

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

TÁSSIO MAX DOS ANJOS MARTINS

**MODELAGEM TERMODINÂMICA E ANÁLISES PARAMÉTRICAS
EM PROCESSOS DE DESTILAÇÃO COM OSCILAÇÃO DA PRESSÃO**

JOÃO PESSOA – PB

2023

TÁSSIO MAX DOS ANJOS MARTINS

**MODELAGEM TERMODINÂMICA E ANÁLISES PARAMÉTRICAS EM
PROCESSOS DE DESTILAÇÃO COM OSCILAÇÃO DA PRESSÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Giovanilton Ferreira da Silva

JOÃO PESSOA – PB

2023

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

M386m Martins, Tássio Max dos Anjos.

Modelagem termodinâmica e análises paramétricas em processos de destilação com oscilação da pressão / Tássio Max dos Anjos Martins. - João Pessoa, 2023.
84 f. : il.

Orientação: Giovanilton Ferreira da Silva.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Método de separação. 2. Simulação. 3. Equilíbrio líquido-vapor. 4. Azeótropo. I. Silva, Giovanilton Ferreira da. II. Título.

UFPB/BC

CDU 621.928.1(043)

TÁSSIO MAX DOS ANJOS MARTINS

**MODELAGEM TERMODINÂMICA E ANÁLISES PARAMÉTRICAS EM
PROCESSOS DE DESTILAÇÃO COM OSCILAÇÃO DA PRESSÃO**

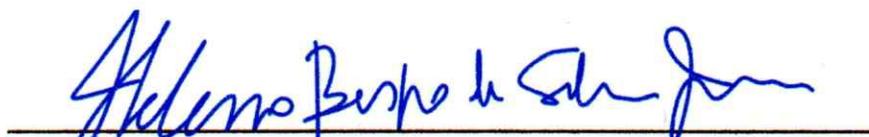
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em 28 de fevereiro de 2023.

BANCA EXAMINADORA


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


Prof. Dr. Carlos Alberto Bispo de Sousa – PPGEQ/CT/UFPB
Examinador Interno


Prof. Dr. Heleno Bispo da Silva Júnior – UAEQ/CCT/UFCG
Examinador Externo

AGRADECIMENTOS

A minha família.

Ao meu orientador, professor Dr. Giovanilton Ferreira da Silva, pela disponibilidade, ensinamentos e confiança.

Aos professores Dr. Carlos Bispo, Dra. Andrea Lopes e Dr. Heleno Bispo pela disponibilidade e importantes contribuições no exame de qualificação e na defesa final.

Ao prof. Dr. Ercules Teotonio e ao Dr. Israel Ferreira, pelos valiosos ensinamentos na iniciação científica.

Ao programa de pós-graduação em engenharia química, especialmente ao prof. Dr. Nagel Alves por todos os ensinamentos. Aos secretários Fabrício e Nícolas, pelo atendimento cordial.

A minha noiva, Larissa Pereira, pelo apoio irrestrito e ser fonte de alegria em tantos momentos.

A UFPB e à CAPES pelo suporte financeiro.

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo estudar a técnica de destilação com a oscilação da pressão (PSD) de misturas azeotrópicas binárias. As misturas binárias investigadas foram: clorofórmio-metanol, acetona-clorofórmio, THF-metanol, acetona-metanol e acetato de etila-etanol. Primeiramente foi estudado a influência da modelagem termodinâmica da fase vapor, tendo em vista que pressões altas são necessárias no processo. A motivação dessa investigação é baseada no fato de diversos artigos da literatura considerar a fase vapor ideal. Desse modo, foram realizadas simulações e comparações baseadas na lei de Raoult modificada (fase vapor ideal) e na formulação γ - ϕ (fase vapor Peng-Robinson e Hayden-O'Connell), utilizando o *software* de simulação COCO/ChemSep, versão 3.4. A segunda parte do trabalho, considerando a mistura clorofórmio-metanol, avaliou o efeito de alguns parâmetros operacionais pouco explorados pela literatura através de análises paramétricas. Esses parâmetros foram a seleção da pressão das colunas de destilação, temperatura de alimentação e composições de alimentação. Os resultados da primeira parte mostram que é essencial considerar a não idealidade da fase vapor para uma descrição precisa do fenômeno, pois as diferentes modelagens alteram o equilíbrio de fases das misturas. Sobre as análises paramétricas, segunda parte do trabalho, foi evidenciado que a seleção da pressão reduz os gastos energéticos do refeedor em 10,89% e operar a vácuo é uma proposta viável. A temperatura de alimentação da coluna foi estudada entre a faixa de 290 K e 340 K, tendo valor otimizado na temperatura de 321,1 K. A composição molar de alimentação igual 0,4 de clorofórmio apresentou uma redução no serviço do refeedor de 11,7%. Os efeitos mencionados têm origem na modelagem matemática do balanço de massa do processo. Considerando o caso base da mistura clorofórmio-metanol, as análises paramétricas reduziram o calor total dos refeedores e o TAC em aproximadamente 21,3% e 17,6%, respectivamente.

Palavras-chave: Simulação; Equilíbrio líquido-vapor; Método de separação; Azeótropo.

ABSTRACT

This work aims to study the pressure swing distillation (PSD) of binary azeotropic mixtures. The investigated binary mixtures were: chloroform-methanol, acetone-chloroform, THF-methanol, acetone-methanol and ethyl acetate-ethanol. First, the influence of the thermodynamic modeling of the vapor phase was studied, considering that high pressures are necessary in the process. The motivation for this investigation is based on the fact that several articles in the literature consider the ideal vapor phase. Thus, simulations and comparisons were performed based on the modified Raoult's law (ideal vapor phase) and the γ - ϕ formulation (Peng-Robinson and Hayden-O'Connell vapor phase), using the simulation software COCO/ChemSep, version 3.4. The second part of the work, considering the mixture chloroform-methanol, evaluated the effect of some operational parameters little explored in the literature through parametric analyses. These parameters were the selection of distillation column pressure, feed temperature and feed compositions. The results of the first part show that it is essential to consider the non-ideality of the vapor phase for a precise description of the phenomenon, since the different models alter the phase equilibrium of the mixtures. About the parametric analyses, the second part of the work, it was evidenced that the pressure selection reduces the energy costs of the reboiler by 10.89% and operating under vacuum is a viable proposal. The column feed temperature was studied between the range of 290 K and 340 K, having an optimized value at the temperature of 321.1 K. The feed molar composition equal to 0.4 of chloroform showed a reduction in the reboiler service of 11.7%. The mentioned effects originate from the mathematical modeling of the mass balance of the process. Considering the base case of the chloroform-methanol mixture, the parametric analyzes reduced the total heat of the reboilers and the TAC by approximately 21.3% and 17.6%, respectively.

Keywords: Simulation; Vapor-liquid equilibrium; Method of separation; Azeotrope.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 -	Principais pacotes do simulador COCO.	17
Figura 3.2 -	Ilustração da operação de destilação convencional.	19
Figura 3.3 -	Azeotropia do sistema etanol-água.	19
Figura 3.4 -	Destilação por oscilação de pressão: curvas Txy nas pressões P1 e P2 para o azeótropo de mínimo.	21
Figura 3.5 -	Sequência de destilação para azeótropos de mínimo (b) e de máximo (c).	22
Figura 3.6 -	Esquema geral de um estágio de equilíbrio usado na modelagem matemática.	27
Figura 4.1 -	Fluxograma inicial da destilação com oscilação de pressão para a mistura binária clorofórmio e metanol.	38
Figura 4.2 -	Fluxograma de destilação com oscilação de pressão para a mistura binária azeotrópica de máximo de temperatura de ebulição acetona-clorofórmio.	39
Figura 5.1 -	Curvas Txy do sistema clorofórmio-metanol usando a equação de Peng Robinson comparadas com os dados experimentais a 1 atm.	47
Figura 5.2 -	Curvas Txy do sistema clorofórmio-metanol usando o modelo NRTL (fase líquida) variando o modelo da fase vapor (ideal, Peng-Robinson e Hayden-O'Connell) comparadas com os dados experimentais a 1 atm. ...	48
Figura 5.3 -	Curvas Txy do sistema clorofórmio-metanol usando o modelo NRTL (fase líquida) variando o modelo da fase vapor (ideal, Peng-Robinson e Hayden-O'Connell) a 10 atm.	49
Figura 5.4 -	Diferenças dos pontos de azeotropia modificando o método da fase vapor.	49
Figura 5.5 -	Efeito da pressão na composição azeotrópica da mistura clorofórmio-metanol.	50
Figura 5.6 -	Comparação dos modelos no efeito da vazão de alimentação sobre a vazão de reciclo.	54
Figura 5.7 -	Curvas Txy do sistema acetona-clorofórmio usando o modelo NRTL (fase líquida) variando o modelo da fase vapor (ideal, PR e HOC) a 0,77 atm (A) e 10 atm (B).	56
Figura 5.8 -	Pontos de azeotropia modificando o método da fase vapor a 10 atm.	56

Figura 5.9 -	Curvas Txy do sistema THF-metanol usando o modelo NRTL (fase líquida) variando o modelo da fase vapor (ideal, PR e HOC) a 1 atm (A) e 10 atm (B).	59
Figura 5.10 -	Pontos de azeotropia modificando o método da fase vapor a 10 atm.	59
Figura 5.11 -	Curvas Txy do sistema acetona-metanol usando o modelo UNIQUAC (fase líquida) variando o modelo da fase vapor (ideal, PR e HOC) a 1 atm (A) e 10 atm (B).	61
Figura 5.12 -	Pontos de azeotropia modificando o método da fase vapor a 10 atm.	61
Figura 5.13 -	Curvas Txy do sistema acetato de etila-etanol usando o modelo UNIQUAC (fase líquida) variando o modelo da fase vapor (ideal, PR e HOC) a 0,5 atm (A) e 6 atm (B).	63
Figura 5.14 -	Pontos de azeotropia modificando o método da fase vapor a 6 atm.	63
Figura 5.15 -	Efeito da variação da pressão sobre a vazão de reciclo (A), TAC e carga térmica total das colunas de destilação (B).	65
Figura 5.16 -	Otimização da coluna LP operando à vácuo (0,8 atm).	66
Figura 5.17 -	Influência da seleção da pressão associando a consideração da não idealidade da fase vapor para o sistema THF-metanol.	68
Figura 5.18 -	Efeito da temperatura de alimentação na carga térmica dos trocadores de calor das colunas de destilação: (A) Refervedores, (B) Condensadores. ..	69
Figura 5.19 -	Efeito da temperatura de alimentação na dimensão dos diâmetros das colunas de destilação (A) e seu reciclo e composição de destilado (B).	70
Figura 5.20 -	Influência da composição de clorofórmio na alimentação sobre a carga térmica.	71
Figura 5.21 -	Relação entre as composições Z_F , X_{D1} e X_{D2} , fixando as razões de refluxo.	72
Figura 5.22 -	Fluxograma final da destilação com oscilação de pressão para a mistura binária clorofórmio e metanol.	73
Figura A1 -	Página inicial do ambiente COFE de simulação.	81
Figura A2 -	Escolha dos componentes e pacote de propriedades termodinâmicas (TEA).	81
Figura A3 -	Pacote COUSCUS com as operações unitárias disponíveis.	82
Figura A4 -	Especificações da base e topo da coluna de destilação.	82
Figura A5 -	Especificações dos estágios e trocadores de calor da coluna de destilação.	83
Figura A6 -	Inserindo os dados da corrente de alimentação.	83

Figura A7 - Configurando os acessórios: bomba e válvula.	84
Figura A8 - Simulação final: processo convergido.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 -	Tipos e definições das equações dos modelos matemáticos.	16
Tabela 4.1 -	Informações e características dos artigos investigados.	39
Tabela 5.1 -	Especificações, simulação e comparação das condições no estado estacionário do processo.	51
Tabela 5.2 -	Comparação e efeito dos métodos usados na simulação.	52
Tabela 5.3 -	Diferenças observadas nas principais variáveis do processo de destilação da mistura clorofórmio-metanol.	53
Tabela 5.4 -	Pontos de azeotropia para outras misturas utilizando o simulador COCO.	55
Tabela 5.5 -	Comparação e efeito dos métodos usados na simulação baseado no artigo de Luyben (2013a).	57
Tabela 5.6 -	Comparação e efeito dos métodos usados na simulação baseado no artigo de Wang et al. (2014).	60
Tabela 5.7 -	Comparação e efeito dos métodos usados na simulação baseado no artigo de Luyben (2008).	62
Tabela 5.8 -	Comparação e efeito dos métodos usados na simulação baseado no artigo de Zhang et al. (2017).	64
Tabela 5.9 -	Efeito da escolha da pressão nas colunas LP e HP.	66
Tabela 5.10 -	Processo otimizado com a seleção da pressão para diferentes modelos. .	68
Tabela 5.11 -	Faixa de valores de temperatura analisada e condição da alimentação.	69
Tabela 5.12 -	Redução dos gastos após as análises paramétricas.	73

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1 -	Resumo dos estudos das misturas azeotrópicas a partir da separação PSD.	25
--------------	--	----

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE PROCESSOS QUÍMICOS.....	16
3.1.1 Simulador de processos COCO	17
3.2 DESTILAÇÃO CONVENCIONAL.....	18
3.2.1 Misturas azeotrópicas	19
3.2.2 Destilação com oscilação da pressão	20
3.2.3 Modelagem matemática de colunas de destilação	27
3.3 CÁLCULO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR.....	28
3.3.1 Equação de estado de Peng-Robinson.....	31
3.3.2 Método de Hayden-O’Connell.....	33
3.3.3 Energia livre de Gibbs em excesso	33
3.3.3.1 Modelo NRTL.....	34
3.3.3.2 Modelo UNIQUAC	35
4 MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1 MATERIAL UTILIZADO	37
4.2 PROCEDIMENTOS DA SIMULAÇÃO	37
4.2.1 Estudos de casos sobre a fase vapor.....	39
4.3 MODELAGEM MATEMÁTICA DO BALANÇO DE MASSA	40
4.3.1 Azeótropo de mínimo de ebulição	40
4.3.2 Azeótropo de máximo de ebulição.....	41
4.4 ANÁLISES PARAMÉTRICAS	42
4.5 FERRAMENTAS DA SIMULAÇÃO	43

4.5.1 Coluna de destilação.....	43
4.5.2 Válvulas e bombas	43
4.6 CUSTOS DAS COLUNAS DE DESTILAÇÃO.....	44
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1 MODELAGEM TERMODINÂMICA	47
5.2 SIMULAÇÃO INICIAL	50
5.3 IMPACTO DA MODELAGEM TERMODINÂMICA.....	51
5.3.1 Estudos de casos.....	54
5.3.1.1 Misturas: THF-metanol, acetona-metanol e acetato de etila-etanol.....	58
5.4 ANÁLISES PARAMÉTRICAS	64
5.4.1 Seleção da pressão.....	64
5.4.1.1 Estudo de caso: Seleção da pressão e o modelo termodinâmico	67
5.4.2 Temperatura de alimentação da coluna LP.....	69
5.4.3 Composição da alimentação	71
5.4.4 Economia das análises paramétricas	72
6 CONCLUSÃO	74
REFERÊNCIAS.....	76
ANEXO	80
APÊNDICES	81

1 INTRODUÇÃO

Visando a diminuição dos impactos da poluição, a sociedade e órgãos governamentais estão cada vez mais envolvendo as questões ambientais nos diferentes processos químicos em busca de soluções funcionais. Dentre esses impactos, destaca-se o setor energético o qual estima-se que o consumo global em 2040 será aproximadamente 30% superior ao ano de 2010 (KIRAN e JANA, 2015). Os processos das indústrias químicas são responsáveis por gastar uma considerável parcela de energia, especialmente na área de separação e purificação dos produtos. Dessa maneira, a operação das colunas de destilação é um tema que ganha destaque e vem sendo explorado por diversos pesquisadores (MAHDI et al., 2015).

A separação de misturas azeotrópicas binárias possui grande interesse industrial, necessitando de métodos não convencionais para a purificação das espécies. A destilação azeotrópica (DA) e destilação extrativa (DE), ambas adicionando um terceiro componente, é uma das técnicas não convencionais vistas. Além desses métodos, o uso de adsorção com peneiras moleculares também é relatado (LIANG et al., 2017; MAO et al., 2020).

A destilação com oscilação (alternância) da pressão (PSD) é uma alternativa aos métodos citados, fundamentada na diferença de pressão que altera o equilíbrio líquido-vapor de algumas misturas azeotrópicas, deslocando assim o ponto de azeotropia e possibilitando a separação. Para demonstrar viabilidade, é fundamental que a mistura estudada tenha uma variação de, no mínimo, 5% no ponto de azeotropia com a variação da pressão (WANG et al., 2019).

A não inserção de um terceiro componente ao sistema é uma das vantagens em comparação aos métodos de DA e DE, possibilitando assim a redução nos custos e evitando utilizar algum componente não sustentável ambientalmente (IQBAL e AHMAD, 2022; LIANG et al., 2017). Essa técnica vem sendo aplicada para separação de misturas como tetraidrofurano (THF)-água (GHUGE, MALI e JOSHI, 2017), etanol-água (MULIA-SOTO e FLORES-TLACUAHUAC, 2011), acetona-metanol (FULGUERAS, KIM e CHO, 2018), entre outras.

A engenharia de processos de separação vem sendo fortemente utilizada nas indústrias químicas explorando principalmente as vantagens do desenvolvimento tecnológico. Dentre tais tecnologias, as ferramentas de simulação de destilação facilitam a análise e predição do processo, otimizando o estudo através das variáveis que mais influenciam o projeto. Desse modo, este trabalho teve como principal propósito investigar a separação de misturas binárias azeotrópicas através da técnica alternativa PSD e, para tal, se fez necessário um estudo computacional detalhado a fim de obter uma planta que operasse de forma eficiente.

Sobre os modelos termodinâmicos, a literatura consultada possui uma característica em comum: utilizam modelos de coeficientes de atividades para descrever a fase líquida, considerando a fase vapor ideal. A literatura não vem explorando a influência da modelagem termodinâmica da fase vapor no processo de destilação com oscilação da pressão, em que diversos trabalhos consideram a fase vapor como ideal, sem investigar a possível não-idealidade. Essa observação pode ser consultada no artigo de revisão de Liang et al. (2017), o qual apresenta uma variedade de processos PSD e seus respectivos modelos termodinâmicos. Diante disso, a motivação principal dessa dissertação versa sobre a influência dos modelos termodinâmicos no processo PSD.

O presente trabalho basicamente está dividido em duas partes: avaliação da modelagem termodinâmica e análises paramétricas envolvendo variáveis das colunas de destilação menos exploradas na literatura. A primeira parte investigou a influência que o modelo termodinâmico da fase vapor exerce no processo, tendo em vista a importância de utilizar modelos mais precisos e conseqüentemente representativos. A mistura clorofórmio-metanol foi o caso base, seguida de outros estudos de casos. Na segunda parte, exclusivamente para o sistema clorofórmio-metanol, foi avaliado a relevância da seleção da pressão, temperatura de alimentação e composições da alimentação.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Simulação, investigação da modelagem termodinâmica e análises paramétricas do processo de separação de misturas azeotrópicas binárias, através da destilação com oscilação da pressão (PSD, do inglês *pressure swing distillation*).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Simular o processo de destilação com oscilação da pressão da mistura clorofórmio-metanol;
- Investigar a influência do modelo da fase vapor no processo;
- Estudar os casos das misturas acetona-clorofórmio, THF-metanol, acetona-metanol e acetato de etila-etanol, explorando o modelo da fase vapor;
- Apresentar a modelagem matemática que altera os gastos da planta;
- Analisar a seleção da pressão, temperatura de alimentação e composição de alimentação do sistema clorofórmio-metanol.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE PROCESSOS QUÍMICOS

A previsão de fenômenos e processos é essencial na vida industrial moderna, pois permite executar as tarefas com sucesso, controlando e reduzindo custos no andamento dos projetos. Nesse sentido, a modelagem e simulação vêm ganhando destaque nos últimos anos por conseguir prever e corrigir situações complexas no mundo industrial. Essas situações variam entre fatores econômicos, produção química, segurança, controle da qualidade, emissão de poluidores, otimização, dimensionamento de equipamentos, etc.

De um modo geral, a simulação de processos é a análise de um determinado sistema inteiro ou parcial, utilizando modelagens matemáticas que descrevem tal processo. Assim, o objetivo da simulação é encontrar as condições e parâmetros ótimos de operação, analisando o efeito das variáveis de entrada no desempenho do sistema e projeto (CHIDAMBARAM, 2018).

A simulação é definida como a experimentação que relaciona as equações/modelos matemáticos e, a partir da solução das equações, o comportamento do processo pode ser melhor compreendido e adaptações podem ser realizadas. Na engenharia química o uso de modelos matemáticos é recorrente, entre eles destacam-se os modelos de transporte, termodinâmicos, balanços, cinética, etc. A Tabela 3.1 define resumidamente algumas dessas equações.

Tabela 3.1 – Tipos e definições das equações dos modelos matemáticos.

Equação	Descrição
Transporte	São as equações que descrevem as taxas de transportes de energia, massa e momento.
Termodinâmica	São as equações derivadas da termodinâmica clássica (entalpia, entropia, calores de reação, equilíbrio de fases, etc).
Balanço	São as equações que descrevem os balanços de massa e de energia de um determinado sistema.
Cinética	São as equações que representam o comportamento cinético de um sistema químico reativo. Normalmente são equações com coeficientes a serem determinados empiricamente, ajustados ao comportamento de uma determinada reação química.
Empíricas	São as equações baseadas em observações experimentais (equações para representação de propriedades, regras de misturas, etc).
Semi-empírica	São as equações deduzidas a partir da teoria, mas contém coeficientes ajustados empiricamente por um procedimento estatístico qualquer (equação de Antoine para a pressão de vapor, equação de Wilke para a viscosidade de gases, etc).

