo (para as operações CDBE e CDBTI) e os correspondentes Intervalos de Tempo da política DB (para operações CDBR, CDBE, CDBTI). Nestas otimizações, verificou-se que o otimizador procede buscando sempre reduzir o *Batch Time* com o objetivo de fazer o máximo de número de

bateladas de tamanho fixo (nesta Dissertação utilizou-se 80kmol em cada batelada, sempre com cascatas de 20 estágios ao todo, com vazão de vapor de topo de 5mol/s, e pressão de 10mmHg) ao longo do ano operacional. Bateladas estas, bem dito, que logrem algum aprimoramento de preço frente à carga original da DB-1T.

Com estas otimizações conclui-se que as melhores operações DB-1T para a separação dos ácidos graxos no óleo de soja foi a CDBR, obtendo-se um Lucro Anualizado (*AP*) de $6{,}6 \times 10^6$ \$/ano. Para os óleos de palma e milho, a DB-1T de melhor resultado foi, em ambas cargas, a CDBTI, com *AP*'s de $1{,}2 \times 10^7$ \$/ano e $1{,}6 \times 10^7$ \$/ano, respectivamente. Portanto, o processo aparentemente mais lucrativo, foi a separação do óleo de milho via CDBTI. O que não é de se estranhar, já que o hidrolisado de óleo de milho tem apenas três componentes graxos (Oleico, Linoleico e Palmítico).

Outro fato digno de nota, diz respeito a ter sido detectada a ação de padrões espúrios de otimização como o efeito "Atravessador" explicado na Sec. 5.3. Evidenciamos que, neste caso, o problema tem a ver com a estratégia local que está sendo usada. Este efeito poderia ser minimizado encarecendo-se as cargas de ácidos graxos a separar e/ou agudizando-se os parâmetros de rapidez de resposta da Função Preço, de modo a torná-la mais insensível a melhorias modestas de composição de cortes, só liberando os grandes e abruptos aumentos de preços realmente após os limites de especificação comercial.

Como sugestões para trabalhos futuros, pode se pensar em:

- Estudar a separação DB-1T com novos óleos de base vegetal, algal, microbial ou animal, uma vez que o Brasil tem uma diversidade muito grande destas matérias primas.
- Ao invés de estudar-se a separação DB-1T de cargas de ácidos graxos, estudar-se a DB-1T com ésteres graxos metílicos. Apesar de terem maiores pesos moleculares, ésteres graxos metílicos, têm a vantagem de terem pontos de ebulição 20 ^{o}C a 50^{o}C inferiores aos dos respectivos ácidos graxos, além de serem também mais estáveis termicamente. Isto facilitaria a separação reduzindo o nível de vácuo exigido nas DB-1T, reduzindo degradação de produto e, assim, barateando o processo. Outra vantagem é que tudo indica que, em breve, haverá um grande mercado de ésteres graxos metílicos devido ao enorme crescimento do Mercado de Biodiesel, que são, essencialmente, cargas baratas de ésteres graxos metílicos com preços baixos para uso como biocombustíveis.

- Testar outros métodos de otimização local, global, semi-global ou heurísticos e compará-los entre si. Alguns exemplos de outros estratégias locais que poderiam ser usadas em otimização de DB-1T são as inúmeras de Função Penalidade (Lagrangeano Aumentado, etc) e os vários *NLP Solvers* (SQP, Gradiente Reduzido Generalizado, Hessiana Reduzida, etc) para problemas com muitas restrições. Lembramos que nesta Dissertação, optou-se por converter o NLP das DB-1T a versões Irrestritas por ser esta uma abordagem mais simples, capaz de aceitar otimizadores de Busca Direta (como SIMPLEX), embora sujeitando-se à multiplicidade de soluções, fenômeno este característico das Transformações Não-Inversíveis como as aqui usadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHÓN, V. R. R. **Programação Ótima de Operações de Destilação em Batelada**. 2001. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

AHÓN, V. R. R., de MEDEIROS, J. L. . Optimal Programming of Ideal and Extractive Batch Distillation : Single Vessel Operations. **Computers & Chemical Engineering**, v. 25, n.1, p. 1115-1140, 2001.

BENOIT, S. C.; KEMP, C. J.; ELIAS, C. F.; ABPLANALP, W.; HERMAN, J. P.; MIGRENNE, S.; LEFEVRE, A.; CRUCIANI-GUGLIELMACCI, C.; MAGNAN, C.; YU, F.; NISWENDER, K..; IRANI, B. G.; HOLLAND, W. L.; CLEGG, D. J. Palmitic acid mediates hypothalamic insulin resistance by altering PKC-θ subcellular localization in rodents. **The Journal of Clinical Investigation**, v. 119, n. 9, p. 2577-2589, 2009.

