

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

HENRY YUDI MATSUMOTO

**SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO
HEXAMETILENODIAMINA (HMD) E DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS
DAS COLUNAS DE DESTILAÇÃO**

LONDRINA

2022

HENRY YUDI MATSUMOTO

**SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO
HEXAMETILENODIAMINA (HMD) E DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS
DAS COLUNAS DE DESTILAÇÃO**

**SIMULATION AND OPTIMIZATION OF THE PURIFICATION PROCESS OF
HEXAMETHYLENEDIAMINE (HMD) AND DETERMINATION OF THE
CHARACTERISTICS OF THE DISTILLATION COLUMNS**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
Orientador: Prof. Dr. Lucas Bonfim Rocha.
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Lisandra Ferreira de Lima.

LONDRINA

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Esta licença permite download e compartilhamento do trabalho desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es), sem a possibilidade de alterá-lo ou utilizá-lo para fins comerciais. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

HENRY YUDI MATSUMOTO

**SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO
HEXAMETILENODIAMINA (HMD) E DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS
DAS COLUNAS DE DESTILAÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 30 de maio de 2022

Prof. Dr. Lucas Bonfim Rocha - Orientador
Doutor em Engenharia Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof^a. Dr^a. Lisandra Ferreira de Lima - Coorientadora
Doutora em Engenharia Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Omar Kalluf - Supervisor de Estágio
Engenheiro Químico
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Admilson Lopes Vieira - Membro
Doutor em Engenharia Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

LONDRINA

2022

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, a minha família, pelo suporte e apoio, aos meus professores, em especial Lucas Bonfim Rocha e Lisandra Ferreira de Lima, que me auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho, aos meus colegas de classe e amigos.

Agradeço também, ao meu supervisor de estágio, Omar Kalluf por todo suporte.

RESUMO

O hexametilenodiamina (HMD) é uma amina que possui diversas aplicações sendo, principalmente, utilizado para a fabricação de nylon. A reação de formação do HMD ocorre através por meio da hidrogenação da adiponitrila (ADN), a qual passa por um intermediário, 6-aminocaponitrila (ACN), até a formação do HMD. Esta reação pode gerar diversos subprodutos. Desta forma, o processo de purificação é de extrema importância. Analisando o potencial crescimento do mercado de HMD, uma empresa chinesa do ramo petroquímico deseja aumentar a escala de produção em sua planta industrial. Visando a importância da etapa de purificação do processo para de obter o HMD com uma pureza acima de 99% em base mássica, este trabalho visa realizar a simulação das colunas de destilação do processo, definindo os parâmetros de operação e realizar uma otimização das colunas para diminuir a demanda energética das colunas. No final do processo foi possível obter 763,53 ton/dia de HMD com uma pureza de 99,993% em base mássica. A redução da demanda energética dos refervedores das colunas não foram significativas, sendo de apenas 765,5800 cal/s, porém a redução da carga térmica dos condensadores foram bem mais significativas, sendo de 100.243,3 cal/s.

Palavras-chave: HMD; Colunas de Destilação; *Aspen Plus*; Refervedores.

ABSTRACT

Hexamethylenediamine (HMD) is an amine that has several applications mainly used for nylon manufacture. The formation reaction of HMD occurs through the hydrogenation of adiponitrile (ADN), which passes through an intermediate, 6-Aminocapronitrile (ACN). This reaction can generate several by-products, so the purification process is extremely important. Analyzing the potential growth of the HMD market, a Chinese petrochemical company aims to increase the production scale in its industrial plant. Considering the importance of the purification step of the process to obtain HMD with 99% purity on a mass basis, this work aims to perform the simulation of the process distillation columns, defining the operating parameters and performing an optimization of the columns to reduce the energy demand of the columns. At the end of the process, it was possible to obtain 763.53 ton/day of HMD with a purity of 99.993% on a mass basis. The reduction in the energy demand of the reboiler was not significant for the columns, with a value of only 765.5800 cal/s, however the reduction of the thermal load of the condensers was the most significant, achieving a reduction of 100243.3 cal/s.

Keywords: HMD; Distillation Columns ; *Aspen Plus*; Reboiler.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Taxa de crescimento do mercado de hexametenodiamina	11
Figura 2 - Concentração do mercado de hexametenodiamina.....	12
Figura 3 - Fluxograma de blocos simplificada do processo.....	14
Figura 4 - Subprodutos possíveis da reação de produção do HMD	17
Figura 5 - Estrutura do método de otimização baseado em simulação	21
Figura 6 - Fluxograma do processo simulado no Aspen Plus	25
Figura 7 - Resultados obtidos apresentado pelo APEA após a otimização	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Componentes utilizados na simulação	23
Tabela 2 - Temperatura e pressão de descarga definidas em cada aquecedor..	25
Tabela 3 - Resultados das correntes da coluna T1 antes do processo de otimização.....	35
Tabela 4 - Resultados das correntes da coluna FLA antes do processo de otimização.....	35
Tabela 5 - Resultados das correntes da coluna T2 antes do processo de otimização.....	36
Tabela 6 - Resultados das correntes da coluna T3 antes do processo de otimização.....	36
Tabela 7 - Resultados das correntes da coluna T4 antes do processo de otimização.....	36
Tabela 8 - Resultados das correntes da coluna T5 antes do processo de otimização.....	37
Tabela 9 - Cargas térmicas dos refeedores e condensadores de cada coluna junto com suas respectivas temperaturas e altura das torres obtido no sumário interno do Aspen Plus	37
Tabela 10 - Parâmetros das colunas antes de realizar a otimização	38
Tabela 11 - Resultados obtidos após realizado o processo de otimização em cada coluna.....	38
Tabela 12 - Comparação entre os valores das cargas térmicas dos refeedores das colunas antes e depois de ter sido realizado o processo de otimização....	39
Tabela 13 - Comparação entre os valores das cargas térmicas dos condensadores das colunas antes e depois de ter sido realizado o processo de otimização.....	39
Tabela 14 - Resultado das correntes da coluna T1 após a otimização.....	40
Tabela 15 - Resultado das correntes da coluna FLA após a otimização.....	40
Tabela 16 - Resultado das correntes da coluna T2 após a otimização.....	40
Tabela 17 - Resultado das correntes da coluna T3 após a otimização.....	41
Tabela 18 - Resultado das correntes da coluna T4 após a otimização.....	41
Tabela 19 - Resultado das correntes da coluna T5 após a otimização.....	41
Tabela 20 - Cargas térmicas dos refeedores e condensadores de cada coluna após a otimização junto com suas respectivas temperaturas e altura das torres obtido no sumário interno do Aspen Plus	42
Tabela 21 - Sumário das condições de operações e características das colunas simuladas após a otimização	43

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3	METODOLOGIA	23
3.1	Processo de simulação.....	23
3.2	Configurações das colunas antes do processo de otimização.....	25
3.3	Método de otimização	28
3.4	Variáveis e restrições utilizadas na otimização das colunas	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
4.1	Balanços de massa e energia obtidos antes da otimização.....	35
4.2	Resultados obtidos após aplicado a otimização	38
4.3	Resultados obtidos no Aspen Process Economic Analyzer (apea).	44
5	CONCLUSÃO.....	48
	REFERÊNCIAS	50

1 INTRODUÇÃO

O aumento na demanda global pelo consumo de produtos de nylon vem sendo o principal fator atrelado ao crescente mercado de derivados petroquímicos, com ênfase na produção de hexametilenodiamina (HMD). Mais de 90% do HMD produzido mundialmente é destinado para a fabricação de nylon, mais especificamente o nylon 66, o qual, em 2019, teve um mercado global avaliado em 5,09 bilhões de dólares e, com uma expectativa de estar avaliado em 6,70 bilhões de dólares em 2026 com um crescimento anual composto de 3,1% durante este período (DATA BRIDGE MARKET RESEARCH, 2021; MAXIMIZE MARKET RESEARCH PVT, 2019). As principais aplicações industriais do HMD estão presentes nos setores das indústrias automotivas, têxteis, de tintas, entre outros (MARKETS AND MARKETS, 2017). O mercado de hexametilenodiamina apresenta perspectiva de uma taxa de crescimento anual composta (CAGR) entre os anos de 2021 e 2026 de mais de 5%, sendo, a Ásia-Pacífico, a região que deve ter a maior taxa de crescimento dentro deste período, como ilustrado na Figura 1, na qual a China, Japão, Índia e Coreia do Sul se destacam como os principais contribuidores (MORDOR INTELLIGENCE, 2021).

Figura 1 - Taxa de crescimento do mercado de hexametilenodiamina

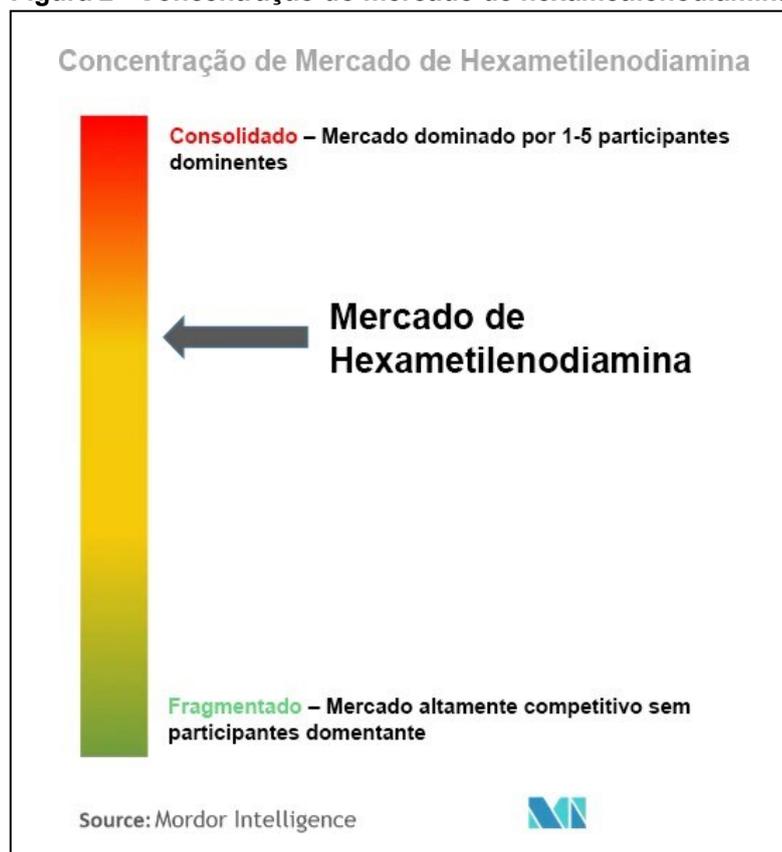


Fonte: adaptada de CAMEO Chemicals (2021)

Atualmente as principais indústrias produtoras de HMD são: Asahi Kasei Corporation (Japão), BASF SE (Alemanha), El du Pont de Nemours (DuPont) (Estados Unidos), Evonik Industries AG (Alemanha), Invista (Estados Unidos), Toray industries,

Inc. (Japão), Merck KGaA (Alemanha), Solvay (Bélgica), Ashland Global Holdings, Inc. (Estados Unidos), Ascend Performance Materials (Estados Unidos), Rennovia, Inc. (Estados Unidos) e Compass Chemical (Estados Unidos) (MARKETS AND MARKETS, 2017). Recentemente, visando a taxa de crescimento no mercado Europeu e Asiático, a BASF optou em construir uma nova fábrica de HMD em Chalampé na França, com intuito de iniciar sua produção em 2024 e de aumentar sua capacidade produtiva anual para 260.000 toneladas métricas. Ademais, em 2022 a BASF pretende aumentar a produção de poliamida 6.6 na Alemanha. Estes investimentos irão expandir ainda mais o negócio de poliamida 6.6 que a BASF adquiriu da Solvay em 2020, reforçando os esforços para expansão dos setores interligados com o HMD (INTERPLAST, 2022). Logo, o mercado mundial de hexametilenodiamina está moderadamente consolidado, como indicado na Figura 2, devido a maior parte do mercado estar dividida entre poucas empresas.

Figura 2 - Concentração do mercado de hexametilenodiamina



Fonte: adaptada de Mordor Intelligence (2021)

No entanto, apesar das promissoras perspectivas, os principais desafios a serem enfrentados pelo mercado de HMD são a crescente preocupação com a segurança e conservação ambiental, e a volatilidade nos preços das matérias-primas.