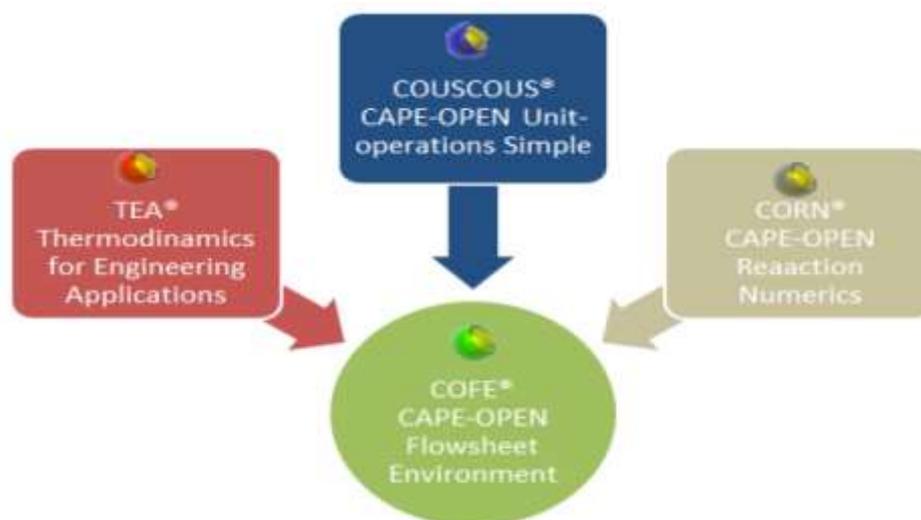
3.1.1 Simulador de processos COCO

O simulador COCO (CAPE-OPEN to CAPE-OPEN), desenvolvido pela empresa Amsterchem, é uma ferramenta muito utilizada pelos cientistas e engenheiros, sendo um ambiente computacional de simulação, gratuito, gráfico, em estado estacionário de solução sequencial e possui padrão de interface CAPE-OPEN.

O Simulador COCO tem interface amigável em que utiliza um diagrama de fluxo do processo (PFD) para definir a simulação e modelagem do projeto, tal ambiente gráfico é conhecido como COFE. Internamente, o COCO contempla de uma biblioteca termodinâmica conhecida como TEA a qual contém um banco de dados das principais propriedades físicas e químicas de mais de 430 espécies. Esse banco é baseado no ChemSep, um simulador de colunas de destilação, absorção e extração. A biblioteca termodinâmica do COCO contém mais de 100 métodos de cálculo de propriedade através de métodos analíticos ou numéricos (Homepage COCO, 2021).

Com respeito ao PFD, o simulador envolve um conjunto de operações unitárias sendo possível inserir equipamentos como por exemplo: misturadores e divisores de correntes, bombas, válvulas, reatores químicos, trocadores de calor, etc. Essas operações são fornecidas pelo pacote COUSCOUS. Já o pacote CORN, é responsável por fornecer a cinética e suas reações químicas (Homepage COCO, 2021). Em suma, os pacotes TEA, COUSCOUS e CORN, associados com o ambiente gráfico COFE, são os principais componentes do simulador, como mostra a Figura 3.1.

Figura 3.1 – Principais pacotes do simulador COCO.



Fonte: De La O, Sánchez e Marino (2017).

O COCO efetua os cálculos através de um sequenciamento com base no conceito de modularidade, que soluciona o processo global resolvendo individualmente cada operação unitária (coluna de destilação, bombas, válvulas, trocadores de calor, etc). O cálculo do fluxograma ocorre unidade por unidade, seguindo uma sequência de cálculo automática após a convergência de cada equipamento. Caso não convirja, o ambiente informará ao usuário.

Além disso, o COCO proporciona uma interface de integração e comunicação com outros *softwares* como MATLAB e Excel, fornecendo assim mais possibilidades de desenvolvimento dos projetos.

3.2 DESTILAÇÃO CONVENCIONAL

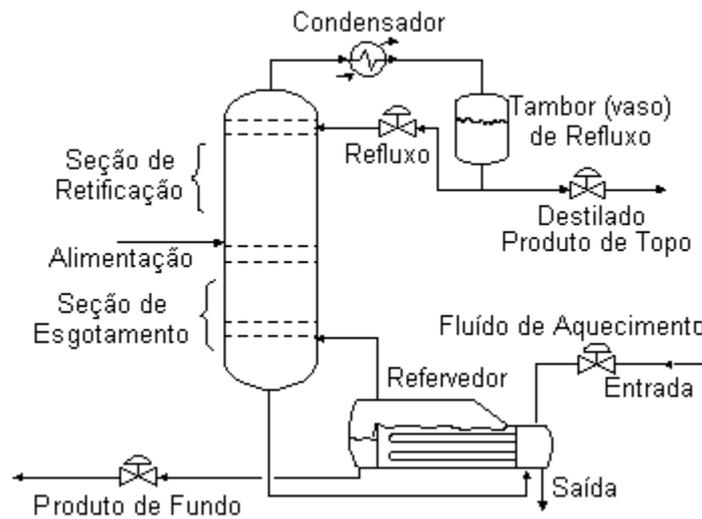
A destilação é um dos processos de separação que é vastamente explorado nas indústrias químicas, tendo em vista a obtenção de produtos purificados que são largamente aplicados na sociedade. Esse processo está presente em variados setores como por exemplo nas indústrias petroquímicas, químicas, farmacêuticas, alimentícias, etc.

Dentre os diversos métodos de separação de componentes, a destilação ocupa posição de destaque sendo a tecnologia mais empregada atualmente nos processos industriais. Segundo Mahdi et al. (2015), a destilação consome aproximadamente 95% da energia total utilizada na indústria química de separação. Apesar dos custos energéticos, a destilação continua sendo o procedimento preferencial dos engenheiros, pois os conhecimentos teóricos e operacionais são sólidos e bem estabelecidos, além das vantagens do processamento em si (LIANG et al., 2017).

Segundo Foust et al. (1982), a destilação, também denominada fracionamento ou destilação fracionada, é fundamentada nas diferenças de volatilidade das espécies químicas. Genericamente, a fase vapor entra em contato com a fase líquida e em seguida há a transferência de massa do líquido para o vapor e vice-versa. O líquido e o vapor, em geral, contêm os mesmos componentes, entretanto em quantidades relativamente diferentes. A Figura 3.2 ilustra a operação de destilação convencional.

Para misturas ideais o processo de destilação convencional é robusto e eficiente, entretanto, quando se trata de misturas não ideais que formam azeótropos, a destilação convencional não consegue purificar os componentes com alto grau de pureza. Diante disso, necessita-se de outros tipos de destilação como por exemplo: destilação azeotrópica, destilação extrativa e a destilação com oscilação da pressão.

Figura 3.2 – Ilustração da operação de destilação convencional.

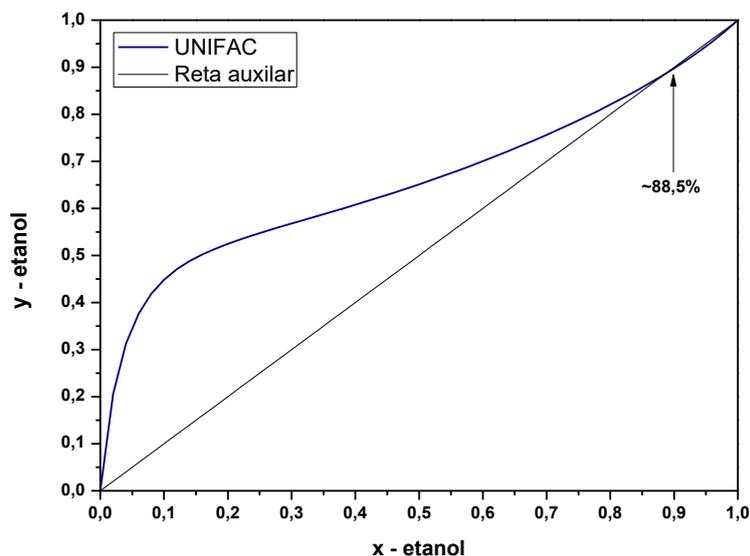


Fonte: Nunes (2015).

3.2.1 Misturas azeotrópicas

Por definição, um azeótropo é uma mistura em que as fases vapor e líquida estão em equilíbrio com a mesma composição ($x_i=y_i$). Ou seja, essa mistura comporta-se como uma substância pura vaporizando-se e condensando-se com composição, temperatura e pressão constantes. Etimologicamente, a palavra azeótropo vem do grego e significa “aquele que não sofre mudança ao ferver” (WIDAGDO e SEIDER, 1996). A partir dessas informações, conclui-se que a destilação convencional não é eficaz na separação de misturas azeotrópicas. A Figura 3.3 apresenta o gráfico de equilíbrio da mistura etanol-água, à 1 atm, um exemplo clássico de azeotropia em torno de 88,5% molar de etanol.

Figura 3.3 – Azeotropia do sistema etanol-água.



A compreensão da composição e temperatura (ou pressão) dos pontos de azeotropia de misturas é de grande relevância para os engenheiros projetar com precisão as colunas de destilação, pois esses pontos governam o grau de separação da operação mostrando se existe viabilidade ou não (COSTA, 2003).

A formação dos azeótropos está diretamente associada às interações intermoleculares das espécies, desviando-se do comportamento ideal, ou seja, apresenta desvios em relação à Lei de Raoult. Por sua vez, esses desvios estão vinculados à força predominante (repulsiva ou atrativa) entre as espécies químicas envolvidas.

Se o desvio em relação a lei de Raoult (sistema ideal) é positivo, resulta em um coeficiente de atividade maior que 1, onde as moléculas dos componentes apresentam forças repulsivas, ocorrendo a formação de um azeótropo de mínimo de temperatura de ebulição (menor ponto de ebulição em relação aos componentes puros). Se o desvio é negativo indica que o coeficiente de atividade é menor que 1, onde as moléculas dos componentes apresentam forças atrativas, resultando na formação de um azeótropo de máximo de temperatura de ebulição (maior ponto de ebulição em relação aos componentes puros).

Sendo assim, significa dizer que a formação de azeótropo de mínimo acontece quando a pressão de vapor da mistura é superior às pressões dos componentes puros. Já na formação de azeótropo de máximo ocorre o contrário: a pressão de vapor da mistura é menor do que às pressões dos componentes puros (LIGERO, 1994; MCKETTA, 1993).

Ainda de acordo com McKetta (1993), azeótropos de mínimo são mais frequentes. Além disso, a formação de azeótropos é mais provável em sistemas que seus componentes possuam pontos de ebulição próximos, não ultrapassando a diferença de 30°C. Vale destacar que não necessariamente desvios ao comportamento ideal formam azeótropos, o aparecimento de um máximo ou mínimo no diagrama de fases se dá quando os desvios são grandes (ATKINS, DE PAULA e FRIEDMAN, 2008).

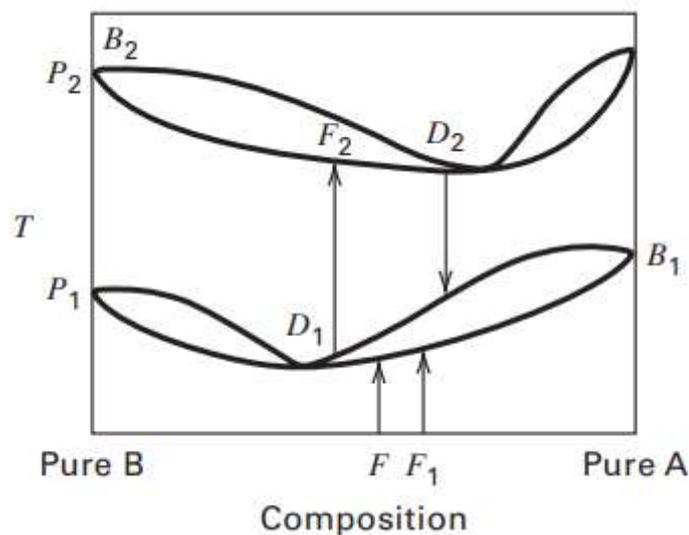
Outra classificação dos azeótropos, além de mínimo ou máximo de temperatura de ebulição, é em relação a quantidade de fases líquidas. Quando o sistema é composto por apenas uma fase líquida, denomina-se azeótropo homogêneo. Quando existem mais de uma fase líquida, o azeótropo é heterogêneo (COSTA, 2003).

3.2.2 Destilação com oscilação da pressão

A operação de destilação em um processo químico está diretamente associada aos conhecimentos da termodinâmica, especialmente ao estudo do equilíbrio líquido-vapor (ELV).

Sabe-se que uma mudança de pressão no sistema ELV altera a temperatura e a composição de uma determinada espécie química. Em um sistema azeotrópico essa mudança de pressão pode provocar a alteração do ponto azeotrópico, sendo esse o princípio fundamental envolvendo a destilação por oscilação de pressão. Vale ressaltar que tal método só apresenta vantagens em sistemas sensíveis a variação de pressão. A Figura 3.4 representa o efeito da pressão no gráfico de ELV para um sistema azeotrópico com ponto mínimo de ebulição (SEADER, HENLEY e ROPER, 2016).

Figura 3.4 - Destilação por oscilação de pressão: curvas Txy nas pressões P_1 e P_2 para o azeótropo de mínimo.

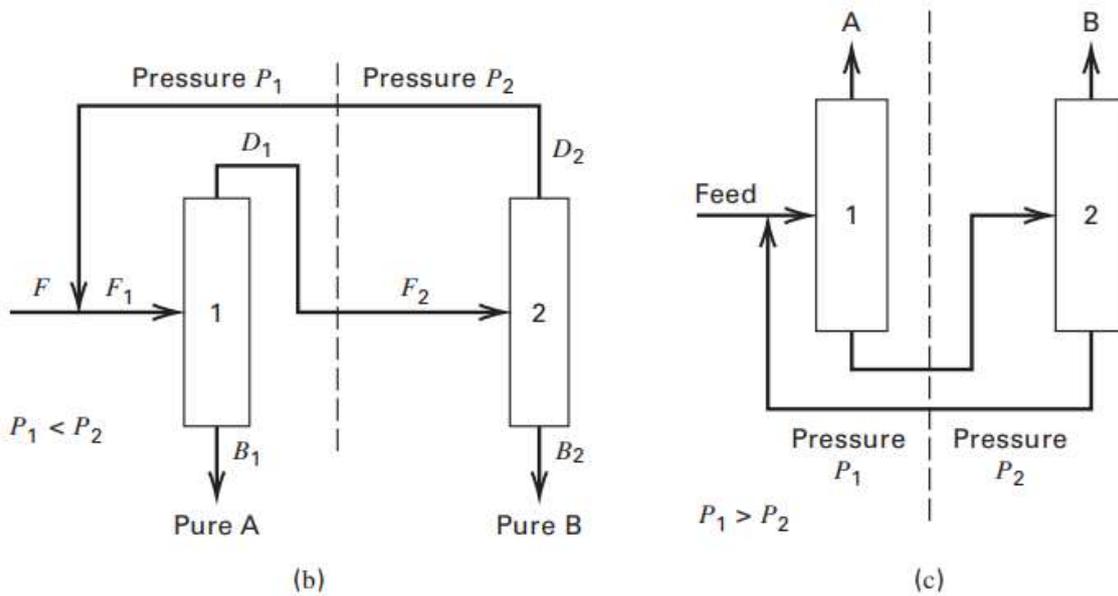


Fonte: Seader, Henley e Roper (2016).

Na prática, a destilação PSD ocorre geralmente em duas colunas sucessivas com diferentes pressões. A primeira coluna destila até próximo a composição azeotrópica, a corrente de fluido segue para a segunda coluna de alta pressão, sendo deslocado o ponto azeotrópico e possibilitando destilar e purificar uma dada substância.

Dependendo do sistema, a sequência das colunas também pode ser alterada, ou seja, a primeira coluna pode ser operada com pressão mais alta do que a segunda. A composição de topo e de fundo das colunas depende da natureza do sistema azeotrópico (máximo ou mínimo de temperatura de ebulição) (LIANG et al., 2017). As colunas de baixa e alta pressão são abreviadas por LP (*low pressure*) e HP (*high pressure*), respectivamente. A Figura 3.5 ilustra a planta de operação para os sistemas de mínimo e máximo.

Figura 3.5 - Sequência de destilação para azeótropos de mínimo (b) e de máximo de (c).



Fonte: Seader, Henley e Roper (2016).

No processo PSD, os *reboilers* de ambas as colunas precisam ser aquecidos por vapor, e os vapores superiores de ambas as colunas precisam de resfriamento. Devido à alta pressão da coluna 2, Figura 3.5 (b), as correntes D_2 e B_2 possuem um alto valor energético pois saem a uma alta temperatura. Assim, essas correntes podem ser aproveitadas, economizar energia e, conseqüentemente, reduzir os custos. Esse aproveitamento é conhecido como integração energética e pode ser usado nas plantas industriais (LUYBEN, 2010).

Para seqüências de destilação com oscilação da pressão, devido ao alto custo, a taxa de reciclagem, números de estágios, razões de refluxo, estágios de alimentação, seleção da pressão são fatores chave do projeto e, associados a integração energética, criticamente interferem na otimização do projeto.

Hosgor et al. (2014) investigaram o uso da destilação extrativa e da destilação com alternância da pressão na separação da mistura clorofórmio e metanol. Nesse trabalho foi utilizado um procedimento sequencial iterativo como método de otimização. Os autores concluíram que o método PSD, com ou sem integração energética, é mais significativo economicamente. Sobre a dinâmica do processo, foi concluído que a operação com e sem integração energética é relativamente simples, onde o controle de ambos os processos são bastante semelhantes.

Wang et al. (2016) investigaram a separação das misturas acetona-metanol e clorofórmio-metanol através do método PSD, e propuseram um método alternativo de otimização denominado de algoritmo de recozimento simulado (SAA). A investigação afirma

que o método de otimização baseado em SAA tem as vantagens de otimização automática, menor tempo de computação e maior chance de obter o projeto ótimo global, sendo vantajoso em comparação com a otimização convencional.

Wang et al. (2018) realizaram uma modificação no método PSD, adicionando uma corrente intermediária no processo. Foi verificado que houve redução nos custos para as misturas binárias etanol-acetato de etila e etilenodiamina-água, para a mistura clorofórmio-metanol não houve diferença significativa. Essa nova proposta é promissora e tende a economizar energia.

Para o sistema clorofórmio-metanol, Galanido, Kim e Cho (2020) exploraram a viabilidade da sequência de operação das colunas de destilação, até então não analisada. O estudo se deu através de otimização heurística. Os resultados apontaram que com e sem integração energética, a configuração LP-HP é mais atrativa economicamente em comparação com a configuração HP-LP.

Luyben (2008) avalia heurísticamente o processo de separação da mistura acetona-metanol por DE e PSD, chegando na conclusão que a DE tem custo 15% inferior em relação ao método PSD. Entretanto o autor destaca a possibilidade de maior pureza usando PSD, além da ausência de um terceiro componente. O controle dinâmico dos dois processos alternativos é bastante semelhante. O mesmo autor (LUYBEN, 2013a), faz um estudo semelhante para a mistura acetona-clorofórmio e conclui que a DE tem custo muito inferior em relação ao PSD.

Segundo Luyben (2021), muitos artigos costumam publicar projetos os quais as pressões de operação são frequentemente assumidas de forma arbitrária. Entretanto, a seleção da pressão pode afetar as volatilidades relativas, sendo uma escolha importante para tais estudos. O autor investigou a separação da mistura THF-água. Após a otimização da seleção da pressão, o processo sem integração economizou 27% de energia. Considerando a integração energética, a seleção criteriosa da pressão reduziu os gastos energéticos em torno de 50%.

Wang et al. (2014) investigaram a separação da mistura THF-metanol pelo processo PSD explorando os efeitos da composição de alimentação considerando as configurações LP-HP e HP-LP. Na composição de entrada de 25% de THF e configuração LP-HP, a integração energética total foi mais adequada. Já considerando 75% de THF como entrada e configuração HP-LP, o esquema de integração parcial de calor foi mais viável. Isso indicou que a composição de entrada determina a sequência viável junto com o esquema de integração de energia.

Além de avaliar os custos das colunas a partir do calor do refeedor e o controle do processo, a literatura também aborda questões ambientais sobre emissões de CO₂ e a respeito da eficiência termodinâmica do processo. Zhang et al. (2017) estudaram a separação da mistura

acetato de etila-etanol e concluíram que o menor custo, menores emissões de CO₂ e maiores eficiências termodinâmicas se deu a partir da integração energética total.

Liang et al. (2017), em um artigo de revisão, descreve o desenvolvimento da técnica PSD e como amplamente vem sendo utilizada, incluindo todos os principais aspectos relacionados à análise termodinâmica, relação quantitativa de estrutura-atividade (QSPR), projeto de processo, intensificação de processo e controle dinâmico.

O Quadro 3.1 apresenta um resumo sobre as informações envolvendo os estudos sobre PSD. É visto que muitos artigos exploram as misturas azeotrópicas e incluem diversos modelos termodinâmicos para descrever o processo. O Quadro 3.1 lista 65 trabalhos dos quais 63 consideram o modelo da fase vapor ideal, corrigindo somente a fase líquida através dos modelos de atividade (UNIQUAC, NRTL, Wilson, etc). A natureza do processo requer a oscilação da pressão, tendo diversos casos em que a pressão de operação chega a 10 atm. Uma das hipóteses para considerar o gás ideal é a condição de baixa pressão, logo o processo a 10 atm, teoricamente, está divergindo dessa hipótese. Desse modo, estudar o ELV dos sistemas torna-se imprescindível.

Quadro 3.1 – Resumo dos estudos das misturas azeotrópicas a partir da separação PSD.