BIODIESELBR.COM. Disponível em <http://www.biodieselbr.com/plantas/palma/palma.htm>. Acesso em 08 maio 2012, 20:35.

BOKIS C. P.; CHEN C.; ORBEY, H. A segment contribution method for the vapor pressure of tall-oil chemicals. **Fluid Phase Equilibria**, v. 155, p. 193-203, 1999.

CARMO, M. C. N. S.; CORREIA, M. I. T. D. A Importância dos Ácidos Graxos Ômega-3 no Câncer. **Revista Brasileira de Cancerologia**, v. 55, n. 3, p. 279-287, 2009.

CARVALHO, P. O.; CAMPOS, P. R. B.; D'ADDIO NOFFS, M.; OLIVEIRA, J. G.; SHIMIZU, M. T.; SILVA, D. M. Aplicação de lipases microbianas na obtenção de concentrados de ácidos graxos poliinsaturados. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 1, p. 75-80, 2003.

CASTRO, H. F.; MENDES A. A.; SANTOS, J. C. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. **Quimica Nova**, v. 27, n. 1, p. 146-156, 2004.

CERIANI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Predicting vapor-liquid equilibria of fatty systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 215, p. 227-236, 2004.

COELHO, S. T.; SILVA, O. C.; VELÁZQUEZ, S. M. S. G.; MONTEIRO, M. B. C. A.; SILOTTO, C. E. G. A utilização de óleo de palma "in natura" como combustível em grupos geradores a diesel. In: I CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOENERGIA, 2004, Campo Grande.

CONSTANTINOU, L.; GANI, R. New group contribution method for estimating properties of pure compounds. **AIChE Journal**, v. 40, n. 10, p. 1697-1710, 1994.

CONSTANTINOU, L.; GANI, R.; O'CONNELL, J. P. Estimation of the acentric factor and the liquid molar volume at 298 K using a new group contribution method. **Fluid Phase Equilibria**, v. 103, p. 11-22, 1995.

DAVIDYAN, A. G.; KIVA, V. N.; MESKI, G. A.; MORARI, M. Batch distillation in a column with a middle vessel. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 18, p. 3033-3051, 1994.

DIWEKAR, U. M.; MADHAVAN, K. P. Multicomponent Batch Distillation Column Design. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, p. 713-721, 1991.

DIWEKAR, U. M. Unified approach to solving optimal design-control problems in batch distillation. **AIChE Journal**, v. 38, n. 10, p. 1551–1563, 1992.

DOUGLAS J.M. Conceptual Design of Chemical Processes – International Editions. McGrawHill, New York, p. 568-577, 1988.

FILETI, A. M. F.; CRUZ, S. L.; PEREIRA, J. A. F. R. Control strategies analysis for a batch distillation column with experimental testing. **Chemical Engineering and Processing**, v. 39, p. 121-128, 2000.

FREDENSLUND, A.; JONES, R.; PRAUSNITZ, J.M. Group contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. **AIChe Journal**, v. 21, n. 6, p. 1086-1099, 1975.

GRUETZMANN, S.; FIEG, G.; KAPALA, T. Theoretical analysis and operating behaviour of a middle vessel batch distillation with cyclic operation. **Chemical Engineering and Processing**, v. 45, p. 46–54, 2006.

JAIN, S.; KIM, J.; SMITH, R. Operational Optimization of Batch Distillation Systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 5749−5761, 2012.

JOBACK, K. G.; REID, R. C. Estimation of pure-component properties from group contributions. **Chemical Engineering Communications**, v. 57, p. 233-243, 1987.

KERKHOF, L. H. J.; VISSERS, H. J. M. On the profit of optimum control in batch distillation. **Chemical Engineering Science**, v. 33, p. 961-970, 1978.

KIM, K.;DIWEKAR, U. M. Comparing Batch Column Configurations: Parametric Study Involving Multiple Objectives. **AIChe Journal**, v. 46, n. 12, p. 2475-2488, 2000.

KLINCEWICZ, K. M.; REID, R. C. Estimation of critical properties with group-contribution methods. **AIChE Journal**, v. 30, n. 1, p. 137-142, 1984.

LEIPOLD, M.; GRUETZMANN, S.; FIEG, G. An evolutionary approach for multi-objective dynamic optimization applied to middle vessel batch distillation. **Computers and Chemical Engineering**, v. 33, p. 857-870, 2009.

LETAWE, C.; BOONE, M.; PIÉRARD, G. E. Digital image analysis of the effect of topically applied linoleic acid on acne microcomedones. **Clinical and Experimental Dermatology**, v. 23, p. 56-58, 1998.