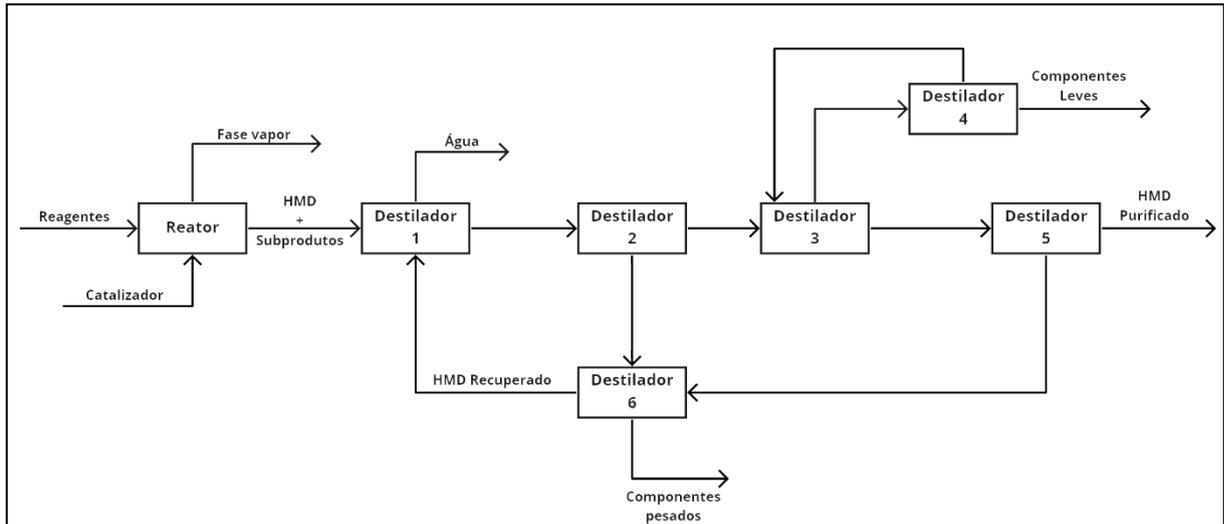
Ademais, o uso de substitutos para o HMD a base biológica será outro fator que pode prejudicar o crescimento deste mercado (DATA BRIDGE MARKET RESEARCH, 2021). A pandemia da COVID-19 afetou de forma negativa o mercado automobilístico, um dos principais consumidores finais de HMD, o qual, no ano de 2019, teve uma produção de 91,79 milhões e, em 2020, caiu para 77,62 milhões, prejudicando o mercado de hexametilenodiamina (MORDOR INTELLIGENCE, 2021).

Em uma perspectiva global da cadeia de suprimentos do HMD, nota-se que a produção de hexametilenodiamina pode contribuir para a geração de vários subprodutos, dentre eles podemos citar como os principais: 1,2-ciclohexanodiamina (DCH), Hexametilenimina (HMI), bis(hexametileno)triamina (BHT), 2metilpentametilenodiamina (MPMD) e 6-aminocapronitrila (ACN). Dentre os subprodutos, o DCH em temperatura ambiente é um líquido de coloração amarelo clara, sendo corrosivo a pele e seu vapor irritante para os olhos (CAMEO CHEMICALS), podendo ser utilizado como agente de cura epóxis, agente quelante, intermediário de herbicida e inibidores de incrustação e corrosão (PROSPECTOR). O BHT tem aplicabilidade como inibidor de corrosão e incrustação, emulsificante catiônico, agente de cura epóxi, resinas de poliamida para adesivos e aditivo antiumidade de asfalto (DYTEK®). Em temperatura ambiente, o MPMD é um líquido claro de baixa viscosidade (DYTEK®), sendo corrosivo a pele e, se inalado em grande concentração, pode causar edema pulmonar (Haz-Map), possuindo aplicabilidade em fluidos metalúrgicos, produtos químicos para tratamento de água, inibidor de corrosão, composição de plásticos, filmes, fibras de poliamida e agente de cura epóxi (DYTEK®).

Na produção comercial do hexametilenodiamina, três rotas principais estão consolidadas, sendo elas: a hidrocianação do butadino (Invista/ DuPont), eletrohidro dimerização da acrilonitrila (Ascend/Monsanto) e a rota de amonização do ácido adípico. No entanto, todas as rotas produzem como produto intermediário a adiponitrila (ADN) que então é hidrogenado para síntese do HMD (IHS MARKIT, 2014). A reação de hidrogenação da ADN ocorre em fase líquida e, em alta pressão, uma grande quantidade de amônia é necessária para diminuir a formação de aminas secundárias e terciárias, sendo o principal catalizador utilizado para esta reação o níquel Raney (YU; DENG, 2000; LI; XU; LI; DENG, 2001). Após a reação, a mistura líquida formada com o HMD e os subprodutos é encaminhada para o sistema de

destilação em etapas. A Figura 3 apresenta o fluxograma de blocos do processo de geração e purificação do HMD.

Figura 3 - Fluxograma de blocos simplificado do processo



Fonte: Autoria própria (2022)

Pelo fato da reação gerar diversos subprodutos, é necessária uma sequência de destiladores para que, ao fim do processo, seja obtido HMD com pureza acima de 99,99% em base mássica. A etapa de separação do HMD, após sua produção, consiste em uma sequência de seis colunas de destilação. A primeira coluna é uma coluna de desidratação, na qual a corrente de destilado desta coluna contém grande parte da água presente no processo e a corrente de fundo segue com o HMD e subprodutos leves e pesados.

A segunda etapa (o destilador 2), é um tanque Flash equipado com um refeedor que recebe a corrente de fundo do destilador 1 e tem como finalidade remover a soda e os componentes pesados, estes com menos eficiência, em sua corrente de fundo. A corrente de topo desta coluna, permanece com o HMD e os subprodutos leves que seguem para os destiladores 3 e 4.

Os destiladores 3 e 4 operam em conjunto na remoção dos componentes leves. A coluna 3 remove os componentes leves pela corrente de topo, porém com uma grande quantidade de HMD permanecendo nesta corrente. Desta forma a corrente de destilado da coluna 3 segue para o destilador 4, na qual a corrente de destilado atingirá uma composição aproximada de 20% em HMD e 80% dos componentes leves, sendo o DCH o principal componente leve. A corrente dos componentes leves retirada nesta etapa do processo, normalmente, pode ser vendida

ou incinerada, enquanto a corrente de fundo do destilador 4, é reciclada ao destilador 3, a fim de recuperar parte do HMD remanescente nesta corrente.

Logo, a corrente de fundo produzida no destilador 3 segue para o destilador 5, o qual possui a finalidade de purificar o HMD, separando-o dos demais componentes pesados ainda presentes no processo. A corrente de destilador desta coluna conterá o HMD purificado, com pureza em base mássica acima de 99,99% de pureza. A corrente de fundo deste destilador é composta pelos subprodutos pesados do processo.

O destilador 6, a última coluna presente na etapa de separação, recebe a mistura das correntes de fundo dos destiladores 2 e 5, a fim de recuperar parte do HMD que seria perdido no fundo dos destiladores 2 e 5. A corrente de fundo desta coluna tem como principal composição os componentes pesados, removendo-os de vez do sistema. A corrente de topo, na qual se encontra o HMD recuperado, retorna como reciclo de processo para o destilador 1.

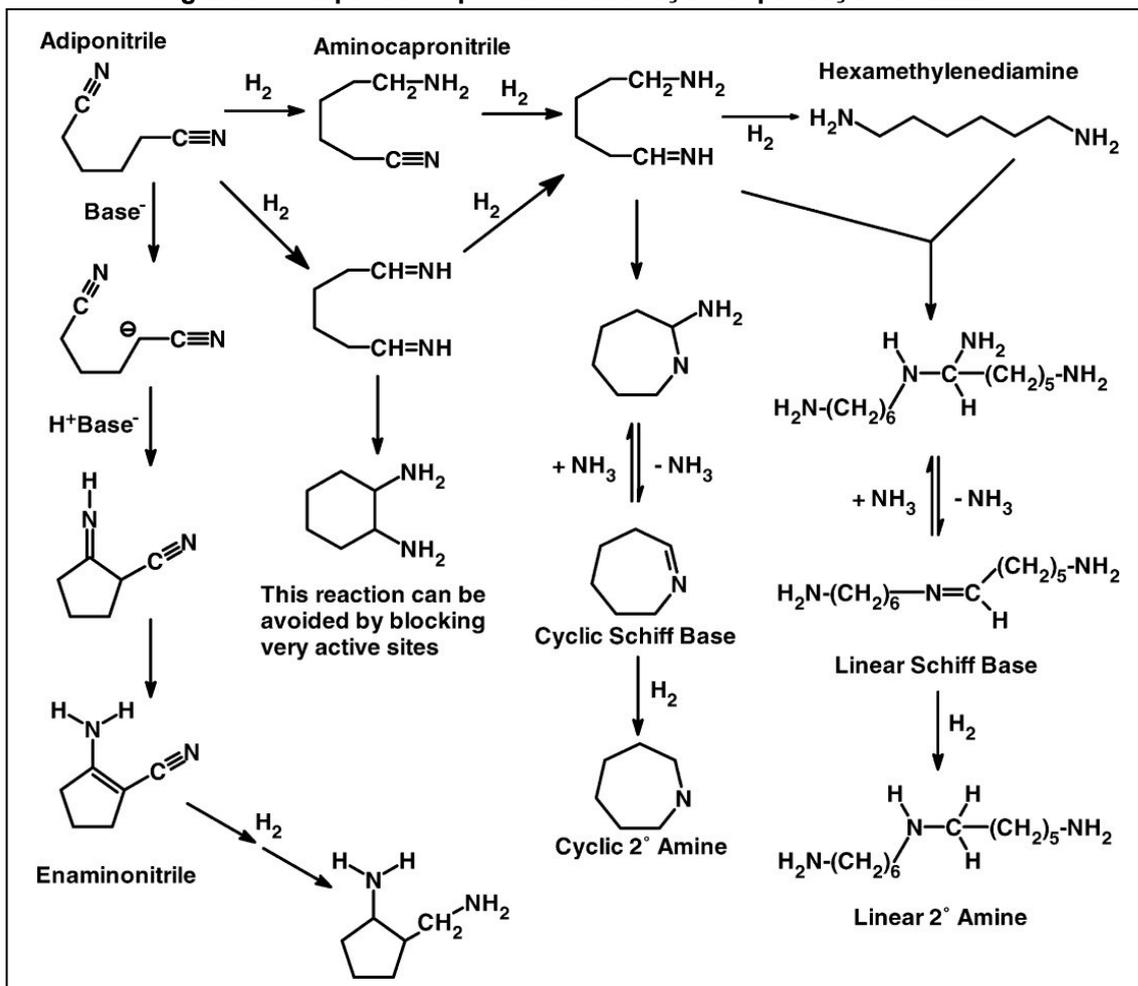
A partir da boa perspectiva de crescimento do mercado de hexametilendiamina no contexto mundial, a Ásia com a maior perspectiva de crescimento (Mordor Intelligence, 2021), junto a necessidade de melhorias e otimização da etapa de separação deste produto, este mercado se torna uma ótima oportunidade de crescimento para as indústrias do ramo. Com esta visão, uma empresa chinesa que atua no ramo petroquímico, pretende realizar um aumento em sua capacidade produtiva, partindo de uma produção diária de aproximadamente 150 ton/dia para uma produção no patamar de cerca de 195 ton/dia de HMD.

No entanto, com o intuito de garantir que as colunas consigam operar de forma eficiente com o aumento desta capacidade produtiva, é necessário realizar uma simulação da etapa do processo, a fim de definir os melhores parâmetros de operação de cada coluna, para que a separação de cada componente ocorra corretamente e, ao final, seja obtido um produto com a pureza desejada. Ademais, para que o processo possa ser economicamente e tecnicamente viável, é necessário, além da simulação do processo, realizar uma otimização multivariável em cada coluna, com o objetivo de minimizar o consumo energético do sistema, capaz de impactar positivamente na análise econômica do processo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As aminas são compostos químicos intermediários de grande importância para a sociedade e para a indústria, possuindo uma vasta gama de aplicabilidade em diversas áreas, como na produção de corantes, medicamentos, fungicidas, surfactantes, produtos agroquímicos, matéria-prima para produção de desinfetantes e muitos outros produtos químicos (SAITO et al., 2017. e LV et al., 2018). Industrialmente, o processo de produção de aminas se dá por meio da hidrogenação de nitrilas, sendo este um processo industrial de grande importância, sendo considerado um processo com conversão relativamente fácil, porém quando o produto desejado são aminas primárias, a alta seletividade se torna um desafio, pois o processo pode gerar diversos subprodutos como aminas secundárias e terciárias, essas que normalmente são indesejadas (LV et al., 2018; SCHÄRRINGER; MÜLLER; LECHER, 2008). Um exemplo importante deste tipo de processo se dá na hidrogenação da adiponitrila (ADN) para o hexametilenodiamina (HMD), uma reação exotérmica, sendo a principal rota industrial de produção do HMD (ALINI et al., 2003), que possui a 6aminocapronitrila (ACN) como um intermediário, o HMD tem, normalmente, a finalidade na produção de nylon 6,6. Já a ACN é utilizada na produção de nylon 6 (LV et al., 2018; SCHÄRRINGER, MÜLLER, LECHER, 2008; CHEN et al. 2005; SERRA et al. 2002). Outros subprodutos podem ser formados durante este processo decorrente da formação de uma imina intermediária altamente reativa que possui uma forte tendência em realizar condensação intermolecular, o HMD e a ACN e ciclização intermolecular, podemos citar como alguns dos subprodutos gerados a Hexametilenoimina (HMI) e o 1,2-diaminociclohexano (DCH), outros subprodutos que podem ser gerados durante a reação de hidrogenação da ADN, podem ser observados na Figura 4 (CHEN et al. 2005; WANG et al. 2018). Devido a contínua expansão que possui o mercado de poliamidas, a demanda sobre tal produto cresce constantemente, no período de 2003 estima que a produção global foi cerca de 1,2 megatoneladas (ALINI et al. 2003). A hidrogenação da ACN para a formação do HMD ocorre de forma catalítica, onde o principal catalizador empregado nesta reação é o de níquel Raney dopado com Cromo/Ferro ou cobalto na presença de amônia ou NaOH, por apresentar uma alta atividade catalítica (CHEN et al. 2005; SERRA et al. 2002; WANG et al. 2003).