Continua

System	VLE	Model	Pressure selection	LP (atm)	HP (atm)	Distillation sequence	Optimization	Dynamic control	Process type	Theory or experiment	Reference
Acetic acid + DMAC	✓	UNIF-HOC		1.0	5.0				Continuous	Theory	Luyben (2012)
Acetone + chloroform	✓	UNIQUAC	✓	0.77	10.0		✓		Continuous	Theory	Luyben (2013a)
Acetone + chloroform + toluene	✓	UNIQUAC		1.0	10.0		✓		Batch	Theory	Modla (2011b)
Acetone + methanol	✓	UNIQUAC		1.0	10.0		✓		Continuous	Theory	Modla and Lang (2012)
	✓	UNIQUAC		1.0	5.0				Continuous	Theory	Luyben (2012)
	✓	UNIQUAC		1.0	10.0			✓	Continuous	Theory	Luyben (2008a)
	✓	NRTL		1.0	10.0	✓	✓		Continuous	Theory	Fulgueras et al. (2016)
	✓	Van Laar		1.0	10.0		✓		Continuous	Theory	Knapp and Doherty (1992)
	✓	UNIQUAC	✓	1.0	10.0		✓	✓	Batch	Theory	Modla and Lang (2010)
	✓	UNIQUAC	✓	0.6	11.1		✓		Continuous	Theory	Wang et al. (2016a)
Acetonitrile + water	✓	Wilson		1.0	3.1			✓	Continuous	Experiment	Repke et al. (2005)
	✓	NRTL		1.0	10.0		✓		Continuous	Theory	Huang et al. (2008)
	✓	NRTL	✓	1.0	6.0	✓	✓		Continuous	Theory	Kim et al. (2013)
	✓	Wilson		1.0	3.7	✓			Batch	Experiment	Repke et al. (2007)
	✓	Wilson		1.0	3.5	✓	✓		Batch	Theory	Klein and Repke (2009)
	✓	Wilson		1.0	2.8			✓	Continuous	Experiment	Repke et al. (2004)
	✓	Wilson		1.0	2.8	✓		✓	Continuous and batch	Experiment	Repke and Klein (2005)
Chloroform + methanol	✓	NRTL	✓	1.0	10.0		✓	✓	Continuous	Theory	Hosgor et al. (2014)
		NRTL	✓	0.7	10.9		✓		Continuous	Theory	Wang et al. (2016a)
Cyclohexanone + phenol	✓	UNIQUAC	✓	0.03	2.4		✓	✓	Continuous	Theory	Li et al. (2013)
Diisopropyl ether + isopropyl alcohol	✓	NRTL	✓	1.0	10.0		✓	✓	Continuous	Theory	Luo et al. (2014)
Di-n-propyl ether + n-propyl alcohol	✓	UNIQUAC	✓	0.3	1.0	✓	✓		Continuous	Theory	Lladosa et al. (2011)
Ethanol + toluene	✓	NRTL	✓	0.5	12.0	✓	✓	✓	Continuous	Theory	Zhu et al. (2015)
	✓	UNIQUAC		0.1	1.1	✓			Batch	Theory	Modla and Lang (2008a)
	✓	UNIQUAC		0.1	1.1				Batch	Theory	Modla and Lang (2007)
Ethanol + water	✓	NRTL		1.0	10.0				Continuous	Theory	Kiran and Jana (2015b)
	✓	Wilson-RK		1.0	10.0			✓	Continuous	Theory	Mullia-Soto and Flores-Tlacuahuac (2011)
	✓	Wilson		1.0	10.0		✓		Continuous	Theory	Knapp and Doherty (1992)
Ethyl acetate + ethanol	✓	NRTL	✓	0.1	5.0		✓	✓	Continuous	Theory	Fissore et al. (2006)
	✓	NRTL		1.0	3.5				Continuous	Theory	Kiran and Jana (2015a)
	✓	UNIQUAC		1.0	10.0	✓	✓	✓	Batch	Theory	Modla (2011a)
Isobutyl alcohol + isobutyl acetate	✓	UNIQUAC	✓	0.2	1.0		✓		Continuous	Theory	Muñoz et al. (2006)
	✓	UNIQUAC		0.2	1.0			✓	Continuous	Theory	Luo et al. (2016)
Isopentane + methanol	✓	UNIFAC	✓	2.0	10.0			✓	Continuous	Theory	Luyben (2005)
	✓	UNIFAC	✓	2.0	10.0			✓	Continuous	Theory	Al-Arfaj and Luyben (2004)
Methanol + dimethyl carbonate	✓	Wilson		1.0	12.0		✓	✓	Continuous	Theory	Wei et al. (2013)

Quadro 3.1 – Resumo dos estudos das misturas azeotrópicas a partir da separação PSD.

Conclusão

System	VLE	Model	Pressure selection	LP (atm)	HP (atm)	Distillation sequence	Optimization	Dynamic control	Process type	Theory or experiment	Reference
Methanol + THF	✓	NRTL		1.0	10.0				Continuous	Theory	Wang et al. (2010)
		NRTL		1.0	10.0				Continuous	Theory	Wang et al. (2015b)
Methanol + trimethoxysilane	✓	NRTL	✓	1.0	10.0	✓	✓		Continuous	Theory	Wang et al. (2014)
	✓	UNIFAC		0.25	7.0			✓	Continuous	Theory	Luyben (2014a)
Methyl acetate + methanol	✓	UNIFAC	✓	0.25	7.0	✓	✓		Continuous	Theory	Luyben (2014b)
		NRTL	✓	1.0	8.7				Continuous	Theory	Bonet et al. (2007)
Methylal + methanol	✓	UNIQUAC	✓	1.0	3.0		✓	✓	Continuous	Theory	Suo et al. (2016)
	✓	NRTL	✓	1.0	11.0		✓	✓	Continuous	Theory	Zhang et al. (2016)
	✓	NRTL	✓	1.0	10.0		✓	✓	Continuous	Theory	Cao et al. (2016)
	✓	NRTL	✓	1.0	10.0		✓	✓	Continuous	Theory	Cao et al. (2016)
Methylal + methanol	✓	NRTL	✓	1.0	11.8	✓	✓	✓	Continuous	Theory	Yu et al. (2012)
Methanol + benzene + acetonitrile	✓	Wilson	✓	1.0	6.0		✓		Continuous	Theory	Zhu et al. (2016)
MIBK + butanol				0.3	1		✓		Continuous	Theory	Li et al. (2016b)
N-Pentane + acetone	✓	UNIQUAC		1.0	10.0		✓	✓	Batch	Theory	Modla (2010)
	✓	UNIQUAC		1.0	10.0				Batch	Theory	Kopasz et al. (2009)
N-Pentane + acetone + cyclohexane	✓	UNIQUAC		1.0	10.0		✓		Batch	Theory	Modla and Lang (2008b)
N-Heptane + isobutanol	✓	NRTL	✓	1.0	4.0/12.0		✓	✓	Continuous	Theory	Wang et al. (2016b)
THF + ethanol	✓	UNIQUAC	✓	1.0	10.0	✓	✓		Continuous	Theory	Wang et al. (2015a)
		UNIQUAC		1.0	10.0			✓	Continuous	Theory	Wang et al. (2015c)
THF + water	✓	Wilson	✓	1.0	6.8		✓	✓	Continuous	Theory	Abu-Eishah and Luyben (1985)
	✓	Wilson		1.0	6.8				Continuous	Theory	Frank (1997)
	✓	Wilson		1.1	7.9			✓	Continuous	Theory	Luyben (2008b)
	✓	Wilson	✓	1.1	7.0		✓		Continuous	Theory	Lee et al. (2011)
	✓	Wilson	✓	1.0	7.8				Continuous	Theory	Hamad and Dunn (2002)
	✓	Wilson		1.0	10.0		✓		Semi-continuous	Theory	Phimister and Seider (2000)
Toluene + 1-butanol	✓	NRTL		1.0	10.0		✓		Continuous	Theory	Qasim et al. (2015)
Water + ethylenediamine	✓	UNIQUAC		0.1	2.0		✓		Continuous	Theory	Li et al. (2015a)
	✓	NRTL	✓	0.1	6.6	✓	✓		Continuous	Theory	Fulgueras et al. (2015)
	✓	UNIQUAC		1.0	8.0		✓		Batch	Theory	Modla (2010)
	✓	UNIQUAC		0.1	8.0	✓			Batch	Theory	Modla and Lang (2008a)
	✓	UNIQUAC		0.1	8.0				Batch	Theory	Modla and Lang (2007)

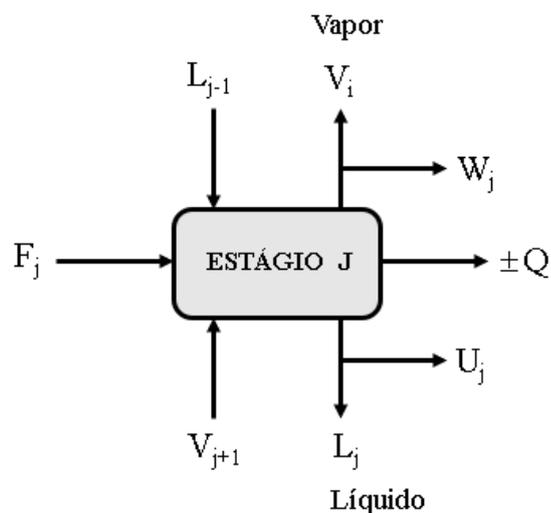
Fonte: Liang et al. (2017).

3.2.3 Modelagem matemática de colunas de destilação

A modelagem do projeto de colunas de destilação é baseada em métodos rigorosos que requer o cálculo de temperatura, pressões, composições, vazões, entalpia, e a transferência de calor ao longo de cada estágio. Essas variáveis são determinadas a partir da solução dos balanços de massa e energia e suas relações de equilíbrio para os estágios da coluna de destilação (SEADER, HENLEY e ROPER, 2016).

A Figura 3.6 apresenta um esquema genérico de um estágio qualquer (j) da coluna. A corrente (F_j) representa a alimentação que entra no estágio j, L e V indicam a saída e entrada de líquido e vapor entrando e saindo do estágio, U_j a retirada lateral de líquido e W_j a retirada lateral de vapor. A quantidade calor envolvida é representada por Q, caso seja positivo indica que o estágio absorveu calor, caso seja negativo houve retirada de calor.

Figura 3.6 – Esquema geral de um estágio de equilíbrio usado na modelagem matemática.



A modelagem matemática da coluna de destilação é fundamentada no conceito de estágio de equilíbrio, as equações que descreve esse processo são: balanços de massa (M), relações de equilíbrio (E), somatório das composições molares (S), e balanços de energia (H). Esse conjunto de expressões são chamadas de equações MESH (SEADER, HENLEY e ROPER, 2016). Considerando a Figura 3.6, a modelagem resulta em:

Equação M – Balanço material para o componente i no estágio j (Equação 3.1):

$$M_{i,j} = L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} + F_jz_{i,j} - (L_j + U_j)x_{i,j} - (V_j + W_j)y_{i,j} = 0 \quad (3.1)$$

Equação E – Relações de equilíbrio para cada componente (Equação 3.2):

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j}x_{i,j} = 0 \quad (3.2)$$

Equação S – Somatórios das composições molares (Equações 3.3 e 3.4):

$$(S_y)_j = \sum_{i=1}^c y_{i,j} - 1 = 0 \quad (3.3)$$

$$(S_x)_j = \sum_{i=1}^c x_{i,j} - 1 = 0 \quad (3.4)$$

Equação H – Balanço de energia (Equação 3.5):

$$H_j = L_{j-1}H_{L,j-1} + V_{j+1}H_{V,j+1} + F_jH_{F,j} - (L_j + U_j)H_{L,j} - (V_j + W_j)H_{V,j} \pm Q_j = 0 \quad (3.5)$$

A nomenclatura das variáveis envolvidas entrando ou saindo do estágio j são: V, L, F e W representando as vazões, x, e y as composições, H as entalpias, e Q o calor em cada estágio.

3.3 CÁLCULO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

O equilíbrio líquido-vapor é de grande importância para o entendimento de processos de destilação, tendo em vista que o equilíbrio entre as fases líquida e vapor está presente nos estágios das colunas. Em relação ao equilíbrio de fases, para uma mistura com duas fases A e B, as condições de equilíbrio impostas são descritas mediante as forças motrizes da termodinâmica (COSTA, 2019):

- Pressão – Força motriz da transferência de energia com trabalho. No equilíbrio: $P = P_A = P_B$.
- Temperatura – Força motriz da transferência de calor. No equilíbrio: $T = T_A = T_B$.
- Potencial químico – Força motriz da transferência de massa entre fases e das reações químicas. No equilíbrio: $\mu_i^A = \mu_i^B$, para $i = 1, 2, 3, \dots, N$.

Considerando o equilíbrio líquido-vapor, a última condição de equilíbrio (potencial químico) pode ser expressa como a igualdade das fugacidades do componente i em cada fase (Equação 3.6):

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (3.6)$$

Sendo \hat{f}_i^V a fugacidade do componente i na fase vapor, e \hat{f}_i^L a fugacidade do componente i na fase líquida.

A fugacidade é definida como uma função que mede o desvio da idealidade de uma determinada fase, sendo considerada como uma pressão corrigida. A fugacidade mede a energia de Gibbs de um gás real, assim como a pressão mede para um gás ideal (CASTELLAN, 1995; POLING, PRAUSNITZ e O'CONNEL, 2001).

Para a fase vapor, a fugacidade do componente i é definida pela Equação 3.7:

$$\hat{f}_i^V = y_i \hat{\phi}_i P \quad (3.7)$$

Onde y_i e $\hat{\phi}_i$ são, respectivamente, a fração molar e o coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor, e P é a pressão do sistema.

Para a fase líquida, a fugacidade do componente i é definida pela Equação 3.8:

$$\hat{f}_i^L = x_i \gamma_i f_i^o \quad (3.8)$$

Onde x_i , γ_i e f_i^o são respectivamente a fração molar na fase líquida, coeficiente de atividade e a fugacidade no estado padrão do componente i.

A substituição das Equações 3.8 e 3.7 na Equação 3.6 fornece a Equação 3.9:

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i f_i^o \quad (3.9)$$

Quando o estado padrão do componente i puro é baseado na regra de Lewis-Randall, a fugacidade do componente i no estado padrão é igual a fugacidade do líquido puro (f_i^L), representada pela Equação 3.10:

$$f_i^o = f_i^L \quad (3.10)$$

Sendo:

$$f_i^L = \phi_i^{sat} P_i^{sat} Poy \quad (3.11)$$

Onde ϕ_i^{sat} e P_i^{sat} são respectivamente o coeficiente de fugacidade e pressão, ambos avaliados na saturação; Poy é um termo exponencial conhecido como fator de correção de Poynting:

$$Poy = \exp \left[\frac{V_i^L}{RT} (P - P_i^{sat}) \right] \quad (3.12)$$

V, R e T são, respectivamente, o volume, a constante universal dos gases e a temperatura.

Substituindo a Equação 3.11 na Equação 3.9 é obtido a seguinte expressão:

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i \phi_i^{sat} P_i^{sat} P_{oy} \quad (3.13)$$

Essa formulação (Equação 3.13) requer uma equação de estado para descrever a não idealidade da fase vapor, através do coeficiente de fugacidade. Para a não idealidade da fase líquida, a modelagem é descrita em termos da energia de livre de Gibbs em excesso utilizando os modelos de coeficientes de atividades.

Para pressões baixas ou moderadas, a correção de Poyting pode ser considerada igual à unidade, somente em pressões muito altas é gerado desvios significativos. Assim, a Equação 3.13 pode ser simplificada:

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i \phi_i^{sat} P_i^{sat} \quad (3.14)$$

A Equação 3.14 é denominada modelagem termodinâmica γ - ϕ , pois utiliza o coeficiente de atividade (γ) para a descrição da fase líquida e o coeficiente de fugacidade do componente i para a fase vapor ($\hat{\phi}_i$). Essa expressão é a base termodinâmica para o cálculo de equilíbrio líquido-vapor em sistemas PVT em pressões baixas ou moderadas (em torno de 10 atm). A Equação 3.15 apresenta a dependência funcional dos termos presentes na Equação 3.14:

$$\begin{cases} \hat{\phi}_i = f(T, P, y_1, y_2, \dots, y_{N-1}) \\ \gamma_i = f(T, x_1, x_2, \dots, x_{N-1}) \\ \phi_i^{sat} = f(T) \\ P_i^{sat} = f(T) \end{cases} \quad (3.15)$$

Considerando a idealidade da fase vapor (baixas pressões), os coeficientes de fugacidade dos componentes na fase vapor são aproximadamente iguais aos valores dos coeficientes de fugacidade das espécies na saturação. Com essa hipótese, a Equação 3.16 expressa a chamada Lei de Raoult modificada, sendo um caso particular da modelagem γ - ϕ :

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (3.16)$$

Para a modelagem de fenômenos em pressões muito altas, a Equação 3.6 é expressa em termos dos coeficientes de fugacidade ($\hat{\phi}_i$) tanto para fase líquida (ϕ_i^L) quanto para a fase vapor (ϕ_i^V). Essa modelagem (Equação 3.17) é conhecida como formulação ϕ - ϕ :

$$y_i \phi_i^V = x_i \phi_i^L \quad (3.17)$$

Nessa abordagem, uma equação de estado é usada para representar o comportamento de ambas as fases em equilíbrio, através dos coeficientes de fugacidade.

3.3.1 Equação de estado de Peng-Robinson

Por definição, uma equação de estado (EoS) é uma relação funcional algébrica entre a pressão, volume, temperatura e composição, ou seja, uma função $f(P,V,T,x)$, em que para substâncias puras torna-se $f(P,V,T)$ (CASTELLAN, 1995; COSTA, 2021).

As EoS expressam a pressão através da soma das contribuições das forças repulsivas (P_R) e atrativas (P_A), representada pela Equação 3.18:

$$P = P_R + P_A = \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2 + \delta V + \varepsilon} \quad (3.18)$$

Onde as contribuições das forças repulsivas e atrativas são: $P_R = \frac{RT}{V-b}$, $P_A = \frac{a}{V^2 + \delta V + \varepsilon}$,

V é o volume, a e b são constantes características de cada substância, sendo determinadas a partir das condições de estabilidade do ponto crítico. As constantes δ e ε são características para cada equação.

Ao longo dos anos diversos pesquisadores contribuíram para propor melhorias na descrição do estado dos fluidos, entre esses destacam-se: van de Waals, Redlich, Kwong, Peng-Robinson, Soave, Hayden, O'Connell, etc. Para o modelo de Peng-Robinson, $\delta = 2b$ e $\varepsilon = -b^2$, usando a Equação 3.18 é obtido:

$$P = \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (3.19)$$

Para uma mistura, de acordo com Poling, Prausnitz e O'Connell (2001), os parâmetros a e b são determinados mediante regras de misturas empíricas de van der Waals. O parâmetro atrativo é descrito pela Equação 3.20:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad (3.20)$$

$$\begin{cases} a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \\ a_i = \left[0,45724 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \right] \left[1 + m_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{ci}}} \right) \right]^2 \\ m_i = 0,37464 + 1,54226 w_i - 0,26992 w_i^2 \end{cases}$$

Sendo k_{ij} o parâmetro de interação binária entre as moléculas i e j . T_{ci} , P_{ci} e w_i são respectivamente a temperatura crítica, pressão crítica e o fator acêntrico do componente i .

Por sua vez, o parâmetro repulsivo é expresso pela Equação 3.21:

$$b = \sum_i y_i b_i \quad (3.21)$$

Onde $b_i = 0,07780 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}$.

A expressão do coeficiente de fugacidade do componente i na mistura, pode ser obtida a partir de EoS explícitas na pressão. A Equação 3.22 expressa esse procedimento para uma EoS generalizada:

$$\ln \hat{\phi}_i = - \left(\frac{1}{RT} \right) \lim_{x \rightarrow \infty} \int_x^{V_i} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V_t, n_j} - \frac{RT}{V_t} \right] dV_t - \ln Z \quad (3.22)$$

Para a equação de Peng-Robinson, o coeficiente de fugacidade do componente i é descrito pela Equação 3.23:

$$\ln \hat{\phi}_i = - \ln(Z - B^*) + \left(\frac{B_i^*}{B^*} \right) (Z - 1) + \frac{A^*}{B\sqrt{8}} \left(\psi_i - \frac{B_i^*}{B^*} \right) \ln \left[\frac{Z + B^* (1 - \sqrt{2})}{Z + B^* (1 + \sqrt{2})} \right] \quad (3.23)$$

Sendo Z o fator de compressibilidade (natureza e intensidade das forças intermoleculares).

Parâmetros repulsivos: $B_i^* = P b_i / RT$, $B^* = \sum_i y_i B_i$

Parâmetros atrativos: $A^* = \sum_i \sum_j y_i y_j A_{ij}^*$, $A_{ij}^* = \frac{P a_{ij}}{R^2 T^2}$

Parâmetro: $\psi_i = \frac{2 \sum_j y_j (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij})}{a}$

3.3.2 Método de Hayden-O'Connell

A equação de estado do virial é baseada nos fundamentos da mecânica estatística, descrevendo de forma rigorosa o estado PVT dos fluidos (COSTA, 2021). A equação de estado do virial da expansão na pressão, truncada no segundo termo, é dada pela Equação 3.24:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (3.24)$$

Onde B é o segundo coeficiente do virial.

Um dos métodos que determina o segundo coeficiente do virial é descrito por Hayden e O'Connell (1975). Tal método leva em consideração as interações entre as espécies químicas através da força de van de Waals, ligações de hidrogênio e dimerização das moléculas. O desenvolvimento requer informações como raio de giração, momento de dipolo, constantes de equilíbrio de dimerização, etc. A correlação é expressa na Equação 3.25 por duas contribuições:

$$B = B^F + B^D \quad (3.25)$$

Onde B^F é a contribuição das forças volumétricas, e B^D é a contribuição das forças químicas (ligação de hidrogênio e dimerização). O procedimento de cálculo desses termos está detalhadamente descrito por Costa (2021).

Considerando uma mistura multicomponente, o segundo coeficiente do virial é expresso pela regra de mistura da Equação 3.26:

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (3.26)$$

Onde B_{ii} e B_{jj} expressam o segundo coeficiente do virial das espécies puras e $B_{ij}=B_{ji}$ é o segundo coeficiente do virial da interação entre as moléculas i e j (coeficientes cruzados).

Após a determinação do segundo coeficiente do virial, a fugacidade do componente i na mistura pode ser calculada mediante a equação do virial da expansão da pressão:

$$\ln \hat{\phi}_i = \left[\left(2 \sum_j y_j B_{ij} \right) - B \right] \left(\frac{P}{RT} \right) \quad (3.27)$$

3.3.3 Energia livre de Gibbs em excesso

De acordo com Koretsky (2007), a energia livre de Gibbs em excesso é a base fundamental para a determinação dos coeficientes de atividades a partir de uma expressão quantitativa. A estimativa dessa grandeza em excesso é baseada em formulações empíricas ou em teorias que descrevem o comportamento do líquido. A Equação 3.28 expressa a relação entre a energia livre de Gibbs e o logaritmo do coeficiente de atividade:

$$\left[\frac{\partial (n\bar{G}^E/RT)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} = \ln \gamma_i \quad (3.28)$$

A literatura descreve diversas propostas para a estimativa da energia livre de Gibbs em função da composição, como por exemplo os modelos de: Margules, Van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC, etc. A escolha do modelo mais conveniente para uma determinada mistura é um problema complexo e deve ser levado em consideração a natureza e estrutura química dos componentes da solução, o tipo de aplicação e a informação experimental disponível (COSTA, 2019).