LIMA, A. S.; BUARQUE, H. L. B. Comparação entre métodos de contribuição de grupos na estimativa de constantes críticas. In: II CONGRESSO DE PESQUISA E

INOVAÇÃO DA REDE NORTE NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA, 2007, João Pessoa.

LUYBEN, W. L. Some practical aspects of optimal batch distillation design. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 10, n. 1, p. 54-59, 1971.

LUYBEN, W. L. Multicomponent batch distillation. 1. Ternary systems with slop recycle. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 27, p. 642-647, 1988.

LYDERSEN, A.L. Estimation of critical properties of organic compounds by the method of group contributions. **Engineering Experiment Station Report**, Madison, v. 2, n. 3, 1955.

MARRERO, J.; GANI, R. Group-contribution based estimation of pure component properties. **Fluid Phase Equilibria**, v. 183, p. 183-208, 2001.

MARSET, J. B.; COMAS, M. T.; BASSOLS, M. M.; RODRÍGUEZ, E. B. Ácido esteárico y salud cardiovascular. **Actividad Dietética**, v. 13, n. 4, p. 161-172, 2009.

MONROY-LOPERENA, R.; ALVAREZ-RAMIREZ, J.; A note on the identification and control of batch distillation columns. **Chemical Engineering Science**, v. 58, p. 4729-4737, 2003.

MOURÃO, D. M.; MONTEIRO, J. B. R.; COSTA, N. M. B.; STRINGHETA, P. C.; MINIM, V. P. R.; DIAS, C. M. G. C. Ácido linoleico conjugado e perda de peso. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 18, n. 3, p. 391-399, 2005.

NASCIMENTO, C. T.; MARTIN, C. A.; BONAFE, E. G. Desenvolvimento e teste de sistema para a preparação do ácido linolênico conjugado. In: XVII SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 2012, Curitiba.

NETO, E. G. L.; SILVA, G. P.; SARDEIRO, F. S.; SILVA, G. F. Predição de propriedades físicas e termodinâmicas de óleos vegetais e biodiesel. In: VIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2009, Uberlândia.

POSEY, K. A.; CLEGG, D. J.; PRINTZ, R. L.; BYUN, J.; MORTON, G. J.; VIVEKANANDAN-GIRI, A.; PENNATHUR, S.; BASKIN, D. G.; HEINECKE, J. W.; WOODS, S. C.; SCHWARTZ, M. W.; NISWENDER, K. D. Hypothalamic proinflammatory lipid accumulation, inflammation, and insulin resistance in rats fed a high-fat diet. **American Journal of Physiology - Endocrinology and Metabolism**, v. 296, p. E1003-E1012, 2009.

QUINTERO-MARMOL, E.; LUYBEN, W. L. Multicomponent batch distillation. 2. Comparison of alternative slop handling and operating strategies. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 29, p. 1915-1921, 1990.

RAO, S.S.. Engineering Optimization – Theory and Practice. 3rd Edition, John Wiley & Sons, NewYork, 1996.

SADRAMELI, S.M.; SEAMES, W.; MANN, M. Prediction of higher heating values for saturated fatty acids from their physical properties. **Fuel**, v. 87, n. 10-11, p. 1776-1780, ago. 2008.

SITI KARTINA, A. K.; NOR SUHAILA, M. H. Conversion of waste cooking oil (WCO) and palm fatty acid distillate (PFAD) to biodiesel. In: 3RD INTERNATIONAL SYMPOSIUM & EXHIBITION IN SUSTAINABLE ENERGY & ENVIRONMENT, 2011, Melaka, p. 42-44.

SOUZA, N. E.; MATSUSHITA, M.; VISENTAINER, J. V. Ácidos graxos: estrutura, classificação, nutrição e saúde. **Arquivos da APADEC**, Maringá, v. 2, n. 2, p. 102-107, jul./dez. 1998.

STICHLMAIR, J.; FAIR, J. R. **Distillation: principles and practices**, New York: Wiley-VCH, 1998.

SUAREZ, P. A.; SANTOS A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 768-775, 2009.

TEICHERT, S. A.; AKOH, C. C. Characterization of Stearidonic Acid Soybean Oil Enriched with Palmitic Acid Produced by Solvent-free Enzymatic Interesterification. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 9588-9595, 2011.

TERÉS, S.; BARCELÓ-COBLIJN, G.; BENET, M.; ÁLVAREZ, R.; BRESSANI, R.; HALVER, J. E.; ESCRIBÁ, P. V. Oleic acid content is responsible for the reduction in blood pressure induced by olive oil. **PNAS**, v. 105, n. 37, p. 13811-13816, 2008.