Figura 4 - Subprodutos possíveis da reação de produção do HMD



Fonte: CHEN et al. (2005)

Como a produção de hexametilenodiamina, diversos subprodutos são gerador. A etapa de purificação, para de obter o HMD puro, é uma etapa de grande importância. Uma das principais operações unitárias que realiza a separação de componentes, realizando assim sua purificação, é a destilação sendo a principal forma industrial de realizar a separação de componentes líquidos (FRANKE, 2019), a qual, normalmente, utiliza mais da metade do calor em uma planta industrial (CABALLERO, 2015). Devido ao alto consumo energético, a determinação e otimização dos parâmetros de operação é algo muito importante, dentre os principais parâmetros de operação a serem definidos e otimizados em uma coluna de destilação, estão o número de estágio, estágio de alimentação da coluna, a razão de refluxo, pressão interna da coluna e taxa de destilado (CABALLERO, 2015; YANG et al. 2022). A modelagem rigorosa de colunas de destilação apresenta equações complexas, devido a isto, atualmente os projetos de colunas são realizados quase que exclusivamente através de simuladores computacionais de processos comerciais (FRANKE, 2019).

Caballero (2015) diz que, em uma fase inicial de projeto de destiladores, onde não existe a necessidade de um projeto rigoroso, podem-se utilizar algumas regras heurísticas para se obter estimativas iniciais de projetos e, apresentam alguns métodos de atalhos mais relevantes, sendo eles, os métodos de Fenske-Underwood-Gilliland, métodos de grupos, modelos agregados, método da força motriz, método do valor limite e método do corpo de retificação.

O método de Fenske-Underwood-Gilliland permite calcular o número mínimo de pratos para se separar dois componentes chaves, considerando-se um refluxo total, e o valor de refluxo mínimo ao se considerar número infinito de bandejas. Os métodos de grupos utilizam cálculos aproximados a fim de relacionar as propriedades das correntes de saída com a corrente de entrada e o número de bandejas de equilíbrio, fornecendo um tratamento geral dos estágios da cascata, sem considerar mudanças detalhadas nas temperaturas e composições de cada estágio individualmente (CABALLERO, 2015; KAMATH, GROSSMANN, BIEGLER, 2010). Os modelos agregados são baseados na viabilidade de equilíbrio e nos balanços de massa (CABALLERO, 2015). O método da força motriz é um método gráfico desenvolvido por Gani e Bek-Pedersen (2000) que consiste em identificar a maior força motriz, definida como a diferença entre as composições do vapor e do líquido. O método do valor limite pode ser utilizado para determinar parâmetros de operação de colunas que separam misturas ternárias, como a razão de refluxo mínima, número de pratos e obter o perfil de composição (CABALLERO, 2015). Já o método do corpo de retificação, desenvolvido por Bassua, Watzdorf e Marques (1998), é utilizado para se calcular a demanda de energia mínima para o processo de destilação multicomponentes homogêneos e azeotrópicos. Apesar das heurísticas acima serem de grande importância para estudos iniciais, possuem aplicabilidade industrial limitada pois, não apresentam dados físicos necessários e não conseguem lidar bem com equações não convexas nos problemas de projetos (FRANKE, 2019), além de, não possuírem uma precisão tão boa quanto modelos rigorosos apresentam, quando utilizados.

A utilização de modelos rigorosos para o projetos de colunas, apesar de serem bem mais complexos por apresentarem uma não linearidade, diversas possibilidades combinatórias e difícil convergência, devido ao fato de apresentarem equações não convexas. Estes modelos conseguem descrever com mais precisão o comportamento dos processos. Devido a este motivo, simuladores computacionais como o Aspen Plus

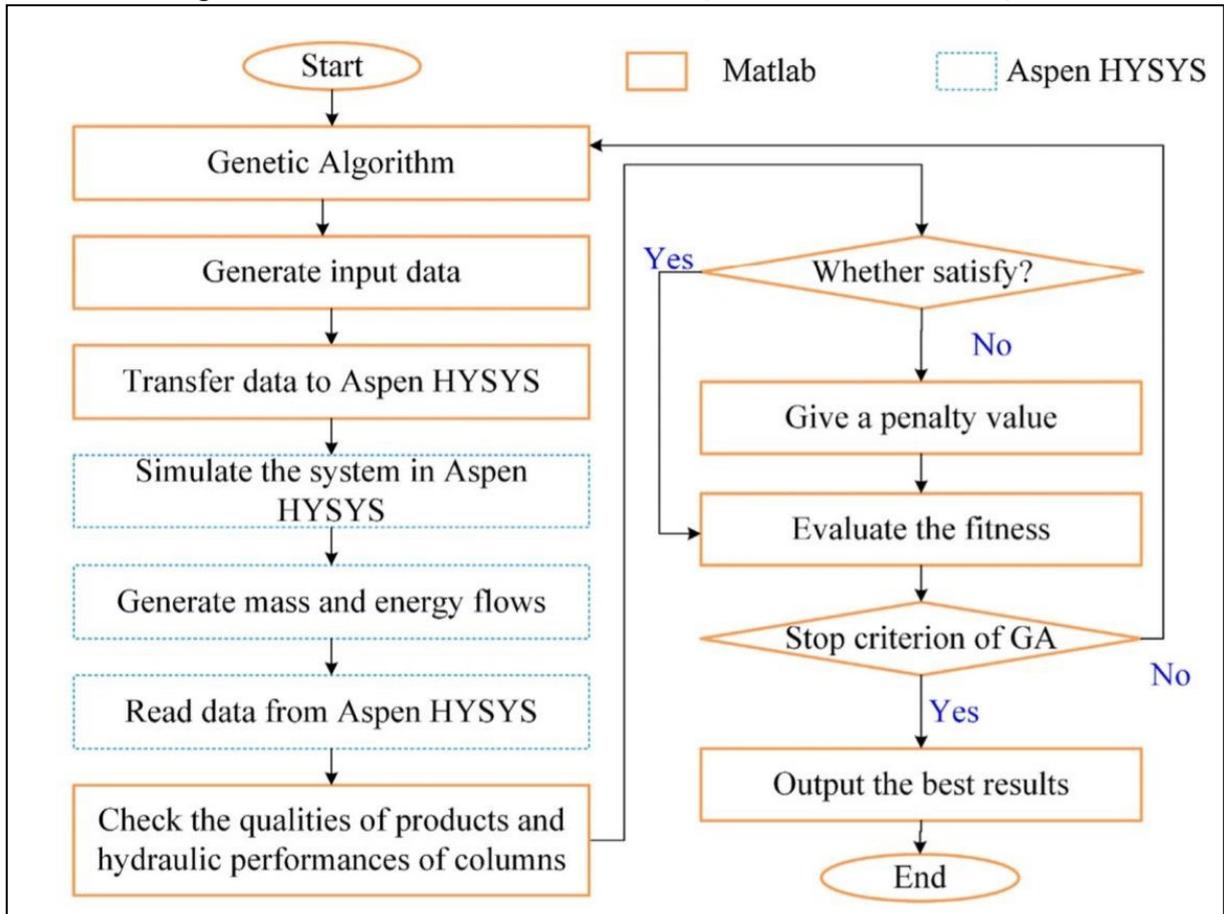
e Aspen HYSYS, os quais são capazes de simular destiladores utilizando-se de modelos rigorosos, vem sendo amplamente utilizados no projeto de destiladores (KAMATH, GROSSMANN, BIEGLER, 2010). Franke (2019). Diversos autores utilizaram simuladores de processos comerciais para analisar pontos de melhorias em processos de destilação, assim, facilitando o esforço de engenharia, que seriam necessários e, conseguindo melhorar processos.

Enríquez-Gutiérrez *et al* (2015) propuseram uma metodologia sistemática para realizar a melhoria de capacidade produtiva de um destilador de petróleo bruto utilizando o *Aspen HYSYS* para simular o processo e analisar os cenários possíveis, analisando vários cenários de modificações estruturais a fim de melhorar a capacidade de destilação. Em resumo, sua metodologia baseia-se em realizar a simulação de uma coluna de destilação de petróleo bruto de forma rigorosa através do *Aspen HYSYS*, avaliar o desempenho hidráulico de diferentes tipos internos da coluna, depois realizar a simulação na rede de trocadores de calor e por fim, estimar os custos das modificações necessárias. Para exemplificar a metodologia de melhoria proposta utilizando um simulador rigoroso de colunas, Enríquez-Gutiérrez *et al* (2015) realizaram um estudo de caso em uma coluna de destilação de petróleo bruto venezuelano, a qual tinha cinco produtos definidos: a nafta leve, nafta pesada, destilado leve, destilado pesado e resíduos. Três análises foram realizadas nesta coluna; a primeira consistiu em realizar a simulação da coluna através do *Aspen HYSYS* com interface *MatLab* e utilizar os dados obtidos para estimar quatro parâmetros hidráulicos (inundação por jato, carga de líquido por comprimento de vertedouro, velocidade de saída do canal de descida e inundação do canal de descida) e analisar se a coluna poderia acomodar um maior rendimento, o que se mostrou possível, pois a coluna operava abaixo do nível hidráulico limite para todos os quatro parâmetros. No segundo estudo realizado na mesma coluna, Enríquez-Gutiérrez *et al* (2015) realizaram a simulação, aumentando a alimentação da coluna em 5, 10, 15, 20, 25, e 30% até que os limites hidráulicos fossem atingidos para identificar os gargalos da coluna e os impactos que teriam na rede de trocadores de calor, e através das simulações e análises realizadas, observaram que a coluna poderia suportar um aumento de 15% na alimentação sem ser necessário realizar ajustes estruturais na coluna. Por fim, o último estudo realizado na coluna foi para analisar as modificações necessárias para que, se aumentasse a capacidade da coluna em 30%, para isto foram analisadas dezenove modificações estruturais da coluna, chegando em apenas

três cenários que satisfaziam tanto as restrições hidráulicas e físicas aumentando o rendimento da coluna em 30%. Apesar de terem sido realizadas diversas análises em diversos cenários distintos, e utilizando-se de métodos rigorosos para descrever o comportamento da coluna, os autores indicam que o esforço de engenharia empregado no trabalho foi relativamente baixo, pois todas as análises foram feitas utilizando-se de softwares computacionais como o *MatLab* e o *Aspen HYSYS*, que facilitaram as análises.

Yang *et al* (2022) também utilizaram o *Aspen HYSYS* para realizar análise de melhoria em um sistema de colunas de destilação de recuperação de solvente utilizado no processo de produção da borracha sintética cis-1,4-polibutadieno. O sistema de recuperação industrial para o solvente é baseado em 4 colunas de destilação. O estudo realizado pelos autores consistiu em realizar a simulação rigorosa das colunas do sistema para gerar os dados de corrente das colunas, e propor um sistema com menos colunas de destilação para o processo, mantendo composições necessárias. Os autores propuseram sete sistemas de recuperação de solvente, reduzindo o número de colunas envolvidas, sendo seis sistemas utilizando quatro colunas e um sistema utilizando-se duas colunas de destilação. Os sistemas foram avaliados analisando as composições dos produtos provenientes das colunas, além de analisar os desempenhos hidráulicos das colunas. Por fim, os autores realizaram um processo de otimização dos sistemas propostos, utilizando um algoritmo de otimização meta-heurísticos, que é acoplado ao *Aspen HYSYS* e ao *Matlab*. A Figura 5 mostra a estrutura com que o método de otimização utilizado pelos autores funciona, integrando o *Matlab* e o *Aspen HYSYS*. O objetivo do processo de otimização aplicado foi minimizar o custo anualizado, composto pelo custo de energia e os custos das melhorias. Yang *et al* (2022) conseguiram obter uma redução significativa no custo de energia, encurtando o sistema de destilação utilizado para a recuperação de solvente. Os autores afirmam ainda que a utilização de simulação rigorosa para as colunas aumenta a confiabilidade dos resultados, porém, deve ser utilizado um algoritmo de otimização meta-heurístico para obter melhores resultados, mesmo que nem sempre estes algoritmos garantam os resultados de ótimo global.