3.3.3.1 Modelo NRTL

O modelo NRTL (*Non Random Two Liquids*) foi publicado por Renon e Prausnitz (1968) os quais reportam o modelo baseado na teoria de dois fluidos associado com o conceito de composição local apresentado por Wilson (1964). Nesse modelo, é introduzido um parâmetro na expressão da composição de Wilson para levar em consideração a não-aleatoriedade da solução (COSTA, 2019). Para uma mistura binária, o modelo NRTL expressa o coeficiente de atividade através das Equações 3.29 e 3.30:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right) \right] \quad (3.29)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right) \right] \quad (3.30)$$

Sendo $\tau_{12} = A_{12}/(RT)$, $G_{12} = \exp(-\alpha\tau_{12})$, $\tau_{21} = A_{21}/(RT)$ e $G_{21} = \exp(-\alpha\tau_{21})$.

Onde A_{12} e A_{21} são os parâmetros de interação entre os componentes, e α é um parâmetro entrópico que relaciona a não-aleatoriedade da mistura.

Uma das vantagens do modelo é descrever sistemas que apresentam grandes desvios da idealidade. Além disso, ao contrário da equação original de Wilson, o modelo NRTL pode ser usada para cálculos de equilíbrio líquido-líquido (KORETSKY, 2007).

3.3.3.2 Modelo UNIQUAC

Os pesquisadores Abrams e Prausnitz (1975) combinaram a teoria quase química de Guggenheim com o conceito de composição local para desenvolver a expressão do modelo UNIQUAC (*Universal Quase-Chemical*), fornecendo a estimativa para a energia livre de Gibbs em excesso. O modelo leva em consideração duas contribuições: as diferenças geométricas e energéticas das espécies químicas (WALAS, 1985).

A primeira contribuição é a combinatorial (entrópica ou configuracional) que relaciona a não idealidade da fase líquida devido às diferenças nos tamanhos e nas formas das moléculas e requer somente dados dos componentes puros. A segunda contribuição é a residual (energética) que leva em conta a não idealidade da fase líquida devido às interações intermoleculares (TASSIOS, 1993; COSTA, 2019). O modelo UNIQUAC descreve o logaritmo do coeficiente de atividade através da Equação 3.31.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (3.31)$$

O termo $\ln \gamma^C$ é o coeficiente de atividade combinatorial da espécie i dado pela Equação 3.32:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + \frac{Z}{2} q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\phi_i} \right) + L_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j L_j \quad (3.32)$$

Onde a fração de volume (ϕ_i), fração de área (θ_i) e o parâmetro auxiliar (L_j) são:

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (3.33)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (3.34)$$

$$L_j = \frac{Z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (3.35)$$

As constantes r e q são, respectivamente, os parâmetros relativos de volume e de área molecular. Z é o número de coordenação, que representa a quantidade de moléculas vizinha a ser considerada, sendo $Z = 10$.

Já o termo $\ln \gamma_i^R$ refere-se ao coeficiente de atividade residual da espécie i , dado pela Equação 3.36:

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1} \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1} \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1} \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (3.36)$$

Onde τ_{ji} é o parâmetro de interação binário: $\tau_{ji} = \exp(-a_{ji}/T)$.

Analogamente ao modelo NRTL, o método UNIQUAC pode ser utilizado para descrever diversas misturas polares e apolares, incluindo sistema de miscibilidade parcial, tendo campo de aplicação tanto no equilíbrio líquido-vapor como no equilíbrio líquido-líquido.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAL UTILIZADO

O trabalho foi realizado utilizando o simulador de processos COCO/ChemSep, versão 3.4, desenvolvido pela empresa Amsterchem com padrões abertos CAPE-OPEN. O *software* permitiu projetar e analisar o processo de destilação utilizando diversos equipamentos disponíveis, simulando o fenômeno real a partir da robusta modelagem matemática interna do programa. Os dados das simulações foram transferidos para o *software* Origin, onde foram geradas as representações gráficas. A execução das simulações foi realizada através de um notebook Dell Core i3-6006U, 4GB e 1TB.

4.2 PROCEDIMENTOS DA SIMULAÇÃO

Para montar o fluxograma no simulador, foi utilizado o pacote COUSCOUS que contém a operação de separação a qual foi executada no ChemSep com a opção de destilação simples. Foram especificadas a composição da base e a razão de refluxo de ambas as colunas. As simulações foram realizadas no estado estacionário, sendo a pressão considerada constante em cada estágio das colunas de destilação e fixou-se 100% de eficiência em cada estágio (padrão do simulador). O Apêndice A apresenta mais detalhes da construção do fluxograma.

Inicialmente a simulação do sistema clorofórmio-metanol foi realizada conforme a Figura 4.1. A vazão de alimentação, número de estágios, estágios de alimentação, razões de refluxo, etc, foram baseados no artigo de Hosgor et al. (2014) e estão dispostos na Figura 4.1. Por conveniência, esses valores estão também disponíveis na Tabela 5.1 da seção de resultados. A escolha da mistura clorofórmio-metanol é justificada pela importância industrial, pois essa mistura é um composto orgânico residual das indústrias farmacêuticas e de biotecnologia, onde após purificadas servem como solventes.

A simulação da destilação com oscilação da pressão incluiu uma coluna de baixa e uma de alta pressão. Inicialmente a corrente foi alimentada na coluna de baixa pressão, sendo uma mistura equimolar de clorofórmio e metanol com vazão de 100 kmol/h. As especificações das composições molares do fundo das colunas de baixa e alta pressão foram de 0,5% e 99,5%, respectivamente, para a espécie clorofórmio.

O destilado da primeira coluna tem composição de clorofórmio inferior ao ponto de azeotropia, que em seguida é alimentado na segunda coluna. Por sua vez, o destilado da segunda

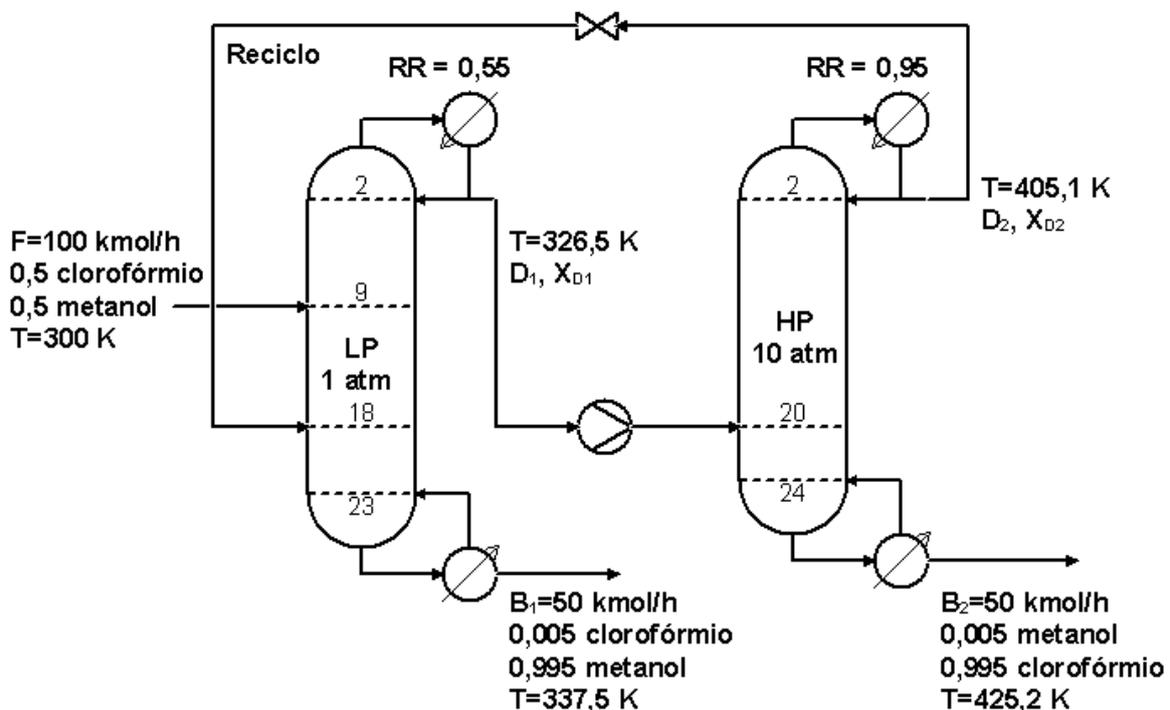
coluna possui composição de clorofórmio superior ao ponto de azeotropia à 10 atm. Este fluxo é reciclado de volta para a coluna de baixa pressão.

Com respeito aos modelos termodinâmicos, primeiramente foi usado a formulação ϕ - ϕ baseada na equação de estado de Peng-Robinson (descrevendo as fases líquida e vapor utilizando o coeficiente de fugacidade), visto que uma das colunas opera com pressão mais alta. O parâmetro de interação binário, essencial para modelagens com equações de estado, foi de 0,061. Esse valor é descrito por Chen, Chen e Tang (1994) obtido a partir de regressão não linear, baseado na regra de mistura de van der Waals.

A fim de comparação, foi usado a lei de Raoult modificada que, por meio do coeficiente de atividade, corrige a fase líquida considerando a fase vapor ideal. A correção da fase líquida se deu através do modelo NRTL. Em seguida, utilizou-se a formulação γ - ϕ que, diferentemente da lei de Raoult modificada, considera a não-idealidade da fase vapor. Assim, para a descrição da fase vapor foram testadas as equações de Peng-Robinson e de Hayden-O'Connell. Os dados termodinâmicos das espécies puras, os parâmetros do modelo NRTL e as equações necessárias foram calculados diretamente pelo simulador COCO a partir do banco de dados ou por estimativa.

Finalizadas as simulações envolvendo as diferentes modelagens termodinâmicas, foram levantados os resultados referentes as cargas térmicas envolvidas, diâmetro das colunas e custo (TAC).

Figura 4.1 – Fluxograma inicial da destilação com oscilação de pressão para a mistura binária clorofórmio e metanol.



Outra modificação é a respeito do modelo termodinâmico que descreve a fase líquida, no caso da mistura acetona-clorofórmio. Luyben (2013a) usa o modelo UNIQUAC, mas nesse trabalho foi utilizado o modelo NRTL, pois a simulação convergiu precisamente. A simulação não convergiu usando o modelo UNIQUAC do pacote TEA.

Para os casos de azeótropos de mínimo, foram especificadas as razões de refluxo (topo) e composições molares (base), de acordo com os valores dos artigos. Para o caso do azeótropo de máximo, o valor da razão de refluxo usado foi o que atendeu as especificações de pureza do topo (diferendo um pouco do valor do artigo), já a especificação da base também foi a composição molar. As tabelas das seções 5.3.1 e 5.3.1.1 trazem os valores detalhados.

4.3 MODELAGEM MATEMÁTICA DO BALANÇO DE MASSA

4.3.1 Azeótropo de mínimo de ebulição

O balanço de massa do sistema é considerado muito importante para entender o funcionamento do processo. As vazões do reciclo (D_2) e conseqüentemente a corrente de destilado D_1 são influenciadas e bastante sensíveis às composições do topo (destilado) (ABU-EISHAH e LUYBEN, 1985). Considerando a Figura 4.1, o balanço de massa é realizado conforme as Equações 4.1 a 4.6.

Coluna 1:

$$F + D_2 = D_1 + B_1 \quad (4.1)$$

$$FZ_F + D_2X_{D2} = D_1X_{D1} + B_1X_{B1} \quad (4.2)$$

Coluna 2:

$$D_1 = D_2 + B_2 \quad (4.3)$$

$$D_1X_{D1} = D_2X_{D2} + B_2X_{B2} \quad (4.4)$$

Balanço de massa global no sistema:

$$F = B_1 + B_2 \quad (4.5)$$

$$FZ_F = B_1X_{B1} + B_2X_{B2} \quad (4.6)$$

Combinando as Equações 4.5 e 4.6:

$$B_1 = F \frac{X_{B2} - Z_F}{X_{B2} - X_{B1}} \quad (4.7)$$

Combinando as Equações 4.3 e 4.4:

$$D_2 = D_1 \frac{X_{D1} - X_{B2}}{X_{D2} - X_{B2}} \quad (4.8)$$

Substituindo as Equações 4.7 e 4.8 na Equação 4.2:

$$D_1 = F \frac{(Z_F - X_{B1})(X_{D2} - X_{B2})}{(X_{B2} - X_{B1})(X_{D2} - X_{D1})} \quad (4.9)$$

Considerando os produtos aproximadamente puros, $X_{B1}=0$ e $X_{B2}=1$, resulta-se nas Equações 4.10 e 4.11:

$$D_1 = FZ_F \frac{1 - X_{D2}}{X_{D1} - X_{D2}} \quad (4.10)$$

$$D_2 = FZ_F \frac{1 - X_{D1}}{X_{D1} - X_{D2}} \quad (4.11)$$

Pela Equação 4.11, observa-se que à medida que X_{D1} se aproxima de X_{D2} , as taxas de fluxo do reciclo entre as colunas tornam-se muito grandes. Isso corresponde a elevados consumos de energia em ambas as colunas. Como X_{D1} e X_{D2} são próximos das composições azeotrópicas, as pressões devem ser ajustadas para maximizar essa diferença. Portanto, a pressão na coluna LP deve ser minimizada e a pressão na coluna HP deve ser maximizada, consequentemente reduzindo o efeito do reciclo.

4.3.2 Azeótropo de máximo de ebulição

Para o sistema que apresenta azeótropo de máximo de ebulição o raciocínio é semelhante. Porém, as taxas do reciclo não são mais os destilados e sim os produtos das bases das colunas (B_1 e B_2). Analogamente à seção passada, considerando a Figura 4.2, o balanço de massa é feito de acordo com as Equações 4.12 a 4.17.

Coluna 1:

$$F + B_2 = B_1 + D_1 \quad (4.12)$$

$$FZ_F + B_2X_{B2} = B_1X_{B1} + D_1X_{D1} \quad (4.13)$$

Coluna 2:

$$B_1 = D_2 + B_2 \quad (4.14)$$

$$B_1X_{B1} = D_2X_{D2} + B_2X_{B2} \quad (4.15)$$

Balço de massa global no sistema:

$$F = D_1 + D_2 \quad (4.16)$$

$$FZ_F = D_1X_{D1} + D_2X_{D2} \quad (4.17)$$

Combinando as Equações 4.16 e 4.17:

$$D_1 = F \frac{X_{D2} - Z_F}{X_{D2} - X_{D1}} \quad (4.18)$$

Combinando as Equações 4.14 e 4.15:

$$B_2 = B_1 \frac{X_{B1} - X_{D2}}{X_{B2} - X_{D2}} \quad (4.19)$$

Substituindo as Equações 4.18 e 4.19 na Equação 4.13:

$$B_1 = F \frac{(Z_F - X_{D1})(X_{B2} - X_{D2})}{(X_{D2} - X_{D1})(X_{B2} - X_{B1})} \quad (4.20)$$

Considerando os produtos aproximadamente puros, $X_{D1}=0$ e $X_{D2}=1$, resulta-se nas Equações 4.21 e 4.22:

$$B_1 = FZ_F \frac{1 - X_{B2}}{X_{B1} - X_{B2}} \quad (4.21)$$

$$B_2 = FZ_F \frac{1 - X_{B1}}{X_{B1} - X_{B2}} \quad (4.22)$$

A Equação 4.22 é interpretada da mesma forma que a Equação 4.11. A diferença é que as composições (X_{B1} e X_{B2}) da base das colunas que sensibilizam a vazão de reciclo.

4.4 ANÁLISES PARAMÉTRICAS

Após avaliar a modelagem termodinâmica e o balanço de massa, essa seção retoma o foco ao estudo baseado no trabalho de Hosgor et al. (2014) da mistura clorofórmio-metanol. O artigo otimizou cinco variáveis: o número total de estágios (NT_1), locais de estágio de reciclagem (NR) e alimentação da coluna LP (NF_1), número total de estágio (NT_2) e localização do estágio de alimentação da coluna HP (NF_2).

Visando explorar outras variáveis que otimizam o processo, o presente trabalho analisou, através de análises paramétricas, a influência dos parâmetros:

1. Pressão das colunas LP e HP;
2. Temperatura de alimentação de LP e
3. Composição da alimentação

Tais análises foram realizadas alterando o valor da variável estudada, mantendo os demais termos constantes.

4.5 FERRAMENTAS DA SIMULAÇÃO

4.5.1 Coluna de destilação

O ChemSep utiliza o conceito de estágio de equilíbrio para resolver os processos de separação multicomponente como destilação, extração e absorção, baseado em uma metodologia rigorosa do equilíbrio líquido-vapor. Após as especificações feitas pelo usuário, as equações MESH (apresentada na Seção 3.2.3) para os estágios internos das colunas associadas com as equações para o refeedor e o condensador (se forem necessários) são resolvidas juntamente com quaisquer equações de especificação para produzir, para cada estágio, as frações molares de vapor e líquida; a temperatura do estágio e as taxas de fluxo de vapor e líquido, assim como a constante de equilíbrio do modelo termodinâmico escolhido (KOOIJMAN e TAYLOR, 2000).

Para solucionar o sistema de equações algébricas não lineares, resultante das equações MESH, o ChemSep internamente utiliza o método numérico de Newton. O método de Newton é um dos métodos mais versáteis e robustos para resolver sistemas de equações não lineares. Para detalhes do procedimento dos cálculos sugere-se a consulta de Gilat e Subramanian (2009).

4.5.2 Válvulas e bombas

Como o processo PSD acontece com aumento e redução da pressão, a bomba e válvula se faz necessário para realizar a destilação. Esses acessórios pertencem ao pacote COUSCOUS, que é uma coleção de operações unitárias internas ao simulador COCO usado no ambiente de fluxograma COFE.

Uma válvula é uma operação unitária que conduz uma queda de pressão e, no simulador, deve conter uma entrada e uma saída. O usuário pode especificar a queda de pressão no acessório ou a pressão de saída da corrente.

Bombas são comumente usadas para a transferência de líquido. A operação da unidade de bomba tem uma entrada e uma saída. A pressão de saída absoluta ou o aumento de pressão da corrente deve ser especificado pelo usuário. A temperatura de saída é calculada a partir de um balanço de energia. A eficiência da bomba especificada foi de 0,75 (padrão do simulador).

É importante mencionar que, mesmo na ausência da válvula e da bomba, o processo converge, pois as pressões das colunas de destilação são especificadas. Logicamente, na prática a utilização desses acessórios é imprescindível.

4.6 CUSTOS DAS COLUNAS DE DESTILAÇÃO

O custo atrelado à operação de destilação geralmente é calculado baseado no custo anual total (TAC). É um dos índices mais utilizados para medir a economia, sendo o objetivo dos projetistas e engenheiros diminuir ao máximo seu valor (BATTISTI et al., 2019). Matematicamente o TAC é definido pelas Equações 4.23, 4.24 e 4.25:

$$\text{TAC (\$/ano)} = \frac{\text{Custo de capital anual}}{\text{payback}} + \text{Custo operacional anual} \quad (4.23)$$

$$\text{Custo de capital anual} = C1 + C2 + C3 \quad (4.24)$$

$$\text{Custo operacional anual} = C4 + C5 \quad (4.25)$$

Em que C1 é o custo do vaso da coluna, C2 o custo dos pratos, C3 o custo dos trocadores, C4 o custo anual de vapor, e C5 o custo anual da água de resfriamento. O payback é o tempo estimado de retorno do investimento, que nesse trabalho foi considerado igual a 3,125 anos.

O ChemSep segue a avaliação econômica baseada em Douglas (1988). Nesse trabalho, para avaliar os custos, foi escolhido usar os valores padrão do ChemSep. Os detalhes financeiros são descritos nas Equações 4.26 a 4.31:

Custo do vaso da coluna (\$):

$$C_1 = 937,636 \frac{M\&S}{280} D^{1,066} H^{0,802} (2,18 + 3,67F_p) \quad (4.26)$$

$$H = 0,61 \cdot (N_t - 2) \cdot 1,2 \quad (4.27)$$

Onde: M&S: índice de Marshall & Swift = 1600; H = altura da coluna (m); N_t = número de pratos; D = diâmetro da coluna (m); F_p = 1,00 (LP); F_p = 1,15 (HP).

Custo dos pratos (\$):

$$C_2 = 97,243 \frac{M\&S}{280} D^{1,55} H^{0,802} 2,7H \quad (4.28)$$

Custo dos trocadores de calor (\$):

$$C_3 = \frac{M\&S}{280} 474,668 A^{0,65} (2,29 + F_c) \quad (4.29)$$

F_c = (F_d+F_p)3,75, onde: F_d=1,35 (reboiler ketler) e F_d=0,8 (trocador de calor casco e tubo) F_p=0 (LP) e F_p=0,52 (HP)

Custo anual de vapor (\$/ano):

$$C_4 = \frac{C_s}{453,515} \frac{Q_R}{\lambda_v} 8060 * 3600 \quad (4.30)$$

Onde Q_R é o calor do reboiler (kW); λ_v é o calor latente de vaporização (kJ/kg); C_s (\$/kg) é o preço do vapor, sendo 11,5 \$/GJ para vapor de baixa pressão e 12 \$/ GJ para vapor de média pressão.

Custo da água de resfriamento (\$/ano):

$$C_5 = C_w \left(\frac{Q_c}{\Delta T_w C_p 1000} \right) 8000 * 3600 \quad (4.31)$$

Onde C_w é o preço da água de resfriamento (0,03\$/1000 gal), ΔT_w é o diferencial de temperatura e C_p é o calor específico da água (4,183 kJ / kg.K).