TU, C.; LIU, C. Group-contribution estimation of the enthalpy of vaporization of organic compounds. **Fluid Phase Equilibria**, v. 121, n. 1, p. 45-65, 1996.

ULLMAN, F. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. New York: Wiley-VCH, 2003, 13 v.

VALENZUELA, A.; DELPLANQUE, B.; TAVELLA, M. Stearic acid: a possible substitute for trans fatty acids from industrial origin. **Grasas y Aceites**, v. 62, n. 2, p. 131, 2011.

VAN DONGEN, D. B.; DOHERTY, M. F. On the dynamics of distillation processes - VI Batch distillation. **Chemical Engineering Science**, v. 40, n. 11, p. 2087-2093, 1985.

VAN NESS, H. C.; SMITH, J. M.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da Engenharia Química**. Tradução Eduardo Mach Queiroz, Fernando Luiz Pellegrini Pessoa. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B. **Ácidos graxos em óleos e gorduras: identificação e quantificação**. São Paulo: Varela, 2006.

WARTER, M.; DEMICOLI, D.; STICHLMAIR, J. Operation of a batch distillation column with a middle vessel: experimental results for the separation of zeotropic

and azeotropic mixtures. **Chemical Engineering and Processing**, v. 43, p. 263–272, 2004.

Wen, X.; Qiang, Y. A new group contribution method for estimating critical properties of organic compounds. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, p. 6245-6250, 2001.

ZAMPROGNA, E.; BAROLO, M.; SEBORG, D. E. Estimating product composition profiles in batch distillation via partial least squares regression. **Control Engineering Practice**, v. 12, p. 917-929, 2004.

APÊNDICE A - MODELO SIMPLIFICADO DE LUCRATIVIDADE : FUNÇÃO LUCRO ANUALIZADO (AP)

Foi considerado um modelo simplificado para quantificar a resposta econômica (AP) das destilações em batelada. As variáveis são definidas na Tab. A.1.

Tabela A.1 – Variáveis para análise de lucratividade de DB-1T

VARIÁVEL	DEFINIÇÃO	UNIDADE
A	Área de Troca Térmica	ft^2
AP	Lucro Anualizado (*Annualized Profit*)	US$/ano
$\{B_{Ci}\}$	Taxas de Retirada de Fundo na Programação da DB-1T	mol/s
C_{AT}	Custo Anualizado Total	US$/ano
C_{FIX}	Custo Fixo Anual	US$/ano
C_{MO}	Custo Anual com Mão de Obra	US$/ano
C_{UTIL}	Custo Anual com Utilidades Térmicas	US$/ano
D	Diâmetro de Vaso de Pressão	ft
$\{D_{Ci}\}$	Taxas de Retirada de Topo na Programação da DB-1T	mol/s
H	Altura de Vaso de Pressão Cilíndrico	ft
H_P	Altura de Pilha de Pratos com Espaçamento de 24”	ft
H_0	*Hold-up* Total de Líquido no Tanque da DB-1T em *t=0*	mol
H_F	*Hold-up* Total de Líquido no Tanque ao Fim da DB-1T	mol
i	Taxa Anual de Atratividade	---
I	Investimento Total do Empreendimento	US$
$ISBL$	Itens do Investimento em *inside battery limits*	US$
q	Períodos (anos) para Implantação do Projeto	ano
M_P	Custo Anual com Matérias Primas	US$/ano
MS	Índice Inflacionário Marshall-Swift para Equipamentos	---
MM_0	Massa Molar do Líquido no Tanque de DB-1T em *t=0*	kg/mol
MM_v	Massa Molar do Vapor de Topo em Destilação	lb/lbmol
m	Número de Intervalos de Tempo na Programação da DB-1T	---

n	Número de Períodos (anos) do Projeto	ano
N	Número de Pratos de Cascata de Destilação	---
N_{BATCH}	Número de Bateladas no Ano Operacional	---
P	Anualização ou Amortização Anual do Investimento	US$
R	Receita Anual	US$/ano
$\$_0$	Preço Unitário da Carga da DB-1T em *t=0*	US$/mol
$\$_F$	Preço Unitário do Conteúdo no Tanque ao Fim da DB-1T	US$/mol
$\$_{Di}$, $\$_{Bi}$	Preços Unitários das Retiradas D_{Ci} e B_{Ci} da DB-1T	US$/mol
$\$_{H2O}$	Preço Unitário de Água de Resfriamento	US$/mol
$\$_{VAPOR}$	Preços Unitários de Vapor d'água BP de Aquecimento	US$/mol
$\{T_{Ci}\}$	Intervalos de Tempo de Retiradas na Programação da DB-1T	s
v	Velocidade do Vapor de Topo em Destilação	ft/s
V	Vazão de Vapor de Topo em Destilação	mol/s
VOL_0	Volume do *Hold-up* Total de Líquido Carregado na DB-1T	m^3
λ	Entalpia de Vaporização Média em Destilação	kJ/mol
ρ_0	Densidade do Líquido Carregado no Tanque de DB-1T	kg/m^3
ρ_V	Densidade do Vapor de Topo em Destilação	lb/ft^3
θ_{IDLE}	Tempo de Ociosidade Associado a uma Batelada	s
θ_{BATCH}	Tempo de uma Batelada (*Batch Time*)	s