Figura 5 - Estrutura do método de otimização baseado em simulação



Fonte: Yang *et al* (2022)

More *et al* (2010) utilizaram o simulador comercial Aspen Plus para realizar a otimização de uma unidade básica de petróleo bruto, a qual constituída tipicamente por três equipamentos, sendo eles: uma unidade pré-flash seguida por uma torre de destilação atmosférica e um destilador a vácuo. A otimização do sistema foi realizada utilizando o solucionador de programação quadrática sequencial embutido no ambiente do *Aspen Plus*, sendo o método típico de programação não linear que requer um conjunto viável de valores iniciais para todas as variáveis analisadas no processo de otimização. O número de pratos, a altura e a pressão de operação das colunas possuíam valores especificados. Os autores comentam que, para realizar o processo de otimização, as restrições devem envolver o maior número possível de variáveis a serem otimizadas. Desta forma, as variáveis definidas para a otimização foram a vazão de alimentação, vazão de vapor associadas à coluna atmosférica, as vazões dos produtos, como as naftas leves e pesadas, querosene, produtos residuais, razão de refluxo das colunas, diâmetro da coluna e área do condensador. Os principais

objetivos analisados pelos autores foram o impacto da seleção do petróleo nos lucros da refinaria, o efeito da composição binária de petróleo bruto nas margens de lucro, os *trade-offs* associados ao custo das matérias-primas e energia envolvidas no processo e o impacto das restrições nas taxas de fluxos dos produtos e nas características e desempenho do sistema. A otimização da unidade básica de petróleo bruto foi analisada em dois cenários distintos pelos autores: no primeiro, a otimização foi realizada sem restrições de vazão de produto e, no segundo, a otimização com restrição de especificação da vazão dos produtos. A modelagem e otimização do processo se deu de forma satisfatória, os autores conseguiram analisar qual o tipo de petróleo e qual composição produziam os melhores resultados de lucros para o processo, sendo possível definir os parâmetros ótimos de operação, porém, observaram que o Aspen Plus não foi adequado para conduzir a otimização do processo por envolver variáveis contínuas e binárias.

Realizando uma análise dos estudos sobre os processos de modelagem de colunas de destilações, é possível observar que a utilização de métodos rigorosos nos projetos é preferível por garantir resultados mais confiáveis, tanto para as condições de operações como nos resultados das composições das correntes. A utilização de simuladores de processos comerciais como o *Aspen HYSYS* e o *Aspen Plus* diminuem os esforços de engenharia necessários para modelar colunas de forma rigorosas. O presente trabalho visa realizar a modelagem de uma rede de colunas de destilações por meio de simulação, a fim de realizar a purificação do HMD. Para isto, o simulador de processos comercial *Aspen Plus* foi utilizado para realizar a simulação do processo. Como descrito por More *et al* (2010), o otimizador embutido no próprio *Aspen Plus* não se mostrou eficiente para realizar o processo de otimização envolvendo várias variáveis, desta forma, para realizar a otimização do processo visando minimizar o gasto energético das colunas, foi utilizado um pacote de código aberto baseado em metaheurísticas para otimização global desenvolvido por Egea *et al* (2014), denominado de MEIGO (Metaheuristics for systems biology and bioinformatics Global Optimization). O código foi utilizado no software computacional *Matlab* que integrava ao *Aspen Plus*, realizando assim, o processo de otimização, funcionando de forma parecida com o algoritmo utilizado por Yang *et al* (2022).

3 METODOLOGIA

3.1 Processo de simulação

Devido ao fato do presente trabalho estar relacionado a um projeto industrial de grande escala, a fim de preservar os parâmetros de projetos utilizados, dois fatores foram utilizados para mascarar os dados. O primeiro foi utilizado para multiplicar as vazões mássicas, temperaturas, pressões e valores energéticos envolvidos em todo o processo. O segundo fator foi utilizado para multiplicar dados de geometria e projeto das colunas, sendo eles, o número de estágios, diâmetro, espaçamento entre os pratos, altura dos pacotes de recheio, estágio de alimentação e razão de refluxo. Para os dados que necessitam ser números inteiros, o valor gerado, após aplicado o fator, foi aproximado para o número inteiro mais próximo.

Neste trabalho foi realizado a simulação do processo de purificação da hexametilenodiamina (HMD), com vazão de alimentação de 36.901,26 kg/h a 316,01 °C e uma pressão de 1.580,07 kPa (gerando, aproximadamente, 770,28 ton/dia de HMD). Até ser obtido o resultado atual, foram testados, cerca de, 3 fluxogramas diferentes, aproximando-se cada vez mais do resultado desejado, baseado em dados reais conhecidos. A Tabela 1 apresenta os componentes contidos na mistura química considerada como referência para realizar as simulações. Foi utilizado o simulador de processo comercial *Aspen plus*® V.12.

Tabela 1 - Componentes utilizados na simulação

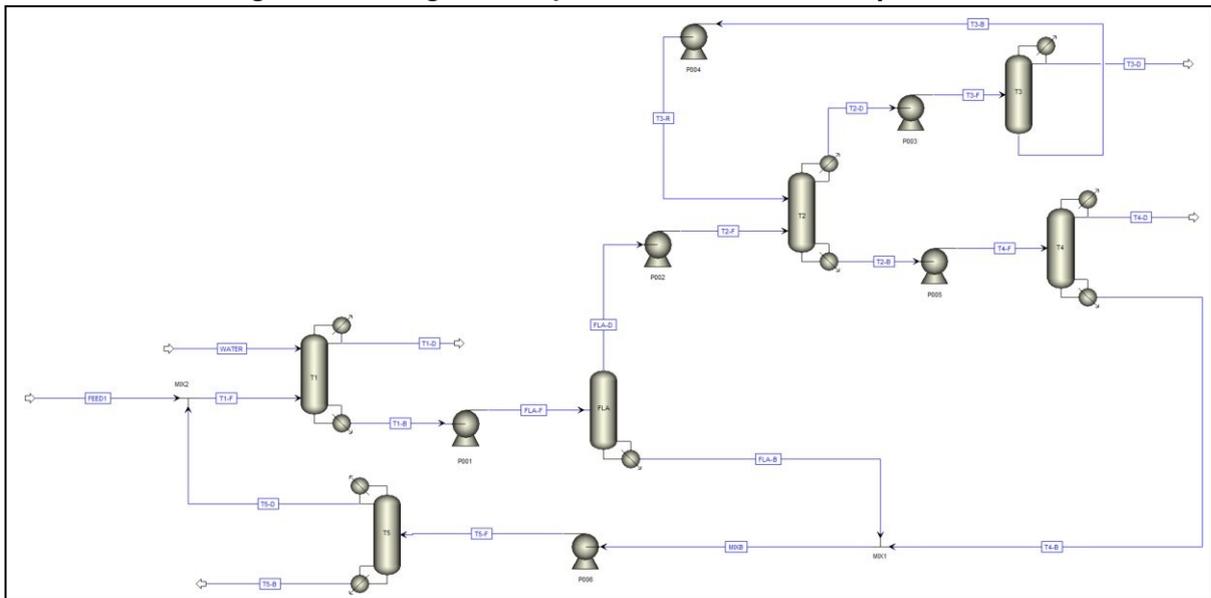
Componente	Abreviação
Amônia	NH3
Água	H2O
Hidróxido de Sódio	NaOH
Hexametileno imina	HMI
Hexametilenodiamina	HMD
Amino Capronitrila	ACN
Metilglutaronitrila	MGN
Adiponitrila	ADN
1,2-diaminociclohexano	DCH
2-metil-1,5-pentanodiamina	MPMD
Aminometilciclopentilamina	AMCPA
Imina pre-BHT	IMBHT
Bis hexametileno triamina	BHT
Amino hexanolamine	BP300
Tetrahydroazepina	THA

Fonte: Autoria própria (2022)

Os componentes AMCPA, IMBHT, BHT, BP300 e THA não estavam presentes no banco de dados do Aspen Plus, sendo adicionados, manualmente, a partir da fórmula estrutural de suas moléculas. Inicialmente, os componentes Iminocyanocyclopentane (ICCP) e imino-nitrile (Imine-ACN) foram incluídos nos estudos iniciais, porém, estes componentes não estavam presentes no banco de dados do Aspen plus® V.12 e, por falta de parâmetros termodinâmicos, geraram conflitos durante as simulações, mas, por apresentarem baixas concentrações na corrente de alimentação do processo, os dois componentes foram retirados do estudo. O modelo termodinâmico utilizado para estimar as interações entre os compostos da mistura foi o modelo de NRTL-RK (NonRandom, Two-Liquid Redlich-Kwong) e os parâmetros de interação binárias ausentes do banco de dados do simulador foram estimados utilizando o modelo UNIF-DMD (Universal Quasichemical Functional-group Activity Coefficient Dortmund).

A Figura 6 mostra o fluxograma do processo de purificação do HMD que foi simulado no Aspen Plus®. A primeira coluna (T1) é utilizada para remover a água presente na corrente de alimentação. A segunda coluna (FLA) é um separador do tipo flash com refeedor, alimentada pela corrente inferior da coluna T1, e sua principal finalidade é a remoção do NaOH e dos compostos pesados, com pouco menos eficiência destes últimos. Posteriormente, as colunas T2 e T3 possuem a finalidade de separar os componentes leves. A coluna T2 é alimentada com a corrente de destilado produzida no tanque flash e a corrente de fundo da coluna T3, a qual é alimentada pela corrente superior da coluna T2, que se apresenta na fase vapor. A corrente de fundo da coluna T2 alimenta a coluna T4, onde se obtém o HMD purificado (ou seja, o produto desejado) na corrente de destilado. A quinta coluna do processo (T5) é utilizada para recuperar o HMD residual que sai na base do tanque flash e da base da coluna T4. Os equipamentos P001 a P006 são trocadores de calor que foram utilizados para ajustar as temperaturas e pressões das correntes, antes de entrarem nas colunas. Podemos observar as temperaturas e pressões de descargas definidos nos aquecedores através da Tabela 2.

Figura 6 - Fluxograma do processo simulado no Aspen Plus



Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 2 - Temperatura e pressão de descarga definidas em cada aquecedor

Trocador de calor	Temperatura de descarga (°C)	Pressão de descarga (bar)
P001	474,02	0,51
P002	525,85	0,39
P003	505,62	15,80
P004	538,21	15,80
P005	441,27	15,80
P006	474,02	0,51

Fonte: Autoria própria (2022)

Além disto, no início do processo, uma corrente de água pura (WATER) é alimentada no topo da coluna T1 (refluxo externo) com vazão correspondente a 15% (5.535,19 kg/h) com temperatura e pressão iguais a corrente FEED em relação à corrente de alimentação (FEED) com a função de evitar arrastes de componentes na corrente de destilado da coluna T1.

3.2 Configurações das colunas antes do processo de otimização

As colunas T1, FLA, T2, T4 e T5 foram configuradas como colunas de bandejas. A coluna T3, inicialmente, tinha sido configurada também, como sendo uma coluna de pratos, porém, posteriormente, foi alterada para uma coluna de pacotes, todas foram definidas com uma eficiência de vaporização de 40%. Para realizar a simulação, todas as colunas foram definidas como sendo do tipo RadFrac. De acordo

com especialistas que foram consultados, para processos já conhecidos de destilação quando se deseja realizar um aumento do de escala, devemos manter o número de estágios conhecidos para as colunas e realizar o aumento do diâmetro das colunas proporcionalmente ao aumento do fluxo. Desta forma os números de estágios em todas as colunas foram baseadas em dados de colunas reais de fluxo menor.

Inicialmente, a coluna T1 foi configurada como sendo uma coluna de bandejas com um total de 32 estágios, onde a corrente de alimentação T1-F entra na coluna no estágio 20 e a corrente de água (WATER) é alimentada no estágio de número 2. Esta coluna foi configurada possuindo um condensador total e um refeedor do tipo Kettle e o tipo de cálculo definido para esta coluna foi o Equilibrium. Além disto, a taxa de destilação foi configurada em 9.954,42 kg/h e a razão de refluxo mássico em 0,3. A pressão interna foi definida em 23 kPa com uma queda de pressão de 15 kPa. Nas configurações internas desta coluna, foram definidas duas secções com diâmetros diferentes, sendo de 6,80 m entre os estágios de 2 a 19 e de 8,74 m para a seção definida entre os estágios de 20 a 31. O espaçamento entre todos os pratos foram definidas em 0,67 m.

Para representar o tanque flash com um refeedor, a coluna FLA foi definida como sendo uma coluna do tipo RadFrac, com dois estágios, sendo um destes um refeedor do tipo Kettle e sem possuir um condensador. O modo de cálculo definido para esta coluna foi o de Equilibrium. A pressão interna desta coluna foi definida em 15,80 kPa e a vazão de destilado em 32.391,35 kg/h. Por fim, nas especificações internas, foi configurado, inicialmente, um diâmetro de 2,99 m e um espaçamento entre os pratos de 5 m, espaçamento máximo permitido pelo Aspen Plus®, para representar a altura desta coluna, porém, para esse tipo de separador vertical recomenda-se manter uma relação H/D entre 4,48 e 7,47.