Apesar de se basear nos estudos de Douglas (1988), o ChemSep possui uma avaliação econômica relativamente antiga, porém para comparação dos custos de determinadas plantas é um método viável. Além disso, as variáveis que calculam o TAC modificam-se ao longo do tempo. As informações da coluna quanto ao diâmetro, altura, cargas térmicas dos condensadores e refeedores são as variáveis mais importantes (determinadas a partir de métodos rigorosos) e, conseqüentemente, dão origem ao cálculo do TAC. Os custos referentes a bombas, válvulas e outros equipamentos foram desconsiderados, pois são bem inferiores em comparação aos

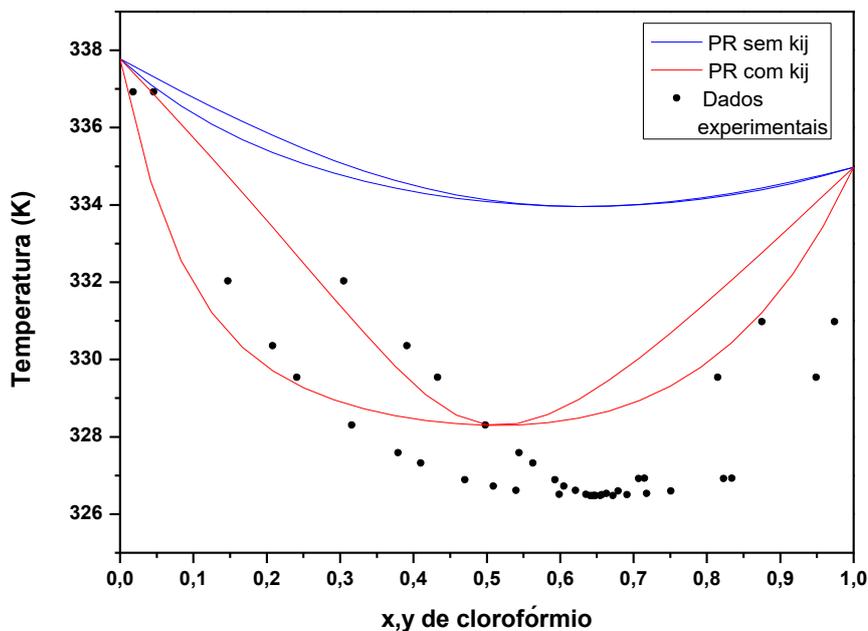
valores dos custos das colunas. Após a simulação, o ChemSep fornece ao usuário o valor do TAC.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 MODELAGEM TERMODINÂMICA

Inicialmente, o sistema clorofórmio-metanol foi testado utilizando a equação de estado de Peng-Robinson (formulação ϕ - ϕ), sem a determinação do parâmetro de iteração binária e depois com o k_{ij} com valor igual a aproximadamente 0,061. Esse parâmetro foi implementado no simulador COCO e, a partir disso, foram obtidos os gráficos do equilíbrio líquido-vapor. Tais gráficos estão apresentados na Figura 5.1 sendo confrontados com os dados experimentais de Hiak, Kurihara e Kojima (1994) (Anexo A).

Figura 5.1 – Curvas Txy do sistema clorofórmio-metanol usando a equação de Peng Robinson comparadas com os dados experimentais a 1 atm.

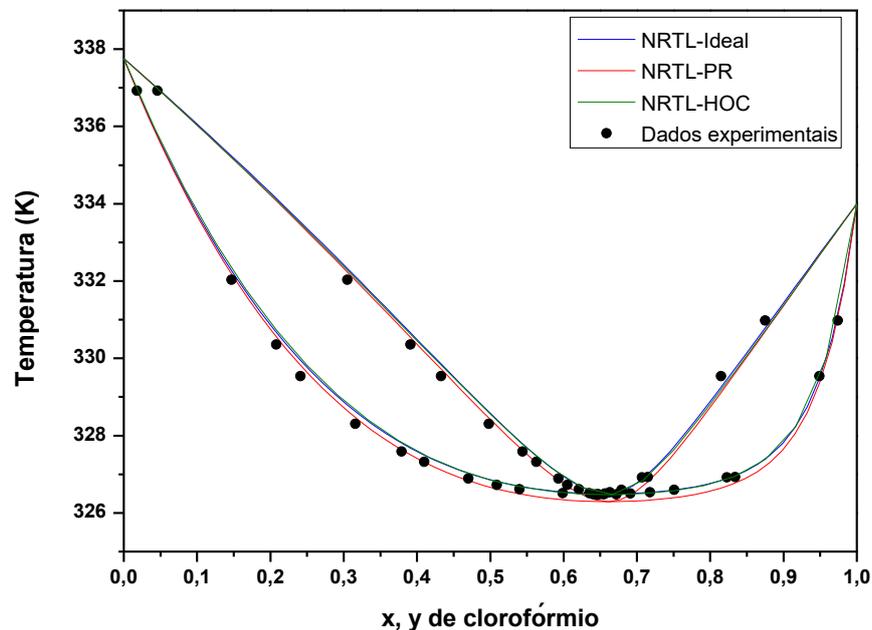


Analisando a Figura 5.1 é visto que a equação de Peng-Robinson não consegue descrever fielmente o sistema estudado, mesmo após a inserção do k_{ij} . A imprecisão desse resultado está intimamente ligada com as regras de misturas da equação de Peng-Robinson, pois o simulador COCO realiza os cálculos utilizando as regras empíricas de van der Waals. Essas regras têm uma certa limitação em seu campo de aplicação devido a simplicidade do modelo. A modelagem baseada em EoS tem a vantagem de considerar a pressão como dependência funcional, sendo importante no estudo a altas pressões como o caso da destilação com alternância de pressão. Essa importância é evidenciada pela escassez de dados experimentais a pressões mais altas. Porém, com a imprecisão apresentada na Figura 5.1, deve-

se utilizar a modelagem dos coeficientes de atividade pois mostram boa precisão em pressões baixas e moderadas.

O modelo NRTL foi usado para descrever a fase líquida e para fase vapor foram usados o modelo de gás ideal e as equações de Peng Robinson (PR), e Hayden-O'Connell (HOC). O resultado está explícito na Figura 5.2. Observa-se que os métodos são representativos e estão de acordo entre si e com os dados experimentais a 1 atm. O ponto de azeotropia é aproximadamente igual a 66,1%.

Figura 5.2 - Curvas Txy do sistema clorofórmio-metanol usando o modelo NRTL (fase líquida) variando o modelo da fase vapor (ideal, Peng-Robinson e Hayden-O'Connell) comparadas com os dados experimentais a 1 atm.



O equilíbrio de fases para a pressão de 10 atm, usando os mesmos métodos está apresentado na Figura 5.3. Observa-se na Figura 5.3 um perfil semelhante nas curvas com diferenças relacionadas especialmente ao ponto azeotrópico. Para o modelo NRTL-ideal esse ponto é de 43,45%, já o modelo NRTL-PR igual a 46,76% (diferença $\Delta=3,31\%$) e NRTL-HOC igual a 45,62% ($\Delta=2,17\%$). Essa diferença do ponto de azeotropia pode afetar projetos de destilação e será discutida mais adiante. A Figura 5.4 ilustra essa diferença vista no equilíbrio de fases. O deslocamento observado é devido à pressão de 10 atm, justificado pela não idealidade da fase vapor.

Figura 5.3 - Curvas Txy do sistema clorofórmio-metanol usando o modelo NRTL (fase líquida) variando o modelo da fase vapor (ideal, Peng-Robinson e Hayden-O'Connell) a 10 atm.

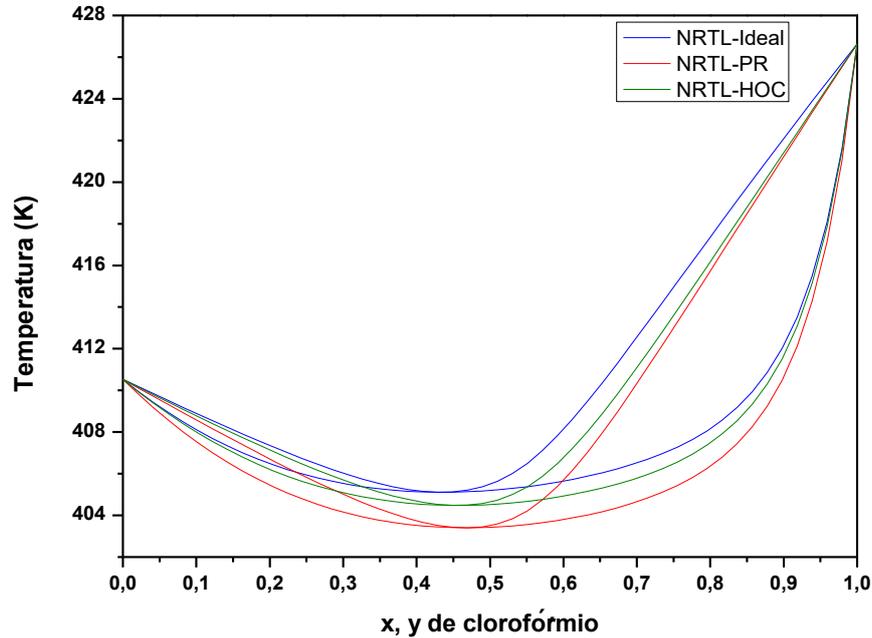
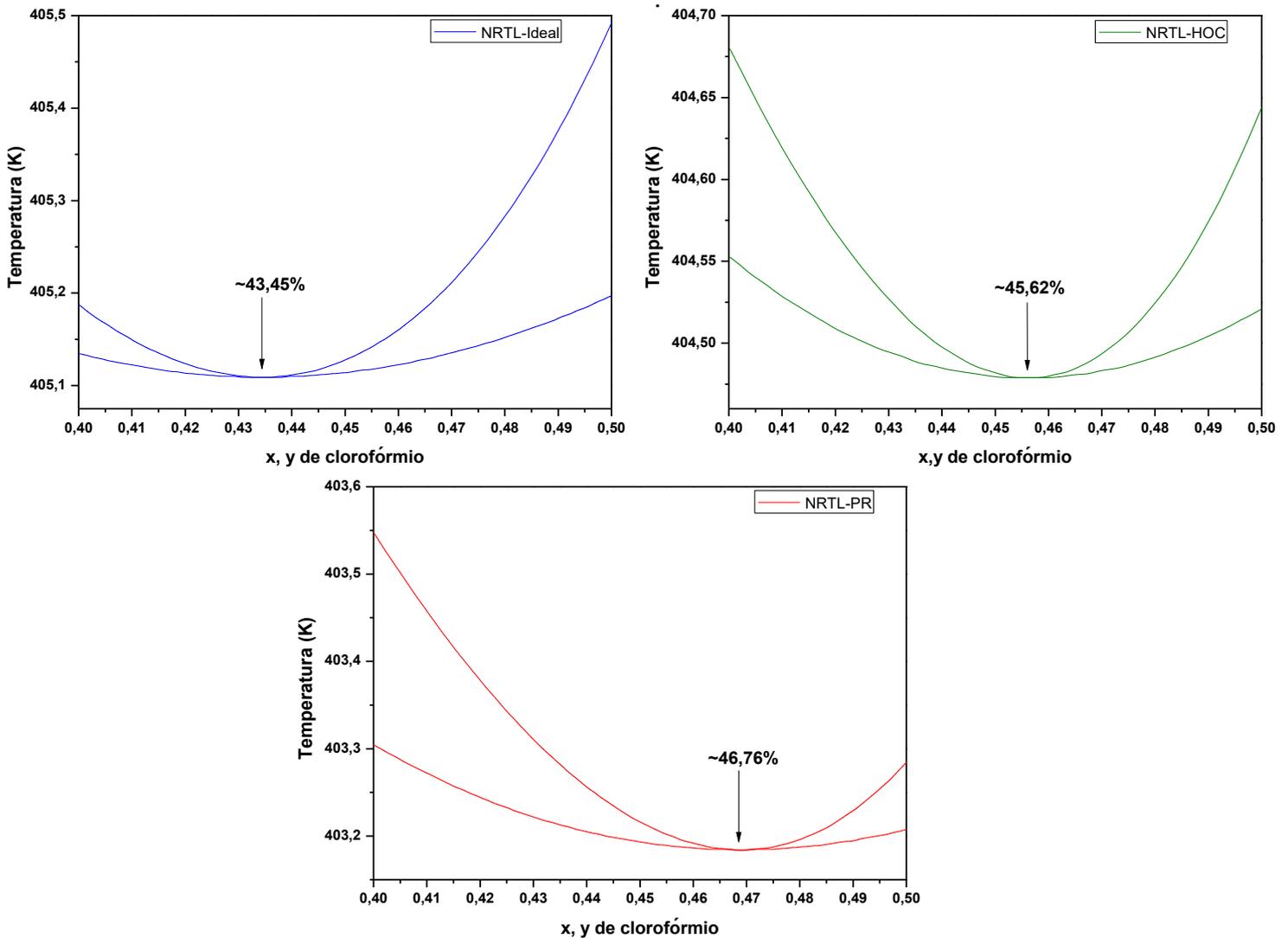


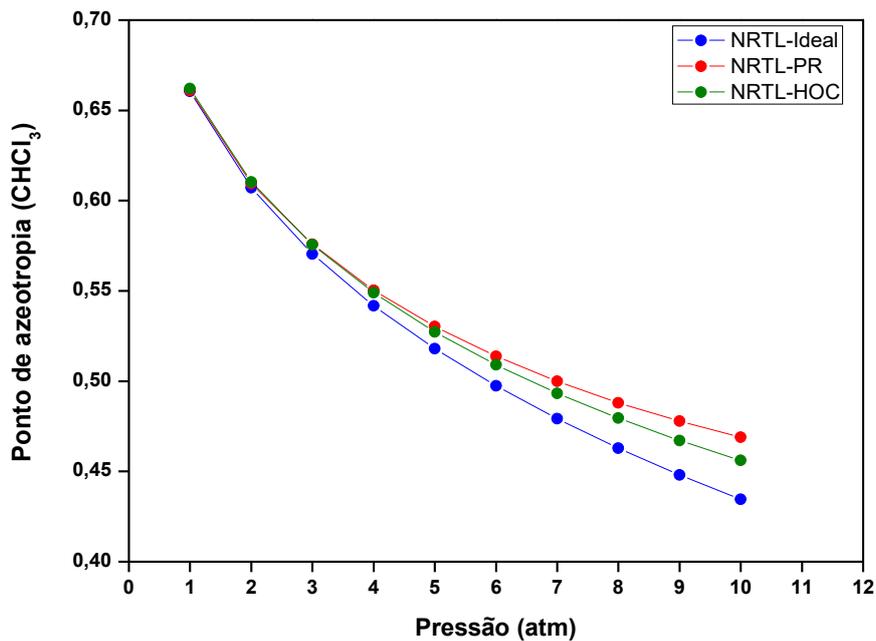
Figura 5.4 – Diferenças dos pontos de azeotropia modificando o método da fase vapor.



Os dados experimentais, a 10 atm, para o sistema estudado não é facilmente encontrado na literatura, por isso é importante escolher um modelo que faça a previsão teórica adequada. O gráfico de equilíbrio das frações líquida e vapor revela a mesma discussão sobre o ponto de azeotropia e alternativamente pode ser consultado no Apêndice B.

Para comprovar a viabilidade do processo, o gráfico apresentado na Figura 5.5 retrata a sensibilidade do ponto azeotrópico da mistura clorofórmio-metanol com relação a mudanças na pressão. Felizmente, os resultados são satisfatórios e mostram relevantes efeitos. De um modo geral, a fração molar azeotrópica de clorofórmio é reduzida com o aumento da pressão. Por apresentar essa sensibilidade, o processo PSD é possível e recomendado, ou seja, o aumento da pressão desloca o ponto de azeotropia da mistura favorecendo a separação dos componentes. Também é interessante observar que o aumento da pressão faz com que a diferença do ponto azeotrópico entre a modelagem ideal em relação as equações de Peng-Robinson e Hayden-O'Connell cresça, reafirmando a necessidade de considerar a não idealidade da fase vapor.

Figura 5.5 – Efeito da pressão na composição azeotrópica da mistura clorofórmio-metanol.



5.2 SIMULAÇÃO INICIAL

Baseado no trabalho de Hosgor et al. (2014) a primeira simulação da planta foi realizada e a reprodução mostrou-se coerente, exibindo pequenos desvios, esses explicados pelo uso de diferentes simuladores. Como cada simulador estima suas aproximações numéricas, o erro torna-se natural e, conseqüentemente, gera alguns desvios. Alguns desses desvios refere-se ao ponto de azeotropia calculado. A Tabela 5.1 expõe os principais resultados da simulação.

Tabela 5.1 – Especificações, simulação e comparação das condições no estado estacionário do processo.

Informações das colunas	Presente trabalho	Hosgor et al. (2014)
Coluna de baixa pressão (1 atm)		
Fluxo de alimentação (kmol/h)	100	100
Composição de alimentação*	0,5	0,5
Fluxo do reciclo (kmol/h)	79,01	80,20
Composição do topo (X_{D1})*	0,6566	0,6400
Composição da base (X_{B1})*	0,005	0,005
Fluxo da base (kmol/h)	50	50
Fluxo do destilado (kmol/h)	129,01	134,50
Número total de pratos	24	24
Prato de alimentação	9	9
Prato de alimentação do reciclo	18	18
Calor do refeedor (MW)	1,6227	1,69
Razão de refluxo	0,55	0,55
Coluna de alta pressão (10 atm)		
Fluxo de alimentação (kmol/h)	129,01	134,5
Composição de alimentação*	0,6566	0,6400
Composição do topo (X_{D2})*	0,4425	0,4300
Composição da base (X_{B2})*	0,995	0,995
Fluxo da base (kmol/h)	50	50
Fluxo do destilado (kmol/h)	79,01	80,20
Número total de pratos	25	25
Prato de alimentação	20	20
Calor do refeedor (MW)	1,5672	1,66
Razão de refluxo	0,95	0,95

*referente a espécie clorofórmio

5.3 IMPACTO DA MODELAGEM TERMODINÂMICA

A Tabela 5.1 apresentou os resultados através do método NRTL (fase líquida) e gás ideal (fase vapor). A Tabela 5.2 apresenta a comparação dos resultados utilizando as modelagens NRTL-PR e NRTL-HOC. É observado que, usando as mesmas especificações, houve uma modificação na vazão de reciclo da coluna de alta pressão (que naturalmente altera a outra coluna), devido a mudança no ponto de azeotropia (ver Figura 5.4) que acaba alterando a composição do topo (X_{D2}). Como o ponto de azeotropia é deslocado, a mesma razão de refluxo não alcança (purifica) a mesma composição de destilado.

Tabela 5.2 – Comparação e efeito dos métodos usados na simulação.

Informações das colunas	NRTL-Ideal	NRTL-PR	NRTL-HOC
Coluna de baixa pressão (1 atm)			
Fluxo de alimentação (kmol/h)	100	100	100
Composição de alimentação*	0,5	0,5	0,5
Fluxo do reciclo (kmol/h)	79,01	92,08	87,89
composição do topo de (X_{D1})*	0,6566	0,6570	0,6575
Composição da base (X_{B1})*	0,005	0,005	0,005
Fluxo da base (kmol/h)	50	50	50
Fluxo do destilado (kmol/h)	129,01	142,08	137,90
Número total de pratos	24	24	24
Prato de alimentação	9	9	9
Prato de alimentação do reciclo	18	18	18
Calor do refeedor (MW)	1,6227	1,7572	1,6980
Razão de refluxo	0,55	0,55	0,55
Diâmetro (m)	1,03	1,08	1,06
Coluna de alta pressão (10 atm)			
Fluxo de alimentação (kmol/h)	129,01	142,08	137,90
Composição de alimentação*	0,6566	0,6570	0,6575
composição do topo de (X_{D2})*	0,4425	0,4735	0,4655
Composição da base (X_{B2})*	0,995	0,995	0,995
Fluxo da base (kmol/h)	50	50	50
Fluxo do destilado (kmol/h)	79,01	92,08	87,89
Número total de pratos	25	25	25
Prato de alimentação	20	20	20
Calor do refeedor (MW)	1,5672	1,7181	1,6403
Razão de refluxo	0,95	0,95	0,95
Diâmetro (m)	0,97	1,04	1,03
Calor total dos refeedores (MW)	3,1899	3,4753	3,3383
TAC (k\$/ano)	770	831	802

*referente a espécie clorofórmio

A modificação da vazão tem origem na sensibilidade da modelagem matemática do balanço de massa do processo (ver Seção 4.3.1). As equações resultantes do balanço de massa considerando a natureza azeotrópica do sistema (máximo ou mínimo de ebulição) são importantíssimas para compreender as diferenças vistas nos processos.

É visto no denominador da Equação 4.11 que quanto mais distantes estão as composições do destilado, menor será a vazão de reciclo e, conseqüentemente, menor a carga térmica do processo (se a razão de refluxo é mantida constante). Ainda sobre a Tabela 5.2, houve um acréscimo nos diâmetros das colunas, nos calores dos refeedores e TAC, causado pelo aumento da vazão de reciclo. A Tabela 5.3 exhibe o aumento em porcentagens dessas variáveis operacionais.

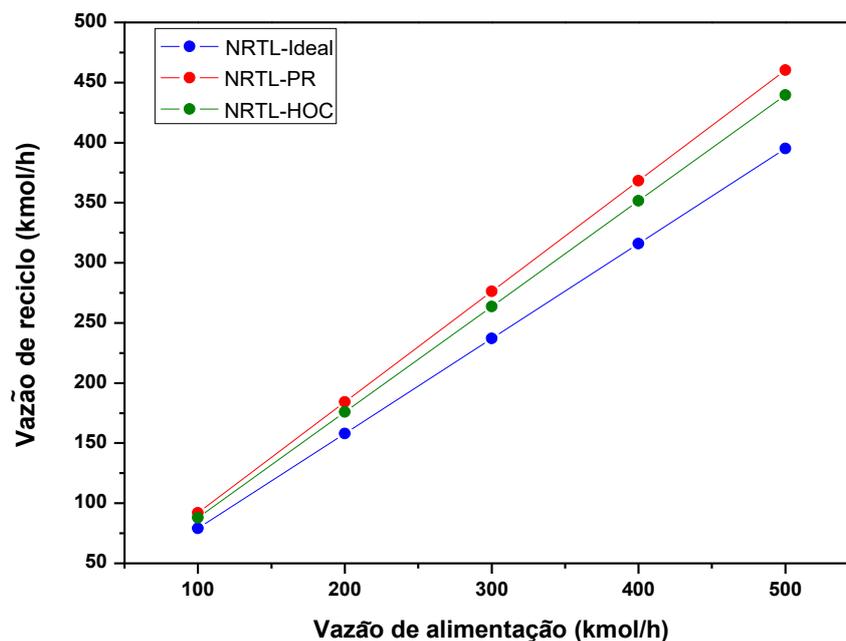
Tabela 5.3 – Diferenças observadas nas principais variáveis do processo de destilação da mistura clorofórmio-metanol.