Foram admitidas relações aproximadas entre algumas variáveis, baseadas em resultados típicos da teoria econômica e análise de investimentos, tais como:

- Projeto com 10 anos de vida: $n = 10$
- Investimento total (US$) versus ISBL: $I = 3\ ISBL$
- Custo fixo anual (US$/ano) 15% de I: $C_{FIX} = 0{,}15\ I$
- Implantação imediata do projeto: $q = 0$
- Taxa de atratividade 12% aa: $i = 0{,}12$
- Custo de Mão de Obra não considerado: $C_{MO} = 0$
- Efeitos de estoque não considerados.
- 300 dias de operação por ano de 24*3600 = 86400s cada um

Aplicam-se as seguintes relações (A.1) aproximadas:

$I = 3\ ISBL$ (A.1a)

$C_{FIX} = 0.45\ ISBL$ (A.1b)

O Investimento Total é anualizado a partir da taxa Mínima de Atratividade:

$$I = P\,(1+i)^{-1} + P\,(1+i)^{-2} + \ldots + P(1+i)^{-n} \quad \text{(A.2)}$$

$$I = P\,S;\ S = (1+i)^{-1} + (1+i)^{-2} + \ldots + (1+i)^{-n} \quad \text{(A.3)}$$

$$S = \left(\frac{1}{1+i}\right)\left[\frac{1-(1+i)^{-n}}{1-(1+i)^{-1}}\right] \quad \text{(A.4)}$$

$$P = I/S = \frac{i * I}{1-(1+i)^{-n}} \quad \text{(A.5)}$$

$$P = \left[\frac{3i}{1-(1+i)^{-n}}\right] ISBL \quad \text{(A.6)}$$

Portanto, tem-se para o Lucro Anualizado (*Annualized Profit*):

$$AP = R - C_{FIX} - C_{UTIL} - M_P - P - C_{MO} \quad \text{(US\$/ano)} \quad \text{(A.7)}$$

$$AP = R - C_{UTIL} - M_P - ISBL * 3\left\{0.15 + \frac{i}{1-(1+i)^{-n}}\right\} \quad \text{(A.8)}$$

Aplicando-se os valores numéricos propostos para (i=0,12 e n=10) chega-se, aproximadamente, à seguinte expressão para o Lucro Anualizado do empreendimento:

$$AP = R - C_{UTIL} - M_P - ISBL \quad \text{(A.9)}$$

O custo Anualizado Total (C_{AT}) é identificado na Eq. (A.9) como sendo:

$$C_{AT} = C_{UTIL} + M_P + ISBL \quad \text{(A.10)}$$

Portanto:

$$AP = R - C_{AT} \tag{A.11}$$

CORRELAÇÕES PARA *ISBL* DE EQUIPAMENTOS

O *ISBL* de um processo pode ser calculado com:

$$ISBL = \sum_{k \in \{ EQUIP \}} ISBL_k \tag{A.12}$$

Onde *{EQUIP}* é o conjunto de equipamentos do processo. O valor de *ISBL* de cada equipamento pode ser estimado pelas correlações de Guthrie (DOUGLAS, 1984) para equipamentos instalados. Todas as correlações seguintes já foram adaptadas para equipamentos de Aço Carbono em Baixa Pressão (*P≤1.5bar*). Têm-se as seguintes correlações de interesse para DB-1T:

- Vasos de Pressão:

$$ISBL = \left(\frac{MS}{280} \right) * 101.9 * D^{1.066} * H^{0.82} * 2.18 \tag{A.13}$$

- Trocadores de Calor:

$$ISBL = \left(\frac{MS}{280} \right) * 101.3 * A^{0.65} * 2.29 \tag{A.14}$$

- Pratos de Colunas + Internos:

$$ISBL = \left(\frac{MS}{280} \right) * 4.7 * D^{1.55} * H_P \tag{A.15}$$

ESTIMATIVA DE $ISBL$ E C_{AT} DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO ESTACIONÁRIAS