A coluna T2 foi configurada com sendo uma coluna de bandejas e possuindo um total de 98 estágios, com um condensador parcial-vapor e um refeedor do tipo Kettle. O modo de cálculo definido para esta coluna foi o de Equilibrium. A vazão de destilado desta coluna foi definida em 1.619,57 kg/h e a razão de refluxo mássico configurada em 89,65. A corrente de destilado proveniente da coluna FLA, após passar pelo trocador de calor, alimenta a coluna T2 no estágio 31 como vapor e a corrente de fundo da coluna T3 alimenta a coluna T2 no estágio 2. Para a coluna T2, foi definida uma pressão interna de 39,50 kPa com uma queda de pressão de 19,75

kPa. Por fim, em suas configurações internas, o espaçamento entre os pratos foi configurado como sendo de 0,67 m e o diâmetro da coluna foi configurado em 7,47 m.

Antes de ser realizado o processo de otimização, a coluna T3 foi configurada como sendo uma coluna de pratos, possuindo 89 estágios, o modo de cálculo definido foi o de Equilibrium e a corrente T3-F alimenta a coluna no estágio 89 no estado de vapor. A pressão de operação desta coluna foi definida em 23,70 kPa com uma queda de pressão de 7,90 kPa. A vazão de destilado foi configurada para ser de 98,75 kg/h e as configurações internas foram definidas em 0,67 metros de espaçamento entre os pratos com um diâmetro de 7,17 metros. Durante o processo de otimização foi realizada uma alteração nesta coluna, onde foi alterado o modo de cálculo para RateBased e foi alterada a coluna de pratos para uma coluna de pacotes, possuindo dois pacotes do tipo MELLAPAK 250Y com cada pacote possuindo 8,96 metros de altura e, a corrente de alimentação entrando no terceiro estágio desta coluna. O restante das configurações foram mantidas iguais para a etapa de otimização.

A coluna onde se obtém o HMD purificado, coluna T4, foi configurada com o modo de cálculo Rate-Based, sendo uma coluna de pratos e, possuindo um total de 77 estágios, um condensador total e um refeedor do tipo Kettle. A vazão mássica de destilado desta coluna foi definida, inicialmente, em 31.858,08 kg/h e o refluxo mássico definido em 0,299. A pressão interna desta coluna foi estimada em 23,70 kPa. A corrente que alimenta a coluna T4 é a corrente de fundo da coluna T2, que entra na T4 no estágio de número 50. Em sua configuração interna, o espaçamento entre os pratos foi definido em 0,67 metros e o diâmetro em 9,71 metros.

Por fim, a coluna T5 também é uma coluna de pratos, onde possui o objetivo principal de recuperar HMD presente nas correntes de fundo das colunas FLA e T4, foi configurada possuindo 77 estágios. O condensador utilizado foi um condensador total e o refeedor do tipo Kettle e para esta coluna o modo de cálculo definido foi o Rate-Based. A configuração da vazão de destilado foi definida em 3.160,13 kg/h e a razão de refluxo mássico em 0,31. O diâmetro desta coluna foi configurado como sendo 2,69 m e, diferente das demais colunas, o espaçamento entre os pratos desta foi definida em 0,45 m, sendo com menor espaçamento entre os pratos. A alimentação desta coluna ocorre no estágio 52 e sua pressão de trabalho interna é de 790,03 mmHg.

3.3 Método de otimização

A otimização das colunas de destilação da etapa de purificação do hexametilendiamina foi realizada por meio do software Matlab® R2021b com a implementação conjunta do suplemento MEIGO (Metaheuristics for Bioinformatics Global Optimization), o qual se utiliza de um método meta-heurístico, ou seja, um método baseado em probabilidade e aleatoriedade de modo a buscar uma condição de ótimo global que pode ser aplicada em processos industriais (BONFIM-ROCHA et al., 2018; LUNA et al., 2018). Para minimizar a função objetivo, foi utilizado um algoritmo de enxame de partícula (Particle Swarm Optimization – PSO).

Para realizar a otimização neste estudo de caso, inicialmente, foram criados arquivos de simulação individuais das colunas a serem otimizadas. Os parâmetros a serem considerados como variáveis do modelo de otimização proposto, assim como as restrições utilizadas para cada coluna, dependeram das configurações de cada coluna, porém, no geral, os principais parâmetros variados foram a razão de refluxo, a vazão de destilado, o diâmetro da coluna e o estágio de alimentação. Para todas as colunas, a função objetivo a ser minimizada representou a carga térmica do refeedor, com exceção apenas da coluna T3, para a qual foi minimizado o valor negativo da carga térmica do condensador, já que a mesma não possui refeedor. Os valores de estimativas iniciais para cada uma das variáveis, foram considerados baseando-se na simulação feita inicialmente.

As equações utilizadas para os cálculos de equilíbrio das colunas de destilação não são apresentadas explicitamente, pois o software Aspen Plus® opera com um modelo de caixa preta, não apresentando de forma facilitada as equações utilizadas, tornando recomendável o uso de um suplemento como o MEIGO para a utilização de um método de otimização heurístico. Apesar da eficiência de aplicação de métodos meta-heurísticos, existem poucas ferramentas disponíveis para aplicação destes métodos de otimização global. O MEIGO, uma caixa de ferramenta que pode ser aplicada no Matlab, demonstrou eficiência em resolver diversos problemas, utilizando-se de métodos meta-heurísticos e, sendo uma plataforma de código aberto e gratuita, permite incluir e modelar os métodos de modo a melhor adaptação em cada caso a ser analisado. A otimização matemática desempenha um importante papel na tomada de decisões dentro de um conjunto possível de soluções. O MEIGO abrange várias classes de problemas como: (i) problemas com variáveis de decisão de valor real (cNLPs) e variáveis de decisão de inteiro misto (MINLPs), e (ii) problemas com

variáveis de decisão inteiras binárias (IPS). O MEIGO pode ser utilizado para otimizar funções objetivas arbitrárias, consideradas como caixas pretas (EGEA et al., 2014), sendo, desta forma, uma ótima escolha para ser aplicada neste estudo.

Além de buscar a diminuição da carga térmica dos refeedores utilizados, outros pontos foram definidos como objetivos secundários da otimização, como a redução de perda de HMD no processo, visando melhorar a recuperação global do HMD e a composição da corrente de destilado da coluna T4, visando ser a mais próxima possível da composição real. Estes objetivos foram inclusos indiretamente, por meio das restrições utilizadas em cada coluna e, serão apresentados mais a frente.

3.4 Variáveis e restrições utilizadas na otimização das colunas

Para a otimização da coluna T1, a qual possui objetivo de eliminar água do processo, os parâmetros definidos como variáveis foram a razão de refluxo mássico (rr_{mT1}), vazão do destilado (Q_{destT1}) e os diâmetros da primeira (D_{1T1}) e da segunda (D_{2T1}) seções (Eq. (1) – (4)).

$$0,22 \leq rr_{mT1} \leq 0,45 \quad (1)$$

$$9.085,38 \text{ kg/h} \leq Q_{destT1} \leq 10.270,43 \text{ kg/h} \quad (2)$$

$$2,09 \text{ m} \leq D_{1T1} \leq 8,96 \text{ m} \quad (3)$$

$$2,69 \text{ m} \leq D_{2T2} \leq 11,95 \text{ m} \quad (4)$$

As restrições impostas para a coluna T1 foram a vazão de água ($Q_{\text{água}T1}$), vazão de HMD ($Q_{\text{HMD}T1}$) e a vazão de HMI ($Q_{\text{HMI}T1}$), em vazões mássicas, todas analisadas na corrente de fundo da coluna T1. A água foi definida como restrição por ser o componente chave a ser separado nesta coluna e, para garantir que não ocorresse perda de HMD no destilado, este foi utilizado como sendo uma restrição. O HMI foi definido como uma restrição nesta coluna por ser um componente que estava sendo retirado antes do previsto. A função objetivo a ser minimizada foi definida como sendo a carga térmica do refeedor ($Q_{\text{ref}T1}$) (Eq. (5)). Os limites de cada restrição são apresentados nas Equações (6) a (8).

$$\min(fobj) = Q_{\text{ref}T1} \quad (5)$$

s.t.

$$3,95 \text{ kg/h} \leq Q_{\text{água}T1} \leq 11,85 \text{ kg/h} \quad (6)$$

$$35.124,87 \text{ kg/h} \leq Q_{HMDT1} \leq 35.132,77 \text{ kg/h} \quad (7)$$

$$3,95 \text{ kg/h} \leq Q_{HMIT1} \leq 11,85 \text{ kg/h} \quad (8)$$

Os valores das estimativas iniciais foram de 0,22 para a razão de refluxo mássico, de 9.955,28 kg/h para a vazão de destilado e para a seção superior e inferior de diâmetro foram respectivamente 3,68 m e 8,26 m.

A coluna FLA, por representar um tanque flash com refeedor possui menos parâmetros a ser variado. Desta forma foram definidos com variáveis a vazão de destilado (Q_{destFLA}) e o diâmetro da coluna (D_{FLA}) (Eq. (9) – (10)).

$$30.811,29 \text{ kg/h} \leq Q_{\text{destFLA}} \leq 35.156,47 \text{ kg/h} \quad (9)$$

$$6,87 \text{ m} \leq D_{\text{FLA}} \leq 8,96 \text{ m} \quad (10)$$

Como função objetivo foi definido a minimização da carga térmica do refeedor (Q_{refFLA}) (Eq. 11). Como o principal objetivo da coluna FLA é eliminar a soda e os componentes pesados, estes com um pouco menos de eficiência, as restrições impostas para esta coluna foram as vazões mássicas dos componentes pesados ACN (Q_{ACNFLA}), ADN (Q_{ADNFLA}), BHT (Q_{BHTFLA}) e IMBHT (Q_{IMBHTFLA}), além da vazão mássica do HMD (Q_{HMDFLA}) e do HMI (Q_{HMIFLA}), todas analisadas na corrente de destilado. Mesmo possuindo como principal objetivo a remoção de soda, ela não foi definida como sendo uma das restrições, pois apresentava muita facilidade em sua separação nesta coluna. Os intervalos definidos para cada restrição são apresentados nas Equações (12) a (17).

$$\min(f_{obj}) = Q_{\text{refFLA}} \quad (11)$$

s.t.

$$30.811,29 \text{ kg/h} \leq Q_{\text{ACNFLA}} \leq 35.156,47 \text{ kg/h} \quad (12)$$

$$30.811,29 \text{ kg/h} \leq Q_{\text{ADNFLA}} \leq 35.156,47 \text{ kg/h} \quad (13)$$

$$30.811,29 \text{ kg/h} \leq Q_{BHTFLA} \leq 35.156,47 \text{ kg/h} \quad (14)$$

$$30.811,29 \text{ kg/h} \leq Q_{IMBHTFLA} \leq 35.156,47 \text{ kg/h} \quad (15)$$

$$30.811,29 \text{ kg/h} \leq Q_{destFLA} \leq 35.156,47 \text{ kg/h} \quad (16)$$

$$30.811,29 \text{ kg/h} \leq Q_{destFLA} \leq 35.156,47 \text{ kg/h} \quad (17)$$

A estimativa inicial para a vazão de destilado da coluna FLA foi de 32.195,34616 kg/h e estimativa inicial para o diâmetro desta coluna foi de 8,07 m.

Já para a coluna T2 foram definidos como variáveis a vazão de destilado (Q_{destT2}), a razão refluxo mássica (rr_{mT2}), o diâmetro (D_{T2}) e o estágio de alimentação ($FEED_{T2}$) (Eq. (18) – (21)).

$$395,02 \text{ kg/h} \leq Q_{destT2} \leq 2.370,10 \text{ kg/h} \quad (18)$$

$$0,15 \leq rr_{mT2} \leq 89,65 \quad (19)$$

$$5,98 \text{ m} \leq D_{T2} \leq 8,96 \text{ m} \quad (20)$$

$$7 \leq FEED_{T2} \leq 89 \quad (21)$$

Os valores das estimativas iniciais da coluna T2 foram, para a vazão de destilado 1.619,57 kg/h, a razão de refluxo mássico de 89,65, o diâmetro de 7,47 m e o estágio de alimentação sendo o 31. Assim, como nas colunas anteriores, a função objetivo foi a minimização da carga térmica do refeedor (Q_{refT2}) (Eq. (22)). Pelo fato da T2 trabalhar em conjunto com a coluna T3 na eliminação dos componentes leves, como restrições desta coluna foram definidos os principais componentes leves presentes no processo, sendo eles o DCH (Q_{DCHT2}), HMI (Q_{HMIT2}), AMCPA ($Q_{AMCPAT2}$) e MPMD (Q_{MPMDT2}), além do composto chave do processo, o HMD (Q_{HMDT2}), a fim de garantir que não se tenha grande perda de HMD nesta etapa de purificação (Eq. (23) – (27)).

$$\min(fobj) = Q_{refT2} \quad (22)$$

s.t.

$$55,30 \text{ kg/h} \leq Q_{DCHT2} \leq 63,20 \text{ kg/h} \quad (23)$$

$$1,97 \text{ kg/h} \leq Q_{HMIT2} \leq 3,95 \text{ kg/h} \quad (24)$$

$$24 * 10^{-8} \text{ kg/h} \leq Q_{AMCPAT2} \leq 33 * 10^{-8} \text{ kg/h} \quad (25)$$

$$2,37 \text{ kg/h} \leq Q_{MPMDT2} \leq 3,16 \text{ kg/h} \quad (26)$$

$$395,02 \text{ kg/h} \leq Q_{HMDT2} \leq 1.580,07 \text{ kg/h} \quad (27)$$

O processo de otimização para a coluna T3 foi realizada apenas para com a configuração de pacotes, por ser a configuração utilizada industrialmente, desta forma não foi realizada a otimização com a configuração de pratos., desta forma para esta coluna foram variados apenas a vazão de destilado (Q_{destT3}) e o diâmetro (D_{T3}) (Eq. (28) – (29)).

$$39,50 \text{ kg/h} \leq Q_{destT3} \leq 395,02 \text{ kg/h} \quad (28)$$

$$7,17 \text{ m} \leq D_{T3} \leq 7,62 \text{ m} \quad (29)$$

Devido ao fato desta coluna não possuir um refeedor, a função objetivo foi definida como sendo a minimização do valor negativo da carga térmica do condensador (Eq. (30)). As restrições definidas para a coluna T3 foram a vazão de destilado de HMD (Q_{HMDT3}) e a vazão de DCH no destilado (Q_{DCHT3}) (Eq. (31) – (32)). Mesmo possuindo outros componentes leves, o principal compostos a ser analisado nesta coluna era o DCH, não apresentando necessidade de restringir o restante dos componentes leves presente.

$$\min(f_{obj}) = -(Q_{condT3}) \quad (30)$$

s.t.

$$3,95 \text{ kg/h} \leq Q_{HMDT3} \leq 51,35 \text{ kg/h} \quad (31)$$

$$39,50 \text{ kg/h} \leq Q_{DCHT3} \leq 197,51 \text{ kg/h} \quad (32)$$

As estimativas iniciais para a vazão de destilado e para o diâmetro da coluna T3 foram de 98,75 kg/h e 7,17 m respectivamente.