Informações das colunas	NRTL-Ideal	NRTL-PR	NRTL-HOC	Aumento (%) PR	Aumento (%) HOC
LP (1 atm)					
D ₁ (kmol/h)	129,01	142,08	137,90	10,13	6,89
Diâmetro (m)	1,03	1,08	1,06	4,85	2,91
Q - refeedor (MW)	1,6227	1,7572	1,6980	8,29	4,64
HP (10 atm)					
D ₂ (kmol/h)	79,01	92,08	87,89	16,54	11,24
Diâmetro (m)	0,97	1,04	1,03	7,22	6,19
Q - refeedor (MW)	1,5672	1,7181	1,6403	9,63	4,66
Q _T - refeedor (MW)	3,1899	3,4753	3,3383	8,95	4,65
TAC (k\$/ano)	770	831	802	7,92	4,16

Com a discussão apresentada nessa seção, conclui-se que é muito importante considerar a não idealidade da fase vapor na modelagem da coluna de 10 atm, já que houve aumento (comparando os modelos) na vazão de reciclo e demais parâmetros. Para a coluna de 1 atm ambos os métodos são confiáveis. Dessa forma, para minimizar os erros de projeto, é preferível a escolha do método NRTL-HOC para as simulações das próximas seções, diferindo do trabalho de Hosgor et al. (2014) que usaram a modelagem NRTL-Ideal. A escolha é justificada tendo em vista que o modelo HOC descreve com boa precisão as misturas polares.

A vazão de reciclo, como mostra a Equação 4.11, aumenta linearmente com a vazão de alimentação. O presente trabalho usa 100 kmol/h, já Luyben (2008) e Fulgueras et al. (2016), por exemplo, reportam vazões de alimentação iguais a 540 kmol/h e 340 kmol/h, respectivamente. A Figura 5.6 representa a influência que a vazão de alimentação tem sobre a vazão de reciclo, fixando as condições apresentadas na Tabela 5.1. Desse modo, é observado que as diferenças entre o modelo ideal e não ideal crescem proporcionalmente com a vazão de entrada.

Figura 5.6 – Comparação dos modelos no efeito da vazão de alimentação sobre a vazão de reciclo.



5.3.1 Estudos de casos

A literatura pouco discute sobre as influências dos modelos da fase vapor para o processo PSD, baseando-se nisso foi estendido o debate das Seções 5.1, 5.2 e 5.3 para outras misturas e trabalhos publicados.

Esta e a próxima seção apresentam a reprodução dos trabalhos de Luyben (2013a), Wang et al. (2014), Luyben (2008) e Zhang et al. (2017). Os quatro artigos consideraram a fase vapor como ideal. As simulações foram refeitas usando as equações de Peng-Robinson e Hayden-O'Connell para a fase vapor e as comparações são exibidas.

Foi visto que para pressões mais altas houve mudança no equilíbrio de fases em relação ao modelo ideal. Os resultados são análogos ao que foi descrito nas seções 5.1, 5.2 e 5.3. De um modo geral, a não idealidade da fase vapor acarretou em maiores custos de projetos, modificando os diâmetros e as cargas térmicas das colunas.

Também é válido destacar como quantitativamente cada mistura tem seu ponto de azeotropia deslocado, pois essa composição influencia na vazão de reciclo. A Tabela 5.4 quantifica os pontos de azeotropia nos estudos realizados. Observa-se que, assim como ocorreu com a mistura clorofórmio-metanol, as demais misturas tendem a modificar o ponto de azeotropia, a partir da mudança do modelo da fase vapor (PR e HOC).

Tabela 5.4 – Pontos de azeotropia para outras misturas utilizando o simulador COCO.

Misturas investigadas	Ponto de azeotropia (Xi%)			
	Pressão (atm)	Fase vapor ideal	Fase vapor PR	Fase vapor HOC
Acetona* e metanol	10	36,35	39,26	38,46
THF* e metanol	10	14,62	20,80	18,30
Acetato de etila* e etanol	6	33,45	36,07	36,29
Acetona* e clorofórmio	10	28,78	32,30	32,48

* Xi (fração molar)

Dentre os estudos de casos, a investigação baseada no trabalho de Luyben (2013a) apresentou os resultados mais impactantes, então essa seção apresenta a modelagem termodinâmica e a comparação dos resultados obtidos. Luyben (2013a) estudou o processo PSD da mistura acetona-clorofórmio (azeótropo de ebulição máxima) com configuração sequencial HP-LP.

As Figuras 5.7 e 5.8 apresentam a modelagem termodinâmica e a Tabela 5.5 resume as principais diferenças dos resultados obtidos. A Figura 5.7A tem ponto azeotrópico de aproximadamente 0,35 de acetona e comprova que a 0,77 atm os métodos são confiáveis entre si e a diferença relevante está na pressão de 10 atm, alterando o ponto de azeotropia (Figuras 5.7 (B) e 5.8).

A Tabela 5.5 mostra que a vazão de reciclo para o modelo NRTL-PR foi aproximadamente 2,7 vezes maior que a vazão de reciclo usando o modelo NRTL-ideal. Já o modelo NRTL-HOC resultou em uma vazão de reciclo quase 3,0 vezes maior. Conseqüentemente as outras variáveis exibiram um grande aumento, com destaque para o TAC que subiu de 4491 para 9832 k\$/ano usando PR, e 10899 k\$/ano, usando HOC (mais que o dobro). A diferença entre X_{B2} e X_{B1} foi crucial para esse grande efeito no projeto. Assim, novamente, o balanço de massa se mostra importante, onde a Equação 4.22 (Seção 4.3.2) quantifica a vazão de reciclo e influencia na carga térmica.

Figura 5.7 - Curvas Txy do sistema acetona-clorofórmio usando o modelo NRTL (fase líquida) variando o modelo da fase vapor (ideal, PR e HOC) a 0,77 atm (A) e 10 atm (B).

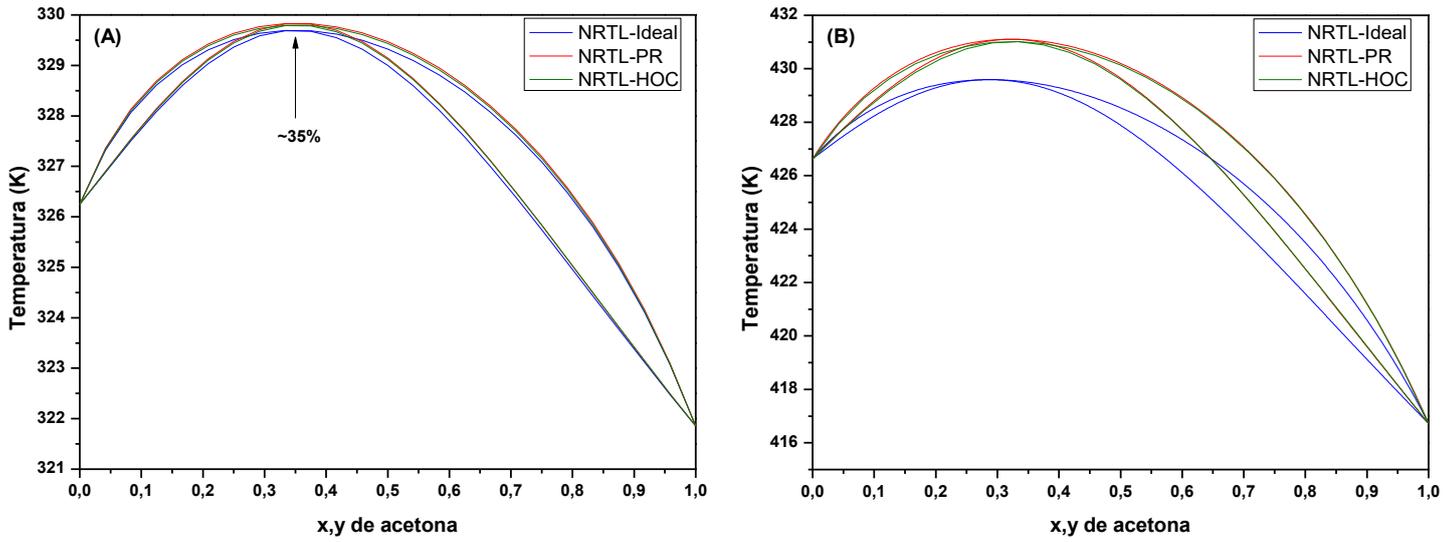


Figura 5.8 – Pontos de azeotropia modificando o método da fase vapor a 10 atm.

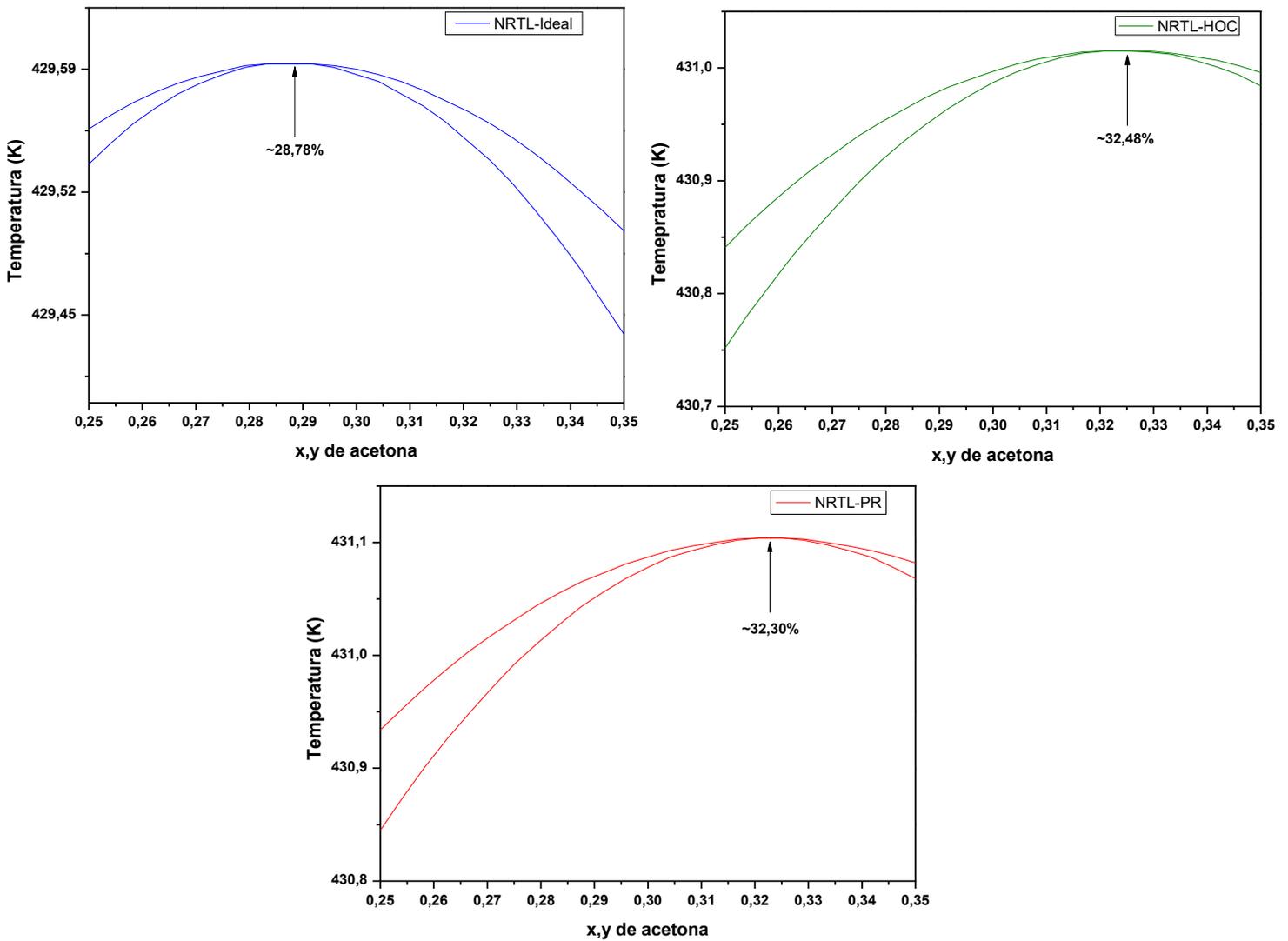


Tabela 5.5 – Comparação e efeito dos métodos usados na simulação baseado no artigo de Luyben (2013a).

Informações das colunas	Presente trabalho			Luyben (2013a)
	NRTL-Ideal	NRTL-PR	NRTL-HOC	NRTL-Ideal
Coluna de alta pressão (10 atm)				
Fluxo de alimentação (kmol/h)	100	100	100	100
Composição de alimentação*	0,5	0,5	0,5	0,5
Fluxo do reciclo (kmol/h)	574,33	1529,81	1746,02	575
Composição do topo de (X_{D1})*	0,995	0,995	0,995	0,995
Composição da base (X_{B1})*	0,29799	0,32756	0,32876	0,298
Fluxo da base (kmol/h)	624,33	1579,81	1796,02	625
Fluxo do destilado (kmol/h)	50	50	50	50
Número total de pratos	56	56	56	56
Prato de alimentação	13	13	13	13
Prato de alimentação do reciclo	34	34	34	34
Calor do refeedor (MW)	12,483	29,272	32,698	12,16
Razão de refluxo	29,47	75,48	87,35	27,64
Diâmetro (m)	3,00	4,79	5,11	2,70
Coluna de baixa pressão (0,77 atm)				
Fluxo de alimentação (kmol/h)	624,33	1579,81	1796,02	625
Composição de alimentação*	0,29799	0,32756	0,32756	0,298
Composição do topo de (X_{D2})*	0,005	0,005	0,005	0,005
Composição da base (X_{B2})*	0,32350	0,33810	0,33803	0,3235
Fluxo da base (kmol/h)	574,33	1529,81	1746,02	575
Fluxo do destilado (kmol/h)	50	50	50	50
Número total de pratos	22	22	22	22
Prato de alimentação	17	17	17	17
Calor do refeedor (MW)	7,286	19,298	21,841	9,348
Razão de refluxo	22,65	61,62	70,23	22,69
Diâmetro (m)	2,69	4,38	4,68	3,34
Calor total dos refeedor (MW)	19,769	48,570	54,539	21,508
TAC (k\$/ano)	4491	9832	10899	-

*referente a espécie acetona

O uso da equação de estado na fase vapor reforça que o método PSD, para a mistura acetona-clorofórmio, possui alto custo. Diante do exposto, o método PSD não se mostra viável para a separação do sistema acetona-clorofórmio, pois a sensibilidade azeotrópica em relação a pressão é pequena. Assim, é mais viável utilizar a destilação extrativa.

Os resultados apresentados nessa seção objetivaram principalmente comparar os resultados obtidos no simulador COCO. Os artigos serviram como base das simulações, e a comparação com os valores obtidos pelos autores não foi o foco, mas de um modo geral os resultados foram semelhantes.

A extensão para outras misturas é importante pois revela diferentes impactos no projeto das colunas, já que cada mistura tem seus distintos pontos azeotrópicos. Os resultados obedecem aos balanços de massa, evidenciando a sensibilidade nas diferenças das composições azeotrópicas. A próxima seção apresentará as simulações para outras misturas baseadas nos artigos da Tabela 4.1. As diferenças observadas nos valores do diâmetro, carga térmica, TAC, já foram discutidas nessa seção e, por conveniência, serão expostos apenas a modelagem termodinâmica e os resultados da simulação a seguir.

5.3.1.1 Misturas: THF-metanol, acetona-metanol e acetato de etila-etanol

A modelagem termodinâmica do sistema THF-metanol está apresentada nas Figuras 5.9 e 5.10. Os resultados da simulação modificando os modelos estão dispostos na Tabela 5.6. Para o sistema acetona-metanol a modelagem está explícita nas Figuras 5.11 e 5.12 e os resultados apresentados na Tabela 5.7. Considerando o sistema acetato de etila-etanol, a modelagem é apresentada nas Figuras 5.13 e 5.14, já os resultados estão inseridos na Tabela 5.8.

Como a seção passada já discutiu, a mudança no modelo da fase vapor ocasionou em mudanças nas composições azeotrópicas dos destilados. Como consequência ocorreu o aumento da vazão de reciclo. Essa conclusão se deu em todas as misturas investigadas.

Essa seção colabora com a atenção que deve se ter na escolha dos modelos termodinâmicos. Como o processo opera em pressão mais altas, se faz necessário incluir a consideração da não idealidade da fase vapor. Como os dados experimentais em pressões mais altas são escassos, não foi possível fazer a comparação, entretanto é aconselhável usar equações de estado para uma melhor descrição da fase vapor.

Figura 5.9 - Curvas Txy do sistema THF-metanol usando o modelo NRTL (fase líquida) variando o modelo da fase vapor (ideal, PR e HOC) a 1 atm (A) e 10 atm (B).

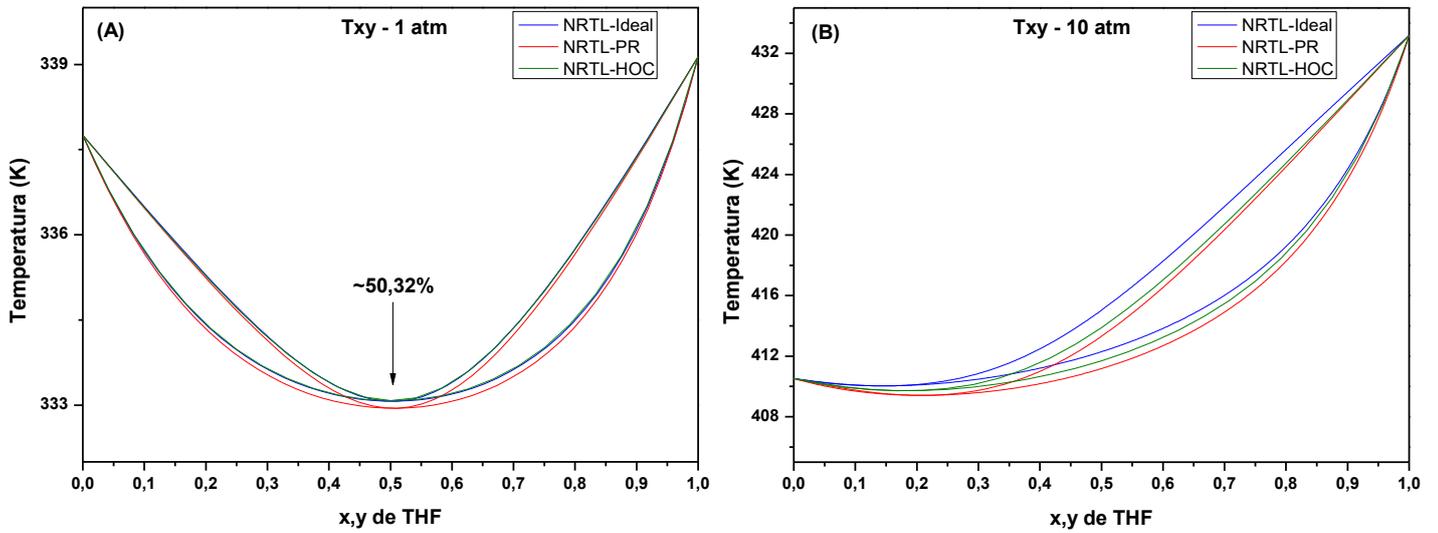


Figura 5.10 – Pontos de azeotropia modificando o método da fase vapor a 10 atm.

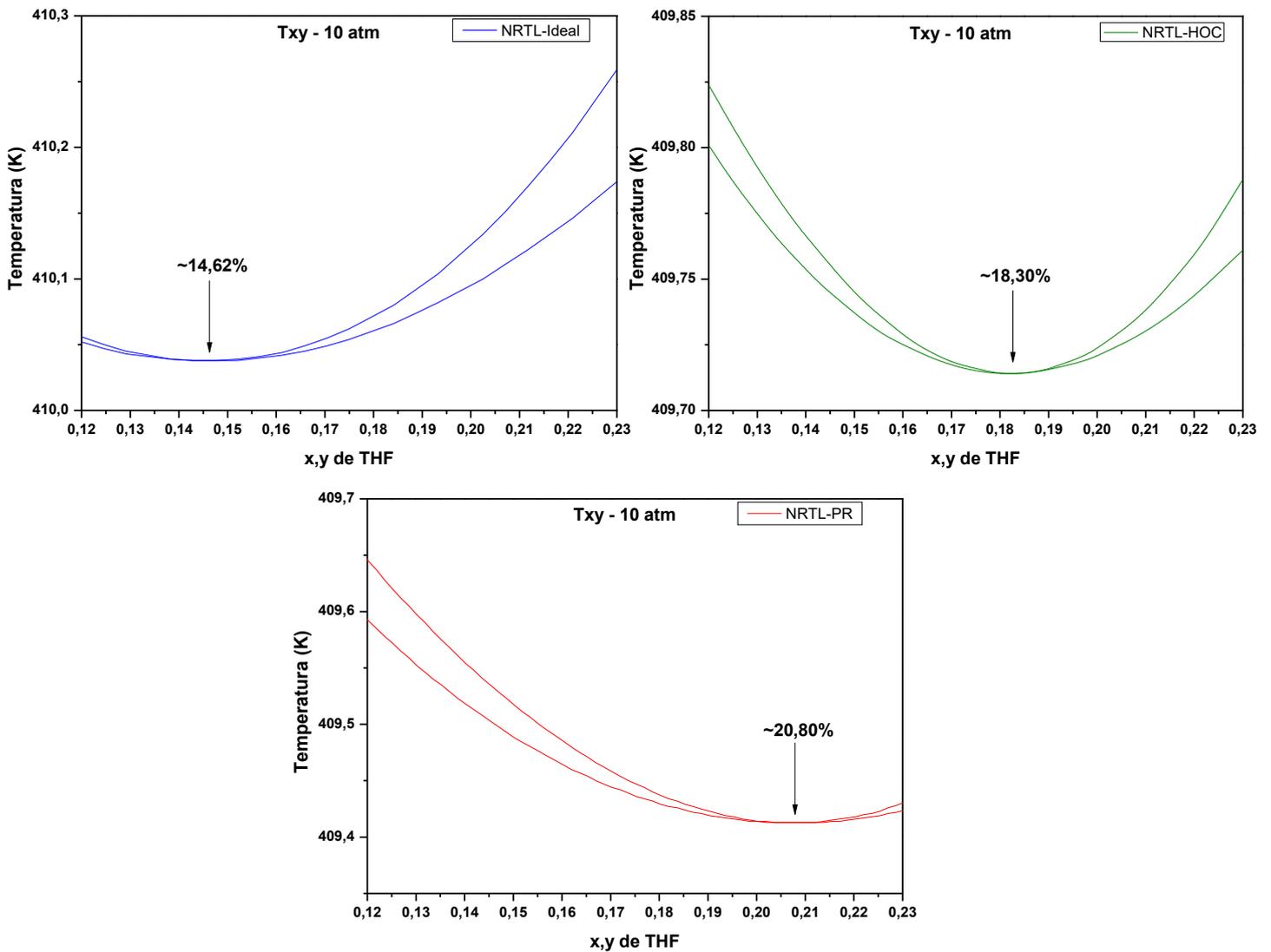


Tabela 5.6 – Comparação e efeito dos métodos usados na simulação baseado no artigo de Wang et. al (2014).