Considera-se que o ISBL da coluna como devido ao casco + internos + trocadores de calor refervedor e condensador, mesmo quando estes estão inseridos no tanque de carga da DB (i.e. toda DB-1T sempre terá condensador e refervedor). Com Eqs. (A.13, A.14, A.15) têm-se:

$$ISBL = \left(\frac{MS}{280}\right) * 101.9 * D^{1.066} * H_P^{0.802} * 3.18 + \left(\frac{MS}{280}\right) * 4.7 * D^{1.55} * H_P + \left(\frac{MS}{280}\right) * 101.3 * A_{cond}^{0.65} * 3.29 + \left(\frac{MS}{280}\right) * 101.3 * A_{ref}^{0.65} * 3.29 \quad \text{(A.16)}$$

Onde foram usados fatores de material e pressão típicos para colunas comuns e "cond" e "ref" referem-se ao condensador e refervedor. Considerando-se adicionalmente que:

$$D \ \alpha \ \sqrt{V}, \quad , \quad H_P \ \alpha \ N \ , \ A_{cond} \ \alpha \ V * \lambda, \ , \quad A_{ref} \ \alpha \ V * \lambda$$

Propõe-se extrapolar (A.16) pela seguinte expressão:

$$ISBL = C_\phi * N^{0.8} * V^{0.5} + C_1 * V^{0.65} \quad \text{(A.17)}$$

Onde as constantes $C_\varnothing$ e C_1 poderão ser estimadas forçando-se (A.17) a reproduzir aproximadamente o comportamento de (A.16). Adotando-se como condições nominais de projeto: $MS = 800$ (ano base 1984), λ = 40 kJ/mol, espaçamento de pratos de 24" , P ≤ 1.5bar, T=400K, MM_v = 40 lb/lbmol, v *ρ_V = 1.5 (ft/s) (lb/ft^3)$^{0.5}$, ρ_V = 0.1 lb/ft^3; Chega-se à seguinte expressão para (A.17):

$$ISBL = 910 * N^{0.8} * V^{0.5} + 9020 * V^{0.65} \quad \text{(US\$)} \quad \text{(A.18)}$$

Que poderá ser usada para estimativa do capital investido (US$) em colunas de destilação estacionária. Nesta fórmula deve-se usar V em mol/s. Havendo interesse

em aplicar-se (A.18) em anos de referência distintos de 1984, a expressão deve ser modificada para incluir o índice MS do ano em questão:

$$ISBL = \left(\frac{MS}{800}\right) 910 * N^{0.8} * V^{0.5} + \left(\frac{MS}{800}\right) 9020 * V^{0.65} \qquad \text{(A.19)}$$

Finalmente, o custo anual de utilidades térmicas (C_{UTIL}) da coluna decorre da água de resfriamento e do vapor d'água de baixa pressão (BP) para aquecimento do refervedor. Consideram-se:

- Vazão de vapor d'água (mol/s) próximo à de Vapor de Topo $\cong V$
- Vazão de água (mol/s) $\cong \dfrac{V * \lambda}{C_{ph_2o} * \Delta t_{h_2o}} \cong 50 * V$
- Resultando para 300 dias operacionais por ano:

$$C_{UTIL} = 24 * 3600 * 300 * \left(V * \$_V + 50 * V * \$_{h_2o}\right) \qquad \text{(A.20)}$$

- Valores típicos de $\$_{VAPOR}$ e $\$_{H2O}$ admitindo-se custo do calor a 3.5US$ por 10^6BTU levam a:

$$24 * 3600 * 300 * \$_{VAPOR} = 3500 \text{ US\$/(ano*mol/s)} \qquad \text{(A.21)}$$

$$24 * 3600 * 300 * \$_{H2O} = 40 \text{ US\$/(ano*mol/s)} \qquad \text{(A.22)}$$

De modo que temos a seguinte expressão final para o custo anual de utilidades de uma coluna de destilação típica:

$$C_{UTIL} = 5500 * V \qquad \text{(US\$/ano)} \qquad \text{(A.23)}$$

ESTIMATIVA DE *ISBL*, *AP* E C_{AT} DE OPERAÇÕES DB-1T

O *ISBL* de uma DB-1T é estimado pela soma do *ISBL* de coluna de destilação estacionária de mesma vazão de vapor de topo, Eq. (A.19), somado ao *ISBL* do Tanque de Carga da DB-1T. Para o Tanque de Carga usa-se a Eq. (A.13) aplicada ao *Hold-up* de líquido de tais tanques. Tem-se que o volume de carga é dado em (A.24):

$$VOL_0 = \frac{H_0 * MM_0}{\rho_0} \tag{A.24}$$

Admitindo-se que a razão Altura/Diâmetro do Tanque Horizontal de Carga corresponde a 4, com Eq. (A.24) tem-se, desprezando-se os volumes de calotas semi-esféricas, que este diâmetro é dado como na Eq. (A.25) em ft:

$$\frac{\pi.D^2}{4} * 4 * D = \frac{H_0 * MM_0}{\rho_0 * 0.3048^3} \Rightarrow D = \sqrt[3]{\frac{H_0 * MM_0}{\pi * \rho_0 * 0.3048^3}} \tag{A.25}$$