Para realizar a otimização da coluna T4, onde ocorre a purificação do HMD, os parâmetros variados na coluna foram a vazão de destilado (Q_{destT4}), razão de

refluxo mássico (rr_{mT4}), o diâmetro da coluna (D_{T4}) e o estágio de alimentação ($FEED_{T4}$) (Eq. (33) – (36)).

$$31.601,32 \text{ kg/h} \leq Q_{destT4} \leq 31.996,34 \text{ kg/h} \quad (33)$$

$$0,15 \leq rr_{mT4} \leq 0,45 \quad (34)$$

$$7,47 \text{ m} \leq D_{T4} \leq 10,46 \text{ m} \quad (35)$$

$$14 \leq FEED_{T4} \leq 74 \quad (36)$$

Como a coluna T4 possui refeedor, a função objetivo para realizar a otimização desta coluna foi a minimização da carga térmica do refeedor (Q_{refT4}) (Eq. (37)). As restrições da coluna T4 foram as frações mássicas esperadas dos principais componentes presentes na corrente de destilado, sendo eles HMI (w_{HMIT4}), DCH (w_{DCHT4}), AMCPA ($w_{AMCPAT4}$), MPMD (w_{MPMDT4}), ACN (w_{ACNT4}), IMBHT ($w_{IMBHHT4}$), THA (w_{THAT4}), ADN (w_{ADNT4}) e HMD (w_{HMDT4}) (Eq. (38) –(46)).

$$\min(fobj) = Q_{refT4} \quad (37)$$

s.t.

$$1 * 10^{-7} \leq w_{HMIT4} \leq 1 * 10^{-6} \quad (38)$$

$$1 * 10^{-7} \leq w_{DCHT4} \leq 1 * 10^{-6} \quad (39)$$

$$1 * 10^{-5} \leq w_{AMCPAT4} \leq 1 * 10^{-4} \quad (40)$$

$$1 * 10^{-6} \leq w_{MPMDT4} \leq 1 * 10^{-5} \quad (41)$$

$$1 * 10^{-6} \leq w_{ACNT4} \leq 1 * 10^{-5} \quad (42)$$

$$1 * 10^{-6} \leq w_{IMBHHT4} \leq 1 * 10^{-5} \quad (43)$$

$$1 * 10^{-8} \leq w_{THAT4} \leq 1 * 10^{-7} \quad (44)$$

$$1 * 10^{-7} \leq w_{ADNT4} \leq 1 * 10^{-6} \quad (45)$$

$$0,99993 \leq w_{HMDT4} \leq 0,99999 \quad (46)$$

A estimativa inicial para a vazão de destilado da coluna T4 foi definida em 31.854,13 kg/h, para a razão de refluxo mássico como sendo de 0,30, o diâmetro de 9,71 m e o estágio de alimentação como sendo o estágio 50.

Por fim, os parâmetros variados na coluna T5 coluna foram a vazão de refluxo (Q_{destT5}), razão de refluxo mássico (rr_{mT5}), estágio de alimentação ($FEED_{T5}$) e o diâmetro (D_{T5}) (Eq. (47) – (50)). A função objetivo foi a minimização da carga térmica de seu refeedor (Q_{refT5}) (Eq. (51)). Como o principal objetivo desta coluna é a recuperação do HMD, as restrições definidas foram a vazão mássica de HMD (Q_{HMDT5}) no destilado e a fração mássica de HMD no destilado (w_{HMDT5}) (Eq. (52) – (53)), visando atingir uma alta recuperação do HMD com elevada pureza.

$$2.962,62 \text{ kg/h} \leq Q_{destT5} \leq 3.357,64 \text{ kg/h} \quad (47)$$

$$0,15 \leq rr_{mT5} \leq 0,45 \quad (48)$$

$$14 \leq FEED_{T5} \leq 74 \quad (49)$$

$$2,24 \text{ m} \leq D_{T5} \leq 3,29 \text{ m} \quad (50)$$

$$\min(fobj) = Q_{refT5} \quad (51)$$

s.t.

$$3.081,13 \text{ kg/h} \leq Q_{HMDT5} \leq 3.278,64 \text{ kg/h} \quad (52)$$

$$0,98 \leq w_{HMDT5} \leq 0,999 \quad (53)$$

O valor da estimativa inicial para a vazão de destilado da coluna T5 foi definida em 3.160,13 kg/h, para a razão de refluxo mássico sendo de 0,31, o estágio de alimentação sendo o 52 e como estimativa inicial para o diâmetro de 2,69 m.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Balanços de massa e energia obtidos antes da otimização

A fim de preservar os dados utilizados no projeto, os componentes HMI, ACN, DCH, MPMD e AMCPA tiveram suas correntes somadas e são representados como leves nas tabelas a seguir, já os pesados se referem aos componentes MGN, ADN, IMBHT, BHT, BP300 e THA. A Tabela 3 contém os resultados das correntes da coluna T1. Como já mencionado anteriormente, o objetivo desta coluna é realizar a remoção da água e os resultados obtidos foram satisfatórios, pois a água e a amônia foram removidas quase que por completo como destilado da coluna T1 através da corrente T1-D.

Tabela 3 - Resultados das correntes da coluna T1 antes do processo de otimização

	T1-F (kg/h)	WATER (kg/h)	T1-B (kg/h)	T1-D (kg/h)
NH3	7,37840	0	8,11616E-19	7,37840
H2O	4.413,76	5.535,19	9,08281	9.939,87
NaOH	8,60906	0	8,60906	2,66039E-44
HMD	35.129,3	0	35.129,3	2,00605E-21
Leves	86,5905	0	79,4252	7,16535
Pesados	415,763	0	415,763	7,11258E-10

Fonte: Autoria própria (2022)

Como pode ser observado na Tabela 4, a coluna FLA foi capaz de remover quase completamente o NaOH presente no processo, além de demonstrar uma alta eficiência na remoção dos componentes pesados.

Tabela 4 - Resultados das correntes da coluna FLA antes do processo de otimização

	FLA-F (kg/h)	FLA-B (kg/h)	FLA-D (kg/h)
NH3	8,11616E-19	0	0
H2O	9,08281	8,08500E-3	9,07473
NaOH	8,60906	8,60906	8,73765E-12
HMD	35.129,3	2.822,86	32.306,4
Leves	79,4252	5,62081	73,8044
Pesados	415,763	413,709	2,05438

Fonte: Autoria própria (2022)

As colunas T2 e T3, responsáveis pela remoção dos componentes leves, apresentaram bons resultados, conseguindo remover com eficiência os componentes

leves do processo, além de apresentar pouca perda de HMD nesta etapa. A razão entre os componentes leves e HMD saindo na corrente de destilado da coluna T3 está bem próxima de 80% em componentes leves e 20% de HMD, resultado bem satisfatório e próximo ao esperado. Podemos observar os resultados das correntes obtidas nas colunas T2 e T3 nas Tabelas 5 e 6 respectivamente.

Tabela 5 - Resultados das correntes da coluna T2 antes do processo de otimização

	T2-F (kg/h)	T3-R (kg/h)	T2-B (kg/h)	T2-D (kg/h)
NH3	0	0	0	0
H2O	9,07473	1,13553	2,39347E-36	10,2103
NaOH	8,73765E-12	0	0	0
HMD	32.306,4	1.368,08	32.286,5	1.388,03
Leves	73,8044	151,335	3,81255	221,327
Pesados	2,05438	9,17188E-07	2,05438	4,49597E-06

Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 6 - Resultados das correntes da coluna T3 antes do processo de otimização

	T3-F (kg/h)	T3-B (kg/h)	T3-D (kg/h)
NH3	0	0	0
H2O	10,2103	1,13494	9,07531
NaOH	0	0	0
HMD	1.388,03	1.368,34	19,6883
Leves	221,327	151,337	69,9905
Pesados	4,49597E-06	9,18000E-07	3,58000E-06

Fonte: Autoria própria (2022)

A coluna T4, onde ocorre a purificação do HMD, demonstrou conseguir realizar uma boa e viável purificação do HMD, obtendo uma pureza de 99.9932% (m/m). A Tabela 7 mostra os resultados de corrente desta coluna.

Tabela 7 - Resultados das correntes da coluna T4 antes do processo de otimização

	T4-F (kg/h)	T4-B (kg/h)	T4-D (kg/h)
NH3	0	0	0
H2O	2,39347E-36	0	0
NaOH	0	0	0
HMD	32.286,5	430,545	31.855,9
Leves	3,81255	1,65635	2,15617
Pesados	2,05438	2,05433	1,38448E-05

Fonte: Autoria própria (2022)

Na coluna T5, a qual foi utilizada para recuperar parte do HMD que seria perdido nas correntes de fundo de outras etapas do processo, foi possível recuperar mais de 97% do HMD que entra nesta coluna, com uma pureza superior a 99%, demonstrando uma alta eficiência na recuperação do HMD com grande pureza. O resultado das correntes da coluna T5 pode ser observado na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados das correntes da coluna T5 antes do processo de otimização

	T5-F (kg/h)	T5-B (kg/h)	T5-D (kg/h)
NH3	0	0	0
H2O	0,00808	2,07000E-18	0,00808
NaOH	8,60906	8,60906	1,58511E-20
HMD	3.251,42	94,9675	3.156,453
Leves	7,27656	3,60528	3,67128
Pesados	415,763	415,763	1,44000E-06

Fonte: Autoria própria (2022)

A Tabela 9 apresenta as cargas térmicas dos condensadores e dos refeedores utilizados em cada coluna de destilação do processo, além das suas respectivas temperaturas e a altura da torre que é apresentado no sumário interno de cada coluna no *Aspen Plus*.

Tabela 9 - Cargas térmicas dos refeedores e condensadores de cada coluna junto com suas respectivas temperaturas e altura das torres obtido no sumário interno do *Aspen Plus*

	T1	FLA	T2	T3	T4	T5
Temperatura do condensador (°C)	211,805	403,961	588,682	296,237	441,806	366,292
Carga térmica do condensador (cal/s)	-1.882.739	0	-2.724.322	-53.050,7	-1.075.428	-108562
Temperatura do refeedor (°C)	598,067	414,346	649,665	561,970	442,480	521,857
Carga térmica do refeedor (cal/s)	2.199.262	808.338	2.993.932	0	959.215	101.282
Altura da torre (m)	13,44	7,47	43,03	39,67	33,62	22,41

Fonte: Autoria própria (2022)

4.2 Resultados obtidos após aplicado a otimização

A Tabela 10 mostra os valores das variáveis otimizadas em cada coluna antes do processo de otimização. Ademais, a Tabela 11 apresenta os novos valores obtidos de cada parâmetro após ter sido realizado o processo de otimização.