Informações das colunas	Presente trabalho			Wang et. al (2014)
	NRTL-Ideal	NRTL-PR	NRTL-HOC	NRTL-Ideal
Coluna de baixa pressão (1 atm)				
Fluxo de alimentação (kmol/h)	100	100	100	100
Composição de alimentação*	0,25	0,25	0,25	0,25
Fluxo do reciclo (kmol/h)	43,764	51,749	52,330	43,580
Composição do topo (X_{D1})*	0,49236	0,49469	0,48603	0,503
Composição da base (X_{B1})*	0,001	0,001	0,001	0,001
Fluxo da base (kmol/h)	75,05	75,05	75,05	75,05
Fluxo do destilado (kmol/h)	68,714	76,699	77,280	68,530
Número total de pratos	51	51	51	51
Prato de alimentação	24	24	24	24
Prato de alimentação do reciclo	34	34	34	34
Calor do refeedor (MW)	2,0127	2,2183	2,2174	1,8732
Razão de refluxo	2,36	2,36	2,36	2,36
Diâmetro (m)	1,07	1,14	1,14	1,112
Coluna de alta pressão (10 atm)				
Fluxo de alimentação (kmol/h)	68,714	76,699	77,280	68,530
Composição de alimentação*	0,49236	0,49469	0,48603	0,503
Composição do topo (X_{D2})*	0,20353	0,25154	0,24146	0,210
Composição da base (X_{B2})*	0,999	0,999	0,999	0,999
Fluxo da base (kmol/h)	24,95	24,95	24,95	24,95
Fluxo do destilado (kmol/h)	43,764	51,749	52,330	43,580
Número total de pratos	40	40	40	40
Prato de alimentação	30	30	30	30
Calor do refeedor (MW)	1,2410	1,3849	1,3694	1,2440
Razão de refluxo	1,90	1,90	1,90	1,90
Diâmetro (m)	0,91	0,99	0,99	0,733
Calor total dos refeedor (MW)	3,2537	3,6032	3,5868	3,1172
TAC (k\$/ano)	752	822	817	-

*referente a espécie THF

Figura 5.11 - Curvas Txy do sistema acetona-metanol usando o modelo UNIQUAC (fase líquida) variando o modelo da fase vapor (ideal, PR e HOC) a 1 atm (A) e 10 atm (B).

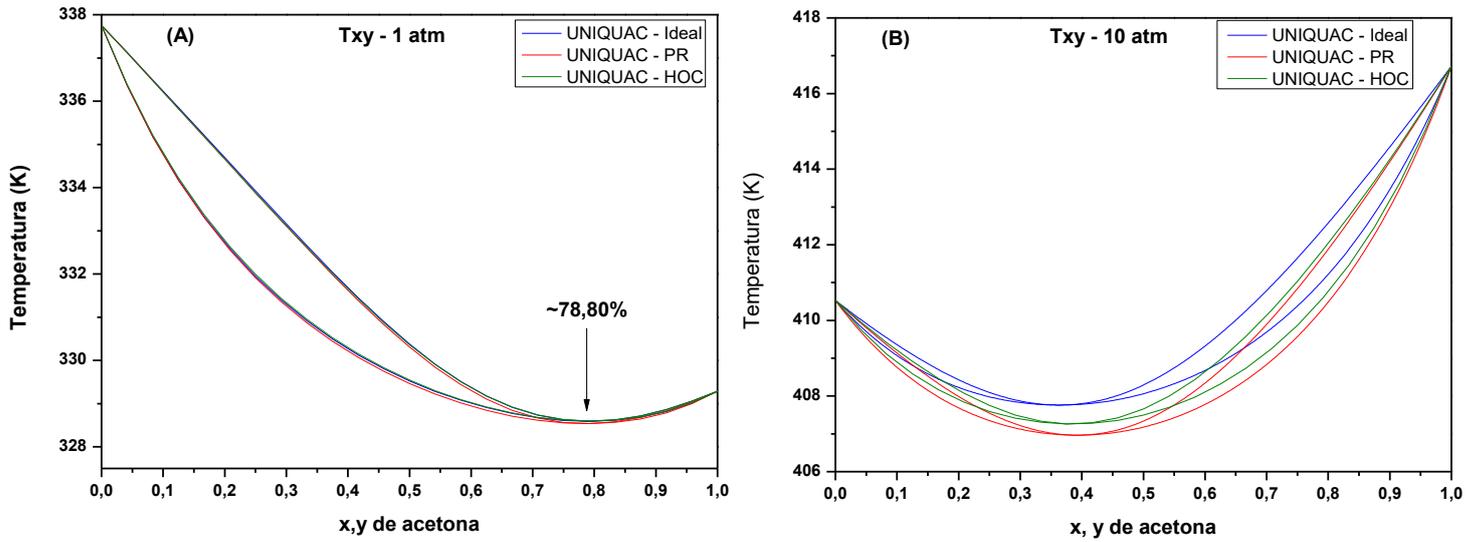


Figura 5.12 – Pontos de azeotropia modificando o método da fase vapor a 10 atm.

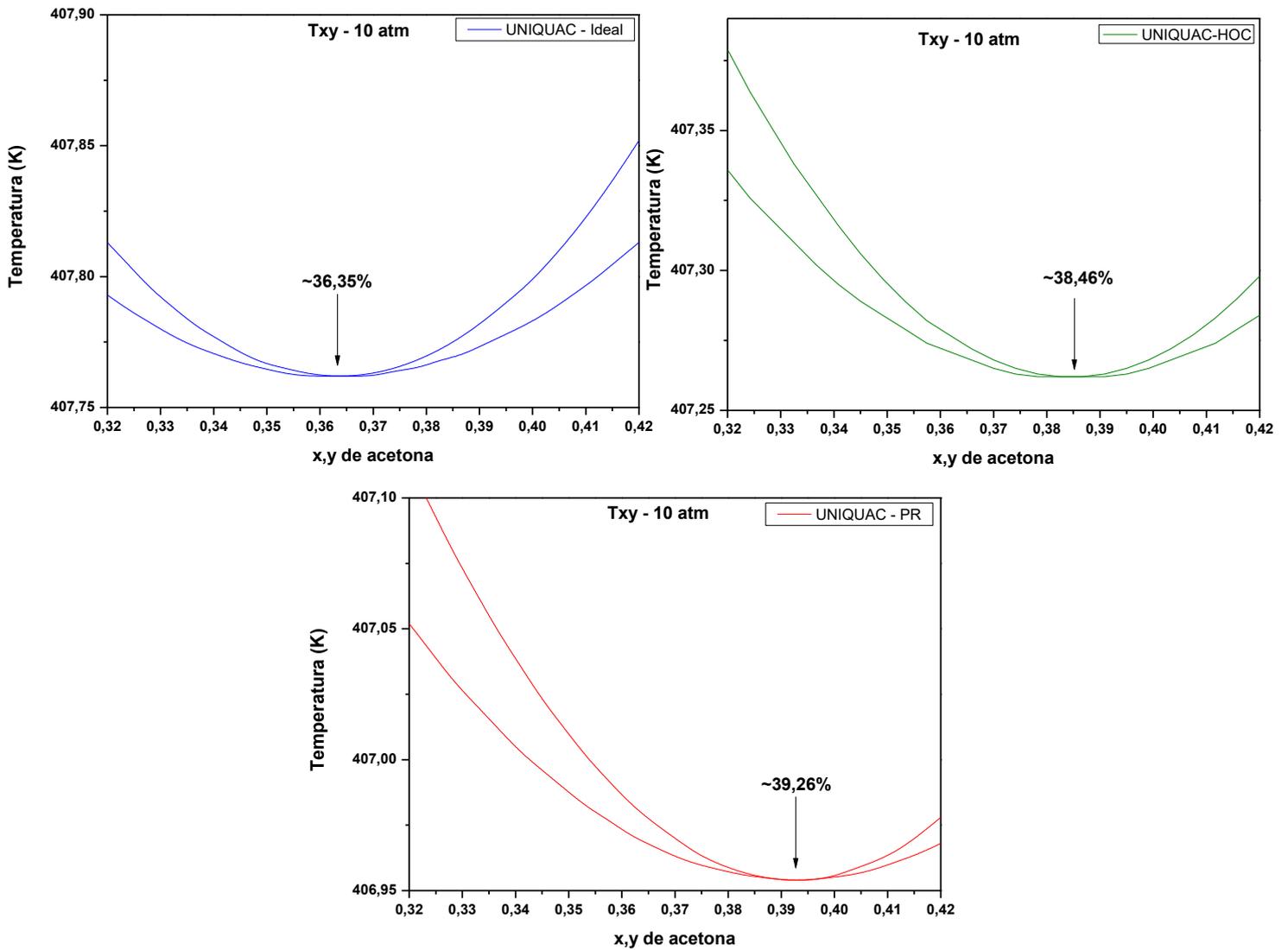


Tabela 5.7 – Comparação e efeito dos métodos usados na simulação baseado no artigo de Luyben (2008).

Informações das colunas	Presente trabalho			Luyben (2008)
	UNIQUAC-Ideal	UNIQUAC-PR	UNIQUAC-HOC	UNIQUAC-Ideal
Coluna de baixa pressão (1 atm)				
Fluxo de alimentação (kmol/h)	540	540	540	540
Composição de alimentação*	0,5	0,5	0,5	0,5
Fluxo do reciclo (kmol/h)	171,427	192,102	201,012	188,4
Composição do topo (X_{D1})*	0,76672	0,76295	0,76312	0,75
Composição da base (X_{B1})*	0,005	0,005	0,005	0,005
Fluxo da base (kmol/h)	269,727	269,727	269,727	269,7
Fluxo do destilado (kmol/h)	441,700	462,375	471,285	458,7
Número total de pratos	52	52	52	52
Prato de alimentação	37	37	37	37
Prato de alimentação do reciclo	42	42	42	42
Calor do refeedor (MW)	14,194	14,722	14,784	14,77
Razão de refluxo	2,84	2,84	2,84	2,84
Diâmetro (m)	3,01	3,08	3,10	3,30
Coluna de alta pressão (10 atm)				
Fluxo de alimentação (kmol/h)	441,700	462,375	471,285	458,7
Composição de alimentação*	0,76672	0,76295	0,76312	0,75
Composição do topo (X_{D2})*	0,40840	0,43788	0,45269	0,4
Composição da base (X_{B2})*	0,994	0,994	0,994	0,994
Fluxo da base (kmol/h)	270,273	270,273	270,273	270,3
Fluxo do destilado (kmol/h)	171,427	192,102	201,012	188,4
Número total de pratos	62	62	62	62
Prato de alimentação	41	41	41	41
Calor do refeedor (MW)	6,861	7,213	7,282	7,42
Razão de refluxo	3,11	3,11	3,11	3,11
Diâmetro (m)	2,16	2,30	2,35	1,89
Calor total dos refeedores (MW)	21,055	21,935	22,066	22,19
TAC (k\$/ano)	3343	3485	3516	-

*referente a espécie acetona

Figura 5.13 - Curvas Txy do sistema acetato de etila-etanol usando o modelo UNIQUAC (fase líquida) variando o modelo da fase vapor (ideal, PR e HOC) a 0,5 atm (A) e 6 atm (B).

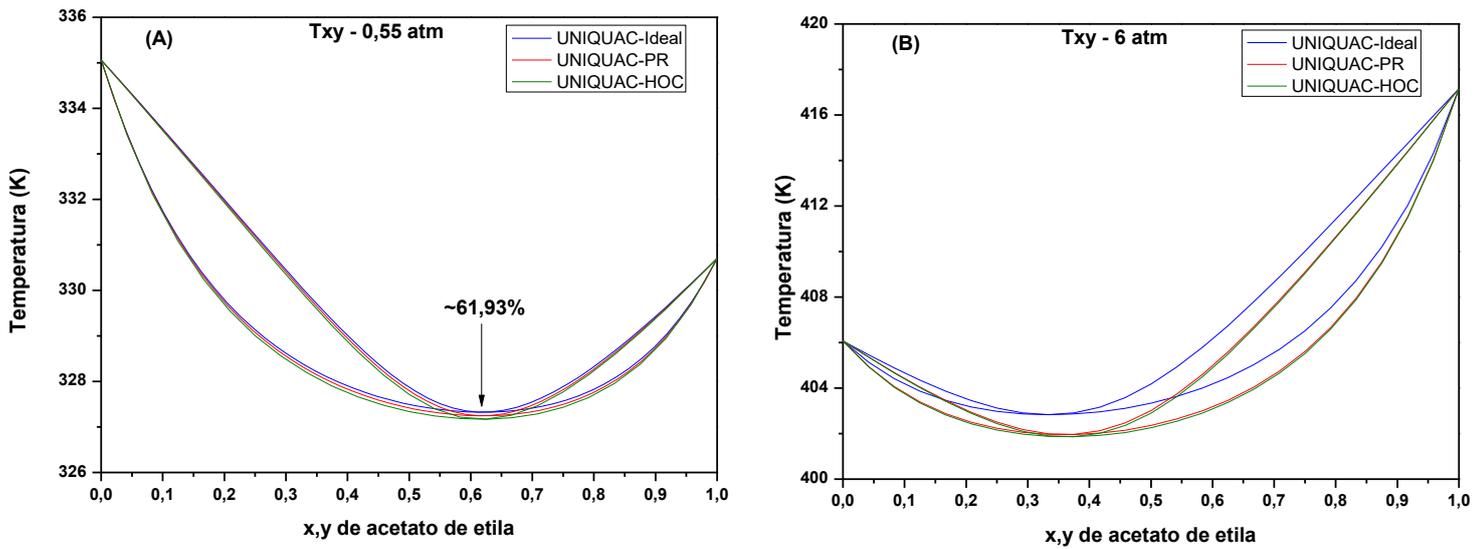


Figura 5.14 – Pontos de azeotropia modificando o método da fase vapor a 6 atm.

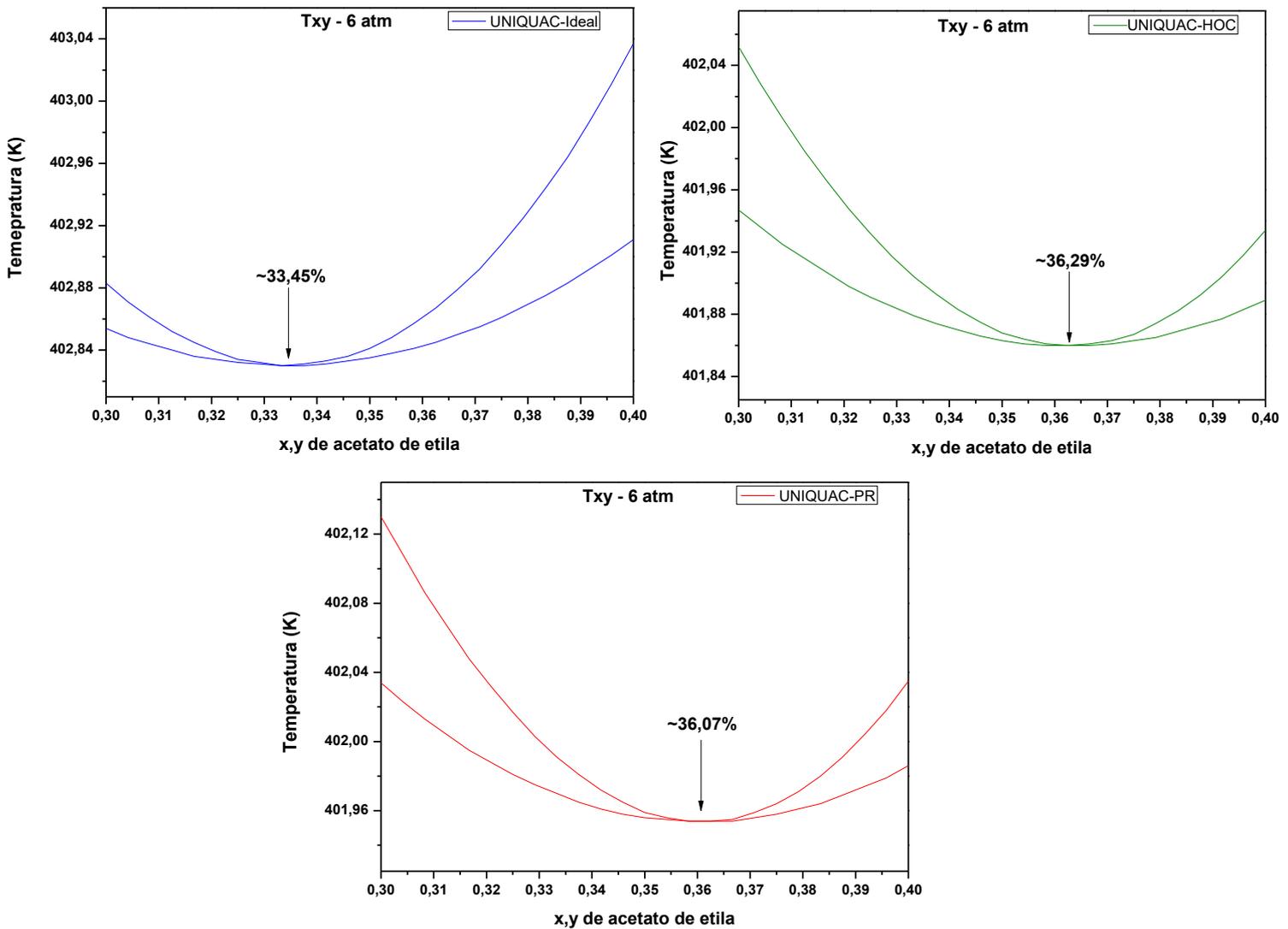


Tabela 5.8 – Comparação e efeito dos métodos usados na simulação baseado no artigo de Zhang et al. (2017).

Informações das colunas	Presente trabalho			Zhang et al. (2017)
	UNIQUAC- Ideal	UNIQUAC- PR	UNIQUAC- HOC	UNIQUAC- Ideal
Coluna de alta pressão (6 atm)				
Fluxo de alimentação (kmol/h)	100	100	100	100
Composição de alimentação*	0,5	0,5	0,5	0,5
Fluxo do reciclo (kmol/h)	63,056	73,888	75,230	56,530
Composição do topo (X_{D1})*	0,33590	0,36176	0,36389	0,30860
Composição da base (X_{B1})*	0,996	0,996	0,996	0,996
Fluxo da base (kmol/h)	50	50	50	50
Fluxo do destilado (kmol/h)	113,056	123,888	125,226	106,53
Número total de pratos	55	55	55	55
Prato de alimentação	44	44	44	44
Prato de alimentação do reciclo	47	47	47	47
Calor do refeedor (MW)	3,7024	3,8955	3,8955	3,4538
Razão de refluxo	2,027	2,027	2,027	2,027
Diâmetro (m)	1,69	1,78	1,78	1,38
Coluna de baixa pressão (0,5 atm)				
Fluxo de alimentação (kmol/h)	113,056	123,888	125,226	106,53
Composição de alimentação*	0,33590	0,36176	0,36389	0,30860
Composição do topo (X_{D2})*	0,59908	0,60386	0,60310	0,578
Composição da base (X_{B2})*	0,004	0,004	0,004	0,004
Fluxo da base (kmol/h)	50	50	50	50
Fluxo do destilado (kmol/h)	63,056	73,888	75,230	56,530
Número total de pratos	30	30	30	30
Prato de alimentação	18	18	18	18
Calor do refeedor (MW)	1,1491	1,3710	1,3810	0,9977
Razão de refluxo	1,474	1,474	1,474	1,474
Diâmetro (m)	1,00	1,10	1,11	1,12
Calor total dos refeedor (MW)	4,8515	5,2665	5,2765	4,4515
TAC (k\$/ano)	1444	1529	1530	-

*referente a espécie acetato de etila

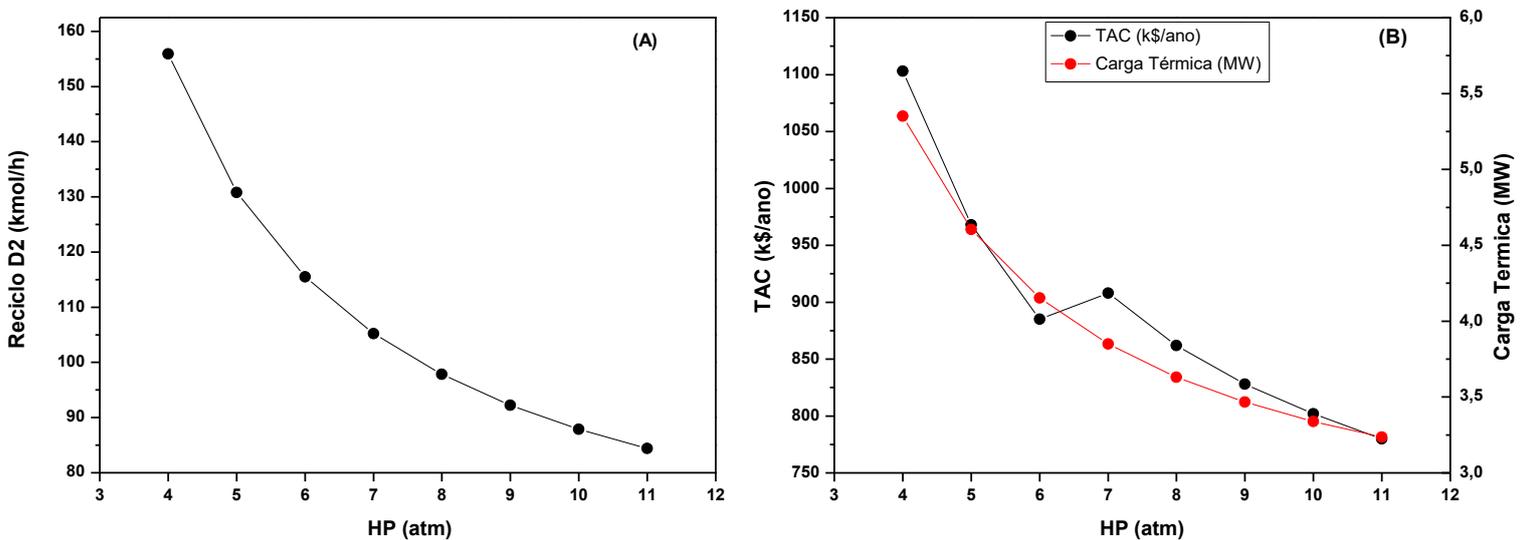
5.4 ANÁLISES PARAMÉTRICAS

As próximas seções apresentam os resultados da segunda parte do trabalho. Com objetivo de redução dos gastos energéticos e financeiros (otimização), serão exibidas as análises paramétricas envolvendo a seleção da pressão, temperatura de alimentação e composição de alimentação.