Portanto o *ISBL* do Tanque de Carga será dado em US$, com (A.13) e (A.25), por Eq. (A.26):

$$ISBL_{TANQUE} = \left(\frac{MS}{280}\right) * 101.9 * 3.12 * D^{\,1.886} * 2.18 \Rightarrow$$
$$ISBL_{TANQUE} = \left(\frac{MS}{280}\right) * 6515.25 * \left(\frac{H_0 * MM_0}{\pi * \rho_0}\right)^{0.6287} \tag{A.26}$$

Para estimar-se o C_{UTIL} de DB-1T através de uma coluna estacionária de mesma vazão de vapor de topo, a Eq. (A.23) deve ser corrigida para levar em conta os períodos de parada da DB-1T para carga, descarga, limpeza e recondicionamento. Nesta Dissertação é admitido que este tempo de ociosidade da DB-1T (θ_{IDLE}) corresponde a 10% do *Batch Time* (θ_{BATCH}) que é o tempo efetivo de destilação por

batelada. O *Batch Time* (θ_{BATCH}) é dado a partir do Conjunto de Intervalos de Tempo da Programação da Política de Destilação da DB pela Eq. (A.27):

$$\theta_{BATCH} = \sum_{i}^{m} T_{Ci} \tag{A.27}$$

Desta forma, tem-se:

$$\frac{\theta_{BATCH}}{\theta_{BATCH} + \theta_{IDLE}} = \frac{1}{1.1} \tag{A.28}$$

De modo que a Eq. (A.23) é corrigida para a forma final na Eq. (A.29):

$$C_{UTIL} = (5500/1.1) * V \qquad \text{(US\$/ano)} \tag{A.29}$$

O Lucro Anualizado de uma DB-1T vem, com (A.9), (A.19) e (A.29):

$$\begin{aligned} AP = R - M_P - (5500/1.1)*V - \left(\frac{MS}{800}\right)*910*N^{0.8}*V^{0.5} \\ - \left(\frac{MS}{800}\right)*9020*V^{0.65} \\ - \left(\frac{MS}{280}\right)*6515.25*\left(\frac{H_0*MM_0}{\pi*\rho_0}\right)^{0.6287} \end{aligned} \tag{A.30}$$

Donde que o C_{AT} de DB-1T é dado pela Eq. (A.31):

$$\begin{aligned} C_{AT} = M_P + (5500/1.1)*V + \left(\frac{MS}{800}\right)*910*N^{0.8}*V^{0.5} \\ + \left(\frac{MS}{800}\right)*9020*V^{0.65} \\ + \left(\frac{MS}{280}\right)*6515.25*\left(\frac{H_0*MM_0}{\pi*\rho_0}\right)^{0.6287} \end{aligned} \tag{A.31}$$

O Número de Bateladas Anuais da DB-1T vem por θ_{BATCH} na Eq. (A.27). Tem-se:

$$N_{BATCH} = \frac{24 * 3600 * 300}{1.1 * \left(\sum_{i}^{m} T_{Ci} \right)} \tag{A.32}$$

De modo que os componentes R e M_P nas Eqs. (A.30) e (A.31) são dados por:

$$M_P = \left(\frac{86400 * 300}{1.1 * \left(\sum_{i}^{m} T_{Ci} \right)} \right) * H_0 * \$_0 \qquad \text{(US\$/ano)} \tag{A.33}$$

$$R = \left(\frac{86400 * 300 * \left(\sum_{i}^{m} T_{Ci}.D_{Ci}.\$_{Di} + \sum_{i}^{m} T_{Ci}.B_{Ci}.\$_{Bi} + H_F.\$_F \right)}{1.1 * \left(\sum_{i}^{m} T_{Ci} \right)} \right) \text{(US\$/ano)} \tag{A.34}$$

Nas Eqs. (A.33) e (A.34), os preços unitários (US$/mol) $\$_{Dci}$, $\$_{Bci}$, $\$_F$ são calculados pela Função Preço (Cap. 4) nas condições de composição das misturas existentes em cada um dos recipientes, referentes à coleta de cada um destes termos, **ao final** da DB-1T. O preço unitário da Carga $\$_0$ (US$/mol) é parâmetro especificado pelo Mercado na partida da DB-1T.