Tabela 10 - Parâmetros das colunas antes de realizar a otimização

Coluna	Vazão de Destilado (kg/h)	Razão de Refluxo Mássico	Diâmetro (m)	Estágio de alimentação
T1	9.954,42	0,30	6,80 (2-19) 8,74 (20-31)	-
FLA	32.391,3	-	2,99	-
T2	1.619,57	89,65	7,47	31 (T2-F) 2 (T3-R)
T3	98,7541	-	7,47	89 (T3-F)
T4	31.858,1	0,30	9,71	50 (T4-F)
T5	3.160,13	0,31	2,69	52 (T5-F)

Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 11 - Resultados obtidos após realizado o processo de otimização em cada coluna

Coluna	Vazão de Destilado (kg/h)	Razão de Refluxo Mássico	Diâmetro (m)	Estágio de alimentação
T1	9.949,40	0,22	3,59 (2-19) 8,67 (20-31)	-
FLA	32.195,3	-	8,07	-
T2	1.619,57	89,65	7,47	31 (T2-F) 2 (T3-R)
T3	102,704	-	7,17	4 (T3-F)
T4	31.816,2	0,25	7,47	23 (T4-F)
T5	3.168,66	0,15	2,24	52 (T5-F)

Fonte: Autoria própria (2022)

Pode-se observar pela Tabela 11 que a coluna T4 foi a única que não teve os valores de suas variáveis alterada após o processo de otimização, isto se deu ao fato dos resultados em que se tinha uma diminuição da carga térmica de seu refeedor apresentados pelo MEIGO não obedecer às restrições necessárias, sendo a configuração já definida anteriormente a que apresentou o melhor resultado.

Podemos observar na Tabela 12 que não foi obtido uma grande diminuição na carga térmica dos refeedores, a diminuição global obtida foi de apenas 765,5800 cal/s. A coluna onde se teve uma maior diminuição energética foi na coluna T5 com uma diminuição de 9,38%. O principal fator de não ter obtido uma melhora mais significativa na redução da carga térmica global, foi devido as colunas FLA e T2 terem

suas cargas térmicas aumentadas. A coluna FLA recebeu um aumento significativo no seu diâmetro, além de receber uma corrente de alimentação um pouco maior, justificando este aumento em sua carga térmica. Já o aumento da carga térmica da coluna T2 se dá ao fato desta coluna trabalhar em conjunto com a coluna T3, que teve seus valores alterados. Apesar deste aumento em sua carga térmica, os ajustes realizados na coluna T3 resultou em uma menor perda de HMD nesta etapa do processo. Outro resultado positivo, obtido realizando a otimização do processo, foi uma recuperação maior de HMD no destilado da coluna T5, sendo recuperado mais de 95% do HMD que seria perdido pela base das colunas T4 e FLA. A Tabela 13 mostra os resultados das cargas térmicas dos condensadores, sendo comparados antes e após a otimização. Ao observar a Tabela 13 pode-se observar resultados mais satisfatórios das cargas térmicas dos condensadores quando comparados aos refervedores, onde apenas nas colunas T2 e T3 não tiveram uma redução observada.

Tabela 12 - Comparação entre os valores das cargas térmicas dos refervedores das colunas antes e depois de ter sido realizado o processo de otimização

Coluna	Antes da otimização	Depois da otimização	Diferença	Diferença
	Qref (cal/s)	Qref (cal/s)	Qref (cal/s)	Porcentagem diminuída ou aumentada (%)
T1	2.199.262	2.119.256	-80.006,00	-3,64
FLA	808.338,10	909.896,80	101.558,70	12,56
T2	2.993.933	3.004.243	10.310,00	0,3443
T3	0	0	0	0
T4	959.214,60	936.390,60	-22.824,00	-2,38
T5	101.282,20	91.477,92	-9.804,280	-9,68
TOTAL	7.062.029,90	7.061.264,32	-765,5800	-0,0108

Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 13 - Comparação entre os valores das cargas térmicas dos condensadores das colunas antes e depois de ter sido realizado o processo de otimização

Coluna	Antes da Otimização	Depois da Otimização	Diferença	Diferença
	-Qref (cal/s)	-Qref (cal/s)	-Qref (cal/s)	Porcentagem diminuída ou aumentada (%)
T1	1.882.739	1.803.507	-79.232,41	-4,21
FLA	0	0	0	0
T2	2.724.322	2.735.422	11.099,96	0,4074
T3	53.050,72	53.982,95	932,2389	1,76
T4	1.075.428	1.051.866	-23.562,73	-2,19
T5	108.562,40	99.081,99	-9.480,396	-8,73
TOTAL	5.844.103	5.743.860	-100.243,3	-1,71

Fonte: Autoria própria (2022)

Os resultados das correntes obtidas de cada coluna após o ser aplicado a otimização podem ser observados nas Tabelas 14 a 19.

Tabela 14 - Resultado das correntes da coluna T1 após a otimização

	T1-F (kg/h)	WATER (kg/h)	T1-B (kg/h)	T1-D (kg/h)
NH3	7,37840	0	1,34000E-18	7,37840
H2O	4.413,77	5.535,189	13,1973	9.935,76
NaOH	8,60906	0	8,60906	2,28000E-44
HMD	35.136,9	0	35136,9	3,02000E-21
Leves	87,42720531	0	81,1547	6,27250
Pesados	415,7630465	0	415,763	7,42000E-10

Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 15 - Resultado das correntes da coluna FLA após a otimização

	FLA-F (kg/h)	FLA-B (kg/h)	FLA-D (kg/h)
NH3	1,34209E-18	0	0
H2O	13,1973	0,0156057	13,1817
NaOH	8,60906	8,60906	2,55118E-11
HMD	35.136,9	3.033,28	32.103,7
Leves	81,1547	5,76680	75,3879
Pesados	415,763	412,670	3,09249

Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 16 - Resultado das correntes da coluna T2 após a otimização

	T2-F (kg/h)	T3-R (kg/h)	T2-B (kg/h)	T2-D (kg/h)
NH3	0	0	0	0
H2O	13,1817	1,96542	2,87000E-36	15,1473
NaOH	2,55118E-11	0	2,55000E-11	1,50000E-243
HMD	32.103,7	571,542	32.084,5	590,907
Leves	75,3879	943,355	5,06050	1.013,51
Pesados	3,09249	2,69000E-06	3,09248	6,27000E-06

Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 17 - Resultado das correntes da coluna T3 após a otimização

	T3-F (kg/h)	T3-B (kg/h)	T3-D (kg/h)
NH3	0	0	0
H2O	15,1473	1,96542	13,1819
NaOH	1,48850E-243	0	0
HMD	590,9067	571,542	19,3641
Leves	1.013,51	943,355	70,1582
Pesados	6,26507E-06	2,68644E-06	3,57863E-06

Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 18 - Resultado das correntes da coluna T4 após a otimização

	T4-F (kg/h)	T4-B (kg/h)	T4-D (kg/h)
NH3	0	0	0
H2O	2,87160E-36	0	0
NaOH	2,55118E-11	2,52111E-11	2,07664E-17
HMD	32.084,5	270,519	31.814,0
Leves	5,06050	2,82893	2,22953
Pesados	3,09248	3,09226	1,20000E-04

Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 19 - Resultado das correntes da coluna T5 após a otimização

	T5-F (kg/h)	T5-B (kg/h)	T5-D (kg/h)
NH3	0	0	0
H2O	0,0156058	4,03703E-18	0,0156058
NaOH	8,60906	8,60906	5,15060E-22
HMD	3.303,80	139,678	3.164,13
Leves	8,59504	4,08708	4,50796
Pesados	415,763	415,763	2,01000E-05

Fonte: Autoria própria (2022)

A Tabela 20 contém os resultados das cargas térmicas dos condensadores e refeedores das colunas após ter sido realizado o processo de otimização, assim como as suas respectivas temperaturas. A tabela 20 mostra também os resultados das alturas das colunas apresentado pelo *Aspen Plus* no sumário interno das colunas.

Tabela 20 - Cargas térmicas dos refeedores e condensadores de cada coluna após a otimização junto com suas respectivas temperaturas e altura das torres obtido no sumário interno do *Aspen Plus*

	T1	FLA	T2	T3	T4	T5
Temperatura do condensador (°C)	53,6254	125,323	143,278	50,3202	111,845	92,7276
Carga térmica do condensador (cal/s)	-1.803.507	0	-2.735.422	-53.983	-1.051.866	-99.081,99
Temperatura do refeedor (°C)	151,233	128,129	164,467	110,426	112,264	124,421
Carga térmica do refeedor (cal/s)	2.119.256	909.896,8	3.004.243	0	936.390,6	91.477,92
Altura da torre (m)	13,45	7,47	43,03	17,93	33,62	22,41

Fonte: Autoria própria (2022)

A Tabela 21 apresenta um resumo das condições de operação e características das colunas simuladas após ter sido realizado o processo de otimização.

Tabela 21 - Sumário das condições de operações e características das colunas simuladas após a otimização

Coluna	T1	FLA	T2	T3	T4	T5
Número de Estágio	32	2	98	3	77	77
Número de Bandejas/Pacotes	30	1	96	2	75	75
Estágio de Alimentação	2 (WATER) 20 (T1-F)	1 (FLA-F)	31 (T2-F) 2 (T3-B-R)	4 (T3-F)	23 (T4-F)	52 (T5-F)
Razão de Refluxo Mássico (L/D)	0,22	-	89,65	-	0,25	0,15
Vazão de Destilado (kg/h)	9.949,40	32.195,3	1.619,57	102,704	31.816,2	3.168,66
Espaçamento entre os Pratos/Altura dos Pacotes (m)	0,67	5 ¹	0,67	8,96	0,67	0,45
Diâmetro (m)	6,80 (2-19) 8,74 (20-31)	8,07	7,47	7,17	7,47	2,24
Altura da Coluna (Sumário Interno) (m)	13,45	7,47	43,03	17,93	33,62	22,41
Altura da Coluna (APEA ²) (m)	17,08	6,38	48,96	24,36	39,39	28,46
Diâmetro da Coluna (APEA ²) (m)	8,88	8,20	7,51	7,29	7,51	2,28
Carga Térmica do Condensador (cal/s)	-1.803.507	0	-2.735.422	-53.983	-1.051.866	-99.081,99
Carga Térmica do Refervedor (cal/s)	2.119.256	909.896,8	3.004.243	0	936.390,6	91.477,92
Modo de Cálculo	Equilibrium	Equilibrium	Equilibrium	Rate-Based	Rate-Based	Rate-Based

Fonte: Autoria própria (2022)

1 1 O vaso flash foi simulado com um RadFrac, e por limitação do Aspen a altura máxima permitida para ser configurada foi de 5 m. Porém, recomenda-se uma relação de H/D entre 4,48 e 7,47.

2 Ver coluna tópico 2.3 (tópico seguinte).

4.3 Resultados obtidos no Aspen Process Economic Analyzer (APEA)

A Figura 7 apresenta os resultados obtidos no suplemento Aspen Process Economic Analyzer (APEA), suplemento presente no Aspen Plus onde se estima configurações de projetos dos equipamentos utilizando modelos presentes em seu banco de dados. Por padrão, o APEA aplica uma eficiência de Murphree de 0,7 nas colunas de destilação para gerar os dados, mas com a aplicação desta eficiência, as colunas possuiriam dimensões (altura e número de pratos) maiores do que as definidas na simulação. Para que o APEA estime as dimensões das colunas com as configurações definidas, foi alterada a eficiência de Murphree de 0,7 para 1, pois desta forma, os dados estimados no APEA ficam condizentes com os utilizados na simulação, que utilizou, conforme mencionado anteriormente, 0,4 de eficiência de vaporização.

Os resultados apresentados na Figura 7 são os obtidos após ter sido realizado o processo de otimização. A altura e diâmetro das colunas estimados por meio do suplemento APEA, difere dos resultados das alturas e diâmetros apresentados pelo sumário interno, pois no APEA é levado em consideração a espessura dos pratos, espessura da coluna, altura dos refeedores e condensadores, além de outros componentes presentes nas colunas, como bombas e periféricos. A única coluna que não apresentou uma altura maior nos resultados do APEA em relação aos resultados apresentados no sumário interno foi a coluna FLA, isto é devido a forma como foi configurada, fugindo um pouco dos padrões.

Figura 7 - Resultados obtidos apresentado pelo APEA após a otimização

	T1-tower	FLA-tower	T2-tower	T3-tower	T4-tower	T5-tower
User tag number	T1-tower	FLA-tower	T2-tower	T3-tower	T4-tower	T5-tower
Remarks 1	Equipment mapped					
Quoted cost per item [USD]						
Currency unit for matl cost						
Number of identical items						
Installation option						
Application						
Base material Bottom						
Diameter Bottom section [meter]	8,88076	8,19762	7,51449	7,28677	7,51449	2,27712
Bottom tangent to tangent height [meter]	17,0784	6,37593	48,958	24,3652	39,3941	28,464
Design gauge pressure Bottom [barg]	1,54535	1,54535	1,54535	1,54535	1,54535	1,54535
Design temperature Bottom [C]	267,472	232,952	287,246	206,501	209,246	227,41
Operating temperature Bottom [C]	225,967	191,447	245,741	164,996	167,741	185,906
Number of trays Bottom section	29	1	95		74	74
Bottom Tray type	SIEVE	SIEVE	SIEVE		SIEVE	SIEVE
Bottom Tray material						
Bottom Tray spacing [meter]	0,683135	5,0038	0,683135		0,683135	0,455423
Bottom Packing material Section1				M107YB		
Packing height Bottom Section1 [meter]				9,10847		
Bottom Packing material Section2				M107YB		
Packing height Bottom Section2 [meter]				9,10847		

Fonte: Autoria própria (2022)

5 CONCLUSÃO

O principal objetivo deste presente estudo foi definir, ajustar e otimizar o conjunto de colunas de destilação a fim de purificar adequadamente a hexametilendiamina (HMD), estimar e reduzir a carga térmica dos revedores e condensadores, estimar as principais dimensões (diâmetro e altura) das colunas avaliadas.