5.4.1 Seleção da pressão

Para o sistema clorofórmio-metanol, fixando as especificações da Tabela 5.1 (modelo NRTL-HOC), a Figura 5.15 apresenta o efeito da pressão da segunda coluna em relação a vazão de reciclo, TAC e carga térmica total do refervedores.

Figura 5.15 – Efeito da variação da pressão sobre a vazão de reciclo (A), TAC e carga térmica total das colunas de destilação (B).



A Figura 5.15 (A) apresenta que o aumento da pressão reduz a vazão de reciclo do processo, pois as diferenças das composições dos destilados aumentam, resultado da alteração do ponto de azeotropia com a pressão. Em decorrência disso é visto na Figura 5.15 (B) uma diminuição nas cargas térmicas e nos custos das colunas.

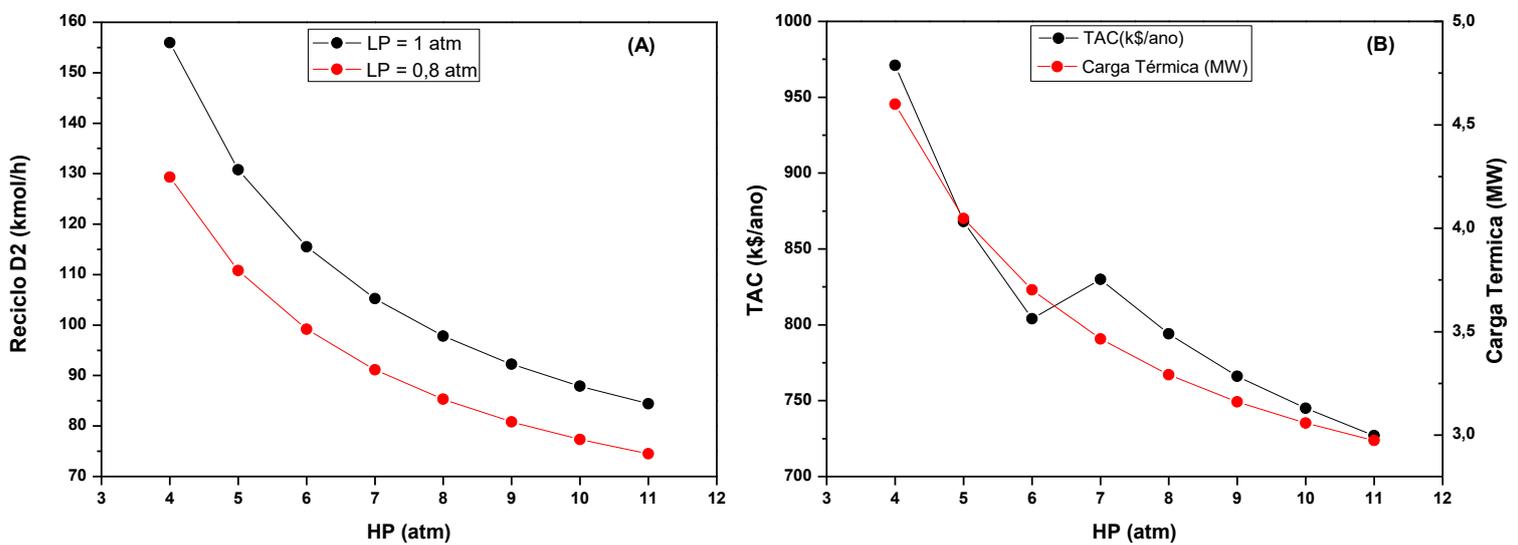
Entre 6 e 7 atm, observa-se um acréscimo com relação ao perfil da curva do TAC, o qual é justificado pela transição do utilitário do refervedor. Na pressão de 6 atm é usado vapor de baixa pressão (LPS), já em 7 atm inicia-se o uso com vapor de média pressão (MPS) objetivando manter um diferencial de temperatura entre 20 e 35 K no refervedor (LUYBEN 2021; LUYBEN 2013a). Como o MPS tem custo superior ao LPS, há um relativo aumento na pressão de 7 atm, que continuamente retorna ao perfil decrescente do TAC pela diminuição da vazão de reciclo.

É interessante observar que a purificação dos produtos também é obtida em menores pressões na coluna HP, porém com um custo mais elevado. Desse modo, a escolha da pressão associada com o modelo termodinâmico possui um papel importante e sensível no projeto.

A coluna de baixa pressão frequentemente é operada a 1 atm, desde que se possa utilizar água de resfriamento barata (temperatura em torno de 30°C), mantendo um mínimo diferencial de temperatura no condensador de aproximadamente 13,9 K (LUYBEN, 2013b).

Porém, pouco é explorado sobre a possibilidade de redução de custos a partir da operação à vácuo (LUYBEN, 2021). Associado a isso, considerando a coluna HP, em pressões maiores que 10 atm existe uma tendência de menor custo (menor reciclo). Luyben (2021) demonstra que essas estratégias possuem benefícios econômicos. Dessa forma, a Figura 5.16 investiga esse procedimento operando a coluna LP na pressão de 0,8 atm. Essa pressão foi escolhida, pois resulta em um diferencial de temperatura no condensador da coluna LP em torno de 15 K. Já no refeedor da coluna HP em 11 atm, é obtido um diferencial de temperatura de aproximadamente 27 K.

Figura 5.16 – Otimização da coluna LP operando à vácuo (0,8 atm).



A Tabela 5.9 apresenta a comparação entre o sistema original (1 e 10 atm, para LP e HP, respectivamente) e o sistema modificado (0,8 atm e 11 atm, para LP e HP, respectivamente). Os resultados apresentam vantagens em utilizar o sistema modificado, onde houve uma redução de 10,89 % e 9,35 % para a carga térmica e TAC, respectivamente. O perfil da Figura 5.16 (B) é análogo ao que foi discutido na Figura 5.15 (B).

Tabela 5.9 – Efeito da seleção da pressão nas colunas LP e HP.

Parâmetros	Sistema Original	Sistema Modificado	Redução dos gastos (%)
Pressão LPC (atm)	1	0,8	-
Pressão HP (atm)	10	11	-
TAC (k\$/ano)	802	727	9,35
Carga térmica (MW)	3,3383	2,9748	10,89

Vale ressaltar que existe uma tendência de redução do reciclo caso a pressão seja maior que 11 atm, mas é preferível não exagerar pois a modelagem termodinâmica dos coeficientes de atividade (descrição da fase líquida) não tem dependência funcional da pressão. Isso indica que a precisão do modelo diminui em pressões mais altas. Além disso, o custo no refeedor pode ser maior caso seja utilizado vapor de alta pressão, pois necessita-se manter um diferencial de temperatura no refeedor.

Como os custos reduziram, os resultados obtidos nas próximas seções, para o sistema clorofórmio-metanol, são baseados na simulação considerando as pressões de 0,8 atm e 11 atm para LP e HP, respectivamente.

Diante dos bons resultados sobre a operação à vácuo, os benefícios econômicos do consumo de energia e menor impacto ambiental alcançados vêm motivando o uso dessa estratégia (LUYBEN, 2021). Além disso, boas práticas de engenharia podem lidar com os problemas operacionais e de segurança associados ao vácuo.

5.4.1.1 Estudo de caso: Seleção da pressão e o modelo termodinâmico

No artigo de Wang et al. (2014) trata-se da separação da mistura THF-metanol através da técnica PSD. Foi observado que o ponto de azeotropia na pressão de 10 atm foi de 14,62% considerando a fase vapor ideal. Descrevendo a fase vapor com as equações de PR e HOC esses pontos foram de 20,80% e 18,30% de THF, respectivamente, uma considerável diferença.

Diante disso, esta seção apresenta as vantagens da seleção da pressão, ao mesmo tempo em que relaciona as diferenças vistas modificando o modelo da fase vapor. Na Seção 5.3.1.1, pode ser consultado os dados da simulação e os gráficos (Figuras 5.9 e 5.10) do ELV do sistema THF-metanol.

A Figura 5.17 apresenta como a composição e temperatura azeotrópicas mudam com a pressão. O processo original opera com pressão de 1 atm em LP e 10 atm em HP. A modificação da operação para LP=0,65 atm e HP=11,3 atm indica que a separação do processo será mais fácil. As pressões foram escolhidas de modo a manter os mesmos utilitários dos refeedores e condensadores, como explicado na seção passada. Comparando os modelos, é visto um aumento no ponto de azeotropia em pressões mais altas usando o modelo NRTL-HOC. A respeito do perfil de temperatura com a pressão, não é visto diferenças.

A Tabela 5.10 exhibe os resultados da otimização feita a partir da seleção da pressão que teve como consequência uma menor vazão de reciclo, diminuindo a carga térmica dos refeedores. Verifica-se que a seleção da pressão otimizou o sistema, onde os modelos ideal e

HOC tiveram uma redução de 20,7% e 22,9% na carga térmica (Q_T), respectivamente. Entretanto, é preciso mencionar que os modelos entre si mostram diferenças. O modelo HOC, para os processos original e modificado, apresenta um acréscimo na carga térmica de 10,3% e 7,2%, respectivamente, comparado ao modelo ideal.

Figura 5.17 – Influência da seleção da pressão associando a consideração da não idealidade da fase vapor para o sistema THF-metanol.

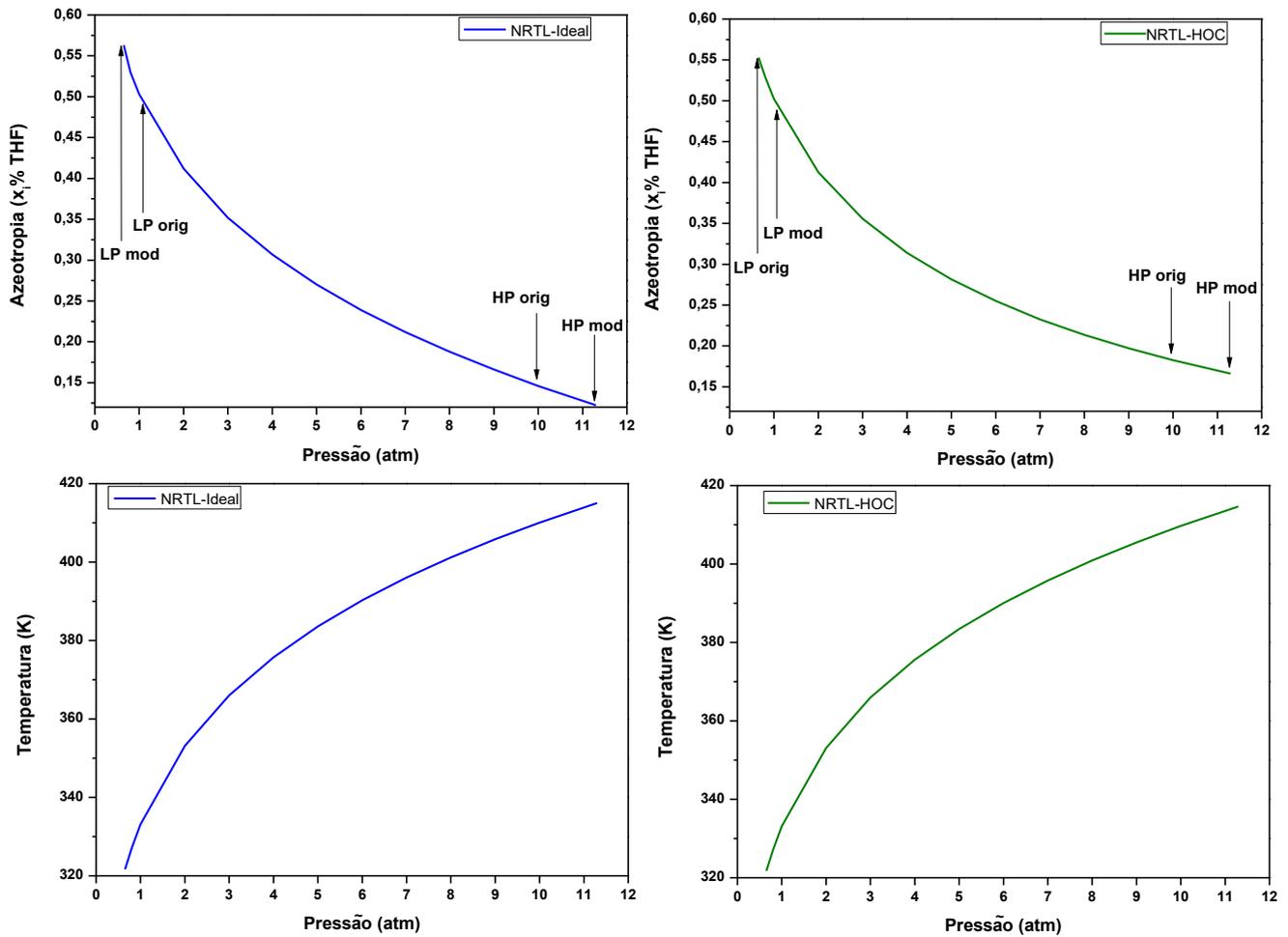


Tabela 5.10 – Processo otimizado com a seleção da pressão para diferentes modelos.

Fase vapor	Processo original		Processo modificado	
	Ideal	HOC	Ideal	HOC
D ₂ (kmol/h)	43,7600	52,3296	31,2987	36,4172
X _{D2}	0,203535	0,241458	0,189803	0,234045
X _{D1}	0,492363	0,486032	0,548734	0,545052
Q _T (MW)	3,2523	3,5868	2,5789	2,7651

De um modo geral, esses resultados demonstraram que a seleção da pressão é importante no projeto do processo, pois reduz os custos. De fato, os resultados de Luyben

(2021) são otimizadores, mas deve ser associada a consideração de não idealidade da fase vapor, resgatada da Seção 5.3, para uma descrição mais precisa do processo. Dessa maneira, os custos otimizados poderão estar mais próximos do fenômeno real.

5.4.2 Temperatura de alimentação da coluna LP

Nos processos de produção o calor residual industrial pode ser aproveitado, por exemplo, para pré-aquecer a alimentação e economizar custos integrando calor na planta. Assim, a temperatura de alimentação pode mudar de acordo com as diferentes condições de aquecimento que se tem disponível e, ao invés de utilizar a temperatura ambiente ($\sim 298,15$ K), temperaturas mais altas podem ser alcançadas.

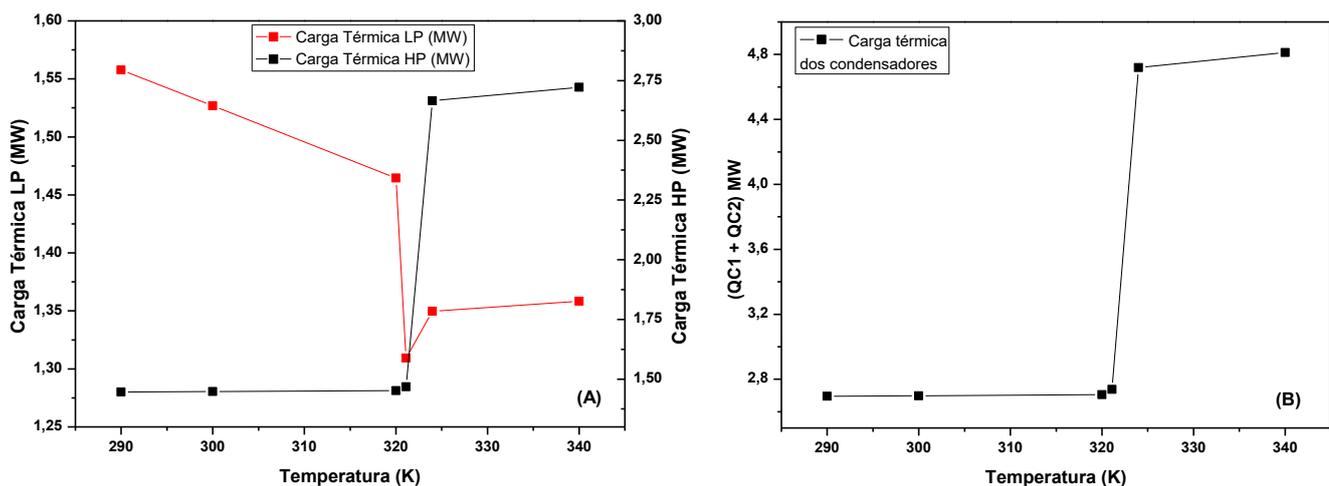
Segundo Cao et al. (2016), é convencional afirmar que o aumento da temperatura de alimentação irá beneficiar o processo PSD em termos energéticos. Entretanto, o autor destaca que é importante investigar a faixa de temperatura viável para o processo, além de explorar diferentes misturas e, assim, obter uma conclusão mais concisa. Diante disso, visando utilizar essa análise e aplicá-la ao trabalho de Hosgor et al. (2014), o efeito da temperatura de alimentação foi averiguado para a mistura clorofórmio-metanol.

As temperaturas e condições da alimentação utilizadas na análise paramétrica estão descritas na Tabela 5.11. Os resultados das análises, variando a temperatura de alimentação, para as cargas térmicas dos refeedores e condensadores das colunas seguem na Figura 5.18.

Tabela 5.11 – Faixa de valores de temperatura analisada e condição da alimentação.

Temperatura (K)	290	300	320	321,1	324	340
Fração molar do vapor	0	0	0	0,186	1	1

Figura 5.18 – Efeito da temperatura de alimentação na carga térmica dos trocadores de calor das colunas de destilação: (A) Refevedores, (B) Condensadores.

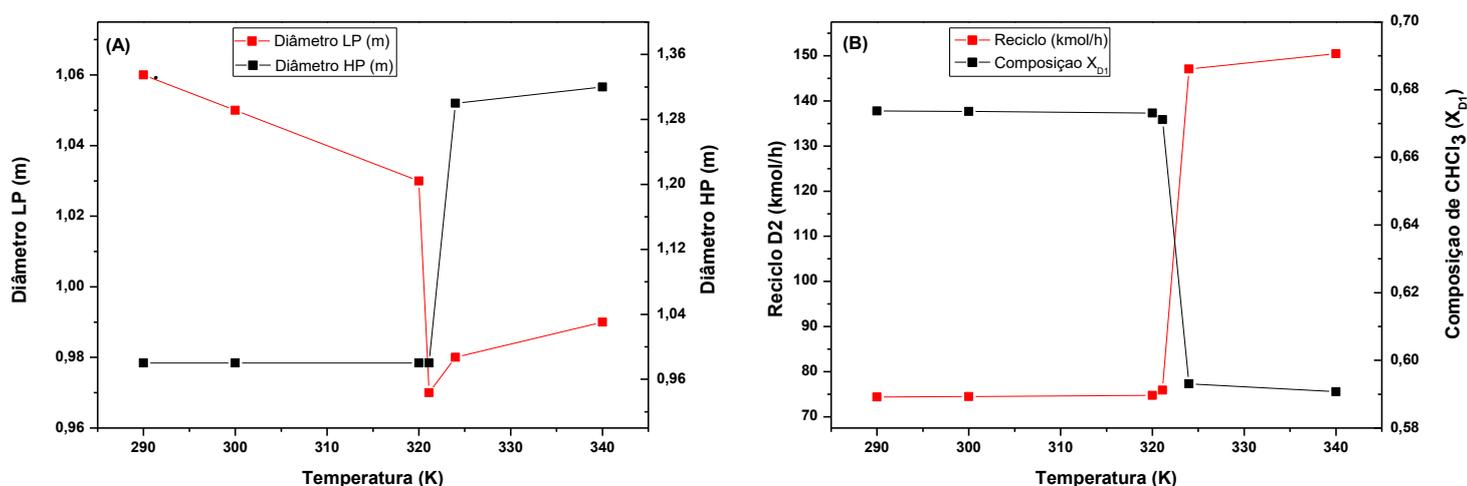


A Figura 5.18 (A) afirma que há uma redução no serviço do refeedor da coluna LP com o aumento da temperatura até atingir um ponto de mínimo (temperatura de aproximadamente 321,1 K) que, em seguida, tem um aumento na carga térmica. Já o trabalho do condensador (Figura 5.18 (B)) apresenta-se quase constante, seguindo-se de um aumento muito expressivo. Isso significa que a carga térmica do condensador é mais econômica quando a alimentação está líquida-saturada.

É importante perceber que a pressão de operação é fixa (0,8 atm (LP) e 11 atm (HP)), isso mantém a temperatura e a composição do vapor do destilado de LP próximas até uma certa faixa de temperatura. Isso indica que durante essa faixa os vários parâmetros de HP são basicamente os mesmos. Essa observação está explícita até cerca de $T=321,1$ K, onde o serviço do refeedor e condensador de HP quase não varia. Quando a temperatura de alimentação gradualmente cresce, após $T=321,1$ K, a composição de destilado de LP começa a ser influenciada gerando vazões de reciclo maiores e, como efeito, um maior serviço no refeedor de HP.

A Figura 5.19 apresenta o comportamento dos diâmetros das colunas em função da temperatura de alimentação, assim como é visto o comportamento da composição do destilado de LP e as respectivas vazões de reciclo. O diâmetro de LP tem uma queda considerável à medida que o diâmetro de HP não varia, em seguida os diâmetros de LP e HP crescem