APÊNDICE B - LEI DE RAOULT E FATORES DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR (Ki)

A expressão quantitativa do ELV pela Lei de Raoult é:

$$y_i P = x_i P_i^{vp} \tag{B.1}$$

Uma medida conveniente da tendência de uma dada espécie química se distribuir entre fases líquida e vapor é o Fator de ELV K_i definido como [VAN NESS et al, 2007]:

$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i} \tag{B.2}$$

A Eq. (B.1) mostra que o valor K_i para a Lei de Raoult é:

$$K_i = \frac{P_i^{vp}}{P} \tag{B.3}$$

Para acessar problemas de Ponto de Bolha com líquido e pressão especificados, parte-se da Eq. (B.2), $y_i = K_i x_i$. A soma $\sum y_i = 1$ fornece a Equação de Ponto de Bolha a ser resolvida sob especificação *P,* $\underline{x}$ para temperatura e composição da fase vapor (esta última com Eq. (B.2) após convergência):

$$\sum_i K_i x_i = 1 \tag{B.4}$$

A Volatilidade Relativa da espécie *i* com respeito à espécie *j*, é dada por:

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} \tag{B.5}$$

Para encontrar-se o Ponto de Bolha de uma mistura de ácidos graxos e, em seguida as Volatilidades Relativas no mesmo Ponto de Bolha, são feitas iterações na temperatura na Eq. (B.4). A partir de uma estimativa de temperatura calcula-se a pressão de vapor por meio da Eq. (3.1) para cada componente da mistura. Com a pressão do sistema, encontra-se K_i pela Eq. (B.3). Como a composição da mistura líquida é conhecida, verifica-se a Eq. (B.4). Caso a igualdade (B.4) seja verdadeira, o Ponto de Bolha foi encontrado; caso não seja, altera-se a temperatura até satisfazer a Eq. (B.4). Após convergência a composição de fase vapor pode ser encontrada com Eq. (B.2) e as Volatilidades Relativas com Eq. (B.5).

Para resolução de Pontos de Orvalho de misturas de ácidos graxos com especificação *P,* $\underline{y}$ o procedimento é similar. Parte-se da Eq. (B.2) explicitando-se desta vez x_i e adotando-se que frações x_i devem somar 1. Isto dará a Eq. (B.6) para o Ponto de Orvalho a ser resolvida sob especificação *P,* $\underline{y}$ para temperatura e composição da fase líquida (esta última com Eq. (B.2) após convergência):

$$\sum_i \frac{y_i}{K_i} = 1 \qquad \text{(B.6)}$$

Após convergência na resolução de (B.6) as Volatilidades Relativas com respeito à espécie *j* são tiradas novamente pela Eq. (B.5).

APÊNDICE C - EQUAÇÃO CLAUSIUS-CLAPEYRON PARA ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO DE FLUIDO PURO

Parte-se da rigorosa Eq. de Clausius para transição líquido-vapor de um fluido puro:

$$\frac{dP^{vp}}{dT} = \frac{\Delta S^{lv}}{\Delta V^{lv}} \tag{C. 1}$$

As variações de entropia ΔS^{lv} e de volume ΔV^{lv} são relativas à mudança de fase de um mol da fluido puro sob ELV em *T* e *P*. Usando-se que:

$$\Delta S^{lv} = \frac{\Delta H^{lv}}{T} \tag{C. 2}$$

E com (C.2) em (C.1) chega-se à Eq. de Clapeyron também rigorosa para ELV:

$$\frac{dP^{vp}}{dT} = \frac{\Delta H^{lv}}{T\Delta V^{lv}} \tag{C. 3}$$

Em baixa pressão, é razoável a Eq. (C.4) para a variação de volume no ELV:

$$\Delta V^{lv} = \frac{RT}{P^{vp}} \tag{C. 4}$$

Donde a Eq. de Clausius-Clapeyron [VAN NESS et al, 2007] para ELV em baixa pressão:

$$\frac{dlnP^{vp}}{dT} = \frac{\Delta H^{lv}}{RT^2} \tag{C. 5}$$

A Entalpia Molar de Vaporização de fluido puro em baixa pressão segue por (C.6) via fórmula precisa para a Pressão de Vapor do fluido em T ($R=8.314*10^{-3}$ kJ/mol.K, dará Entalpia de Vaporização em kJ/mol):

$$\Delta H^{lv} = RT^2 \frac{dlnP^{vp}}{dT} \tag{C. 6}$$