O processo desenvolvido baseou-se na destilação de um fluxo multicomponente (HMD bruto) em uma série de seis colunas de destilação (configuração típica para este tipo de processo), onde ao final foi possível obter uma produção diária acima de 763,53 ton/dia com pureza mássica acima de 99,99%. A produção diária de HMD purificado chegou próximo ao valor desejado, o qual era de 770,28 ton/dia e a pureza atingida foi a desejada.

A composição da corrente de HMD pura está bem próxima à composição real que se tem conhecimento, porém o HMI e o THA se distanciaram um pouco mais da proporção esperada.

A perda total de HMD presente na corrente de alimentação foi de apenas 0,49% em base mássica. Estas perdas se dão pela corrente de destilado da coluna T3 e pela corrente de fundo da coluna T5, mostrando uma alta eficiência na recuperação do HMD alimentado no processo.

Os resultados dos balanços de massa obtidos na simulação ficaram bem próximas a dados industriais que possuíamos.

A coluna FLA deveria apresentar uma maior altura de modo a garantir que não ocorra arraste de componentes pesados em sua corrente de destilado. A relação indicada entre a razão do diâmetro e altura (H/D) desta coluna deveria se manter entre 4,48 a 7,47, porém, pela forma que foi configurada esta coluna, a maior altura permitida pelo Aspen Plus para esta coluna foi de 5 metros, mantendo uma relação H/D abaixo do desejável. Apesar dos resultados desta coluna serem satisfatórios, é indicado uma altura mínima de 39 metros. Pelo fato da coluna FLA estar configurada de uma forma não convencional como se fosse uma coluna de destilação, o APEA não estimou corretamente a altura desta coluna, apresentando uma altura menor do que a altura apresentada no sumário interno desta coluna.

Ao realizar o processo de otimização utilizando o MEIGO, percebeu-se a necessidade de realizar alterações em quase todos os parâmetros analisados, com

exceção das colunas FLA e T2. Mesmo com o foco na redução da carga térmica dos refeedores, não se observaram, de imediato, resultados significativos nisto, obtendo uma redução global de -765,5800 cal/s. Porém, quando observado a redução que se tiveram nas cargas térmicas dos condensadores, os resultados foram um pouco maiores, obtendo-se uma redução global de -100.243,3 cal/s. Apesar de não serem elevadas, as reduções obtidas em termos de processamento anual podem representar um impacto econômico significativo no processo. Além disto, outros resultados satisfatórios foram observados, como uma alta recuperação de HMD na coluna T5 acima de 95% do HMD que adentra nesta coluna, uma proximidade maior da composição obtida na corrente de destilado da coluna T4 com a composição esperada, além de um melhor resultado quando analisada a etapa de retirada dos componentes leves do sistema pelas colunas T2 e T3, levando a uma diminuição na perda de HMD nesta etapa.

Ao analisar os resultados apresentados pelo APEA foi observado que o suplemento aplica automaticamente uma eficiência de Murphree de 0,7 em cima da simulação feita para estimar as dimensões das colunas desta forma, apresentando resultados, como de altura e número de pratos superiores ao definido na simulação. A eficiência de Murphree considera, em seus cálculos, o equilíbrio envolvendo o prato atual e o prato seguinte da coluna e a eficiência utilizada na simulação foi a de vaporização, a qual considera apenas o equilíbrio no prato atual. Para que o APEA estimasse de forma correta, foi alterada a eficiência padrão aplicada de 0,7 para 1, estimando assim, as dimensões das colunas conforme foram definidas na simulação. Cada tipo de eficiência disponível no Aspen Plus possui vantagens e desvantagens dependendo do caso, porém poucos estudos estão disponíveis para avaliar qual seria o melhor método para o processo estudado.

No geral o objetivo do trabalho foi satisfatório, atingindo o principal objetivo de simular o processo de purificação do HMD definindo as configurações de projetos das colunas e determinar seus gastos energéticos.

REFERÊNCIAS

- Advances in Adiponitrile (ADN) and Hexamethylenediamine (HMDA) Processes. **IHS Markit**, 2014. Disponível em: <<https://ihsmarkit.com/products/SRICReport-Report31C-AdvancesinAdiponitrileADNandHexamethylenediamineHMDAProcesses.html>>. Acesso em: 11 jan. 2022.
- ALINI, S; BOTTINO, A; CAPANNELI, G; CARBONE, R; COMITE, R; VITULLI, G. The catalytic hydrogenation of adiponitrile to hexamethylenediamine over a rhodium/alumina catalyst in a three phase slurry reactor. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 206, n. 1-2, p. 363-370, out. 2003.
- BASF aumenta a produção europeia de hexametilenodiamina e poliamida 6.6. **InterPLAST**, 2022. Disponível em: <<https://www.interplast.pt/Artigos/377260-BASF-aumenta-a-producao-europeia-de-hexametilenodiamina-e-poli-amida-66.html>>. Acesso em: 20 jan. 2022.
- BAUSA, J.; WATZDORF, R. V.; MARQUARDT, W. Shortcut methods for nonideal multicomponent distillation: 1. Simple columns. **AIChE JOURNAL**, v. 44, n.10, p. 2181-2198, out. 1998.
- BONFIM-ROCHA. L. GIMENES, M. L.; FARIA, S. H. B.; SILVA, R. O.; ESTELLER, L. J. Multi-objective design of a new sustainable scenario for bio-methanol production in Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 187, p. 1043-1056, 2018.
- CABALLERO, J. A. Logic hybrid simulation-optimization algorithm for distillation design. **Computers & Chemical Engineering**, v. 72, n. 2, p. 284-299, jan. 2015.
- CHEN, B; DINGERDISSEN, U; KRAUTER, J. G. E; ROTGERINK, H. G. J. L; Mobus, K; OSTGARD, D. J; PANSTER, P; RIERMEIER, T. H; SEEDBALD, S; TACKE, T; TRAUTHWEIN, H. New developments in hydrogenation catalysis particularly in synthesis of fine and intermediate chemicals. **Applied Catalysis A: General**, v. 208, n. 1, p. 17-46, fev. 2005.
- Dytek® DCH-99. **PROSPECTOR**. Disponível em: <<https://www.ulprospector.com/en/la/Coatings/Detail/25290/557016/Dytek-DCH-99>>. Acesso em: 11 jan. 2022.
- DYTEK® BHMT BIS(HEXAMETHYLENE)TRIAMINE. **DYTEK®**. Disponível em: <<https://dytek.invista.com/products/dytek-bhmt/>>. Acesso em: 11 jan. 2022.
- DYTEK® A 2-METHYLPENTAMETHYLENEDIAMINE (MPMD). **DYTEK®**. Disponível em: < <https://dytek.invista.com/products/dytek-a/>>. Acesso em: 11 jan. 2022.
- EGEA, J. A.; HENRIQUES, D.; COKELEAR, T.; VILLAVERDE, A. F.; MACNAMARA, A.; DANCIU, D. P.; BANGA, J. R.; SEAZ-RODRIGUEZ, J. MEIGO: na open-source software suite based on metheuristics for global optimization in systems biology and bioinformatics. **BMC bioinformatics**, v. 15, n. 1, p. 136–136, 2014.

ENRÍQUEZ-GUTIÉRREZ, V. M.; JOBSON, M.; OCHOA-ESTOPIER, L. M.; SMITH, R. Retrofit of heat-integrated crude oil distillation columns. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 99, p. 185-198, jul. 2015.

FRANKE, M. B. Mixed-integer optimization of distillation sequences with Aspen Plus: A practical approach. **Computer & Chemical Engineering**, v. 131, n. 5, dez. 2019.

GANI, R.; BEK-PEDERSEN, E. Simple New Algorithm for Distillation Column Design. **AIChE JOURNAL**, v. 46, n. 6, p. 1271-1274, jun. 2000.

Global Hexamethylenediamine Market – Industry Trends and Forecast to 2028. Data **Bridge Market Research**, 2021. Disponível em: <<https://www.databridgemarketresearch.com/reports/global-hexamethylenediamine-market#>>. Acesso em: 10 jan. 2022.

Hexamethylenediamine Market by Application (Nylon Synthesis, Curing Agents, Lubricants, Biocides, Coatings Intermediate, Adhesives), End-Use Industry (Automotive, Textile, Paints & Coatings, Petrochemical) - Global Forecast to 2022. **MARKETS AND MARKETS**, 2017. Disponível em: <<https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/hexamethylenediamine-market-109635705.html>>. Acesso em: 10 jan. 2022.

HEXAMETHYLENEDIAMINE MARKET - GROWTH, TRENDS, COVID-19 IMPACT, AND FORECASTS (2022 - 2027). **Mordor Intelligence**, 2021. Disponível em: <<https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/hexamethylenediamine-market>>. Acesso em: 10 jan. 2022.

KAMATH, R. S.; GROSSMANN, I. E.; BIEGLER, L. T. Aggregate models based on improved group methods for simulation and optimization of distillation systems. **Computers and Chemical Engineering**, v. 34, n. 8, p. 1312-1319, ago. 2010.

LI, H; XU, YEPING; LI, HUI; DENG, J. Gas-phase hydrogenation of adiponitrile with high selectivity to primary amine over supported Ni-B amorphous catalysts. **APPLIED CATALYSIS A: GENERAL**, v. 216, n. 1-2, p. 51-58, ago. 2001.

LUNA, R.; LÓPEZ, F.; PÉREZ-CORREA, J. R. Minimizing methanol content in experimental charentais alembic distillations. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 57, n. 25, p. 160–170, 2018.

LV, Y; LI, J; FENG, S; LIU, P; HAO, F; XIONG, W; LUO, H. Multi-walled carbon nanotubes supported nickel nanoparticles doped with magnesia and copper for adiponitrile hydrogenation with high activity and chemoselectivity under mild conditions. **Chemical Engineering Journal**, v. 346, p. 203-2016, ago. 2018.

MORE, R. K.; BULASARA, V. K; UPPALURI, R; BANJARA. V. R. Optimization of crude distillation system using aspen plus: Effect of binary feed selection on grass-root design. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 88, n. 2, p. 121-134, fev. 2010.

Nylon 66 Market – Global Industry Analysis and Forecast (2021-2027) by Grade, Application, and Region. **MAXIMIZE MARKET RESEARCH PVT. LTD**, 2019. Disponível em: <<https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-nylon-66-market/23062/>>. Acesso em: 11 jan. 2022.

SAITO, Y; ISHITANI, H; UENO, M; KOBAYASHI, S. Selective Hydrogenation of Nitriles to Primary Amines Catalyzed by a Polysilane/SiO₂ -Supported Palladium Catalyst under Continuous-Flow Conditions. **ChemistryOpen**, v. 6, n. 2, p. 211-215, abr. 2017.

SCHÄRRINGER, P; MÜLLER; LECHER, J. A. Investigations into the mechanism of the liquid-phase hydrogenation of nitriles over Raney-Co catalysts. **JOURNAL OF CATALYSIS**, v. 253, n. 1, p. 167-179, jan. 2008.

SERRA, M; SALAGRE, P; CESTEROS, Y; MEDINA, F; SUEIRAS, J. Nickel–Magnesia Catalysts: An Alternative for the Hydrogenation of 1,6-Hexanedinitrile. **Journal of Catalysts**, v. 209, n. 2, p. 202-209, jul. 2002.

WANG, C; JIA, Z; ZHEN, B; HAN, M. Supported Ni Catalyst for Liquid Phase Hydrogenation of Adiponitrile to 6-Aminocapronitrile and Hexamethylenediamine. **MDPI**, v. 23, n. 92, jan. 2018.

YANG, M; LI, T; FENG, X; RONG, B; WANG, Y. Retrofit of an industrial solvent recovery system: Distillation sequence intensification and simulation-based optimization. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 180, p. 164-177, abr. 2022.

YU, X; LI, H; DENG, J. Selective hydrogenation of adiponitrile over a skeletal Ni–P amorphous catalyst (Raney Ni–P) at 1 atm pressure. **APPLIED CATALYSIS A: GENERAL**, v. 199, n. 2, p. 191-198, jun. 2000.

1,2-DIAMINOCYCLOHEXANE. **CAMEO Chemicals**. Disponível em: <<https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/21673>>. Acesso em: 11 jan 2022.

2-Methylpentamethylenediamine. **Haz-Map**. Disponível em: <[https://haz-map.com/Agents/2224?referer=BrowseByAlphabet&return_url=/Agents/\(BrowseByAlphabet\)/M](https://haz-map.com/Agents/2224?referer=BrowseByAlphabet&return_url=/Agents/(BrowseByAlphabet)/M)>. Acesso em: 11 jan. 2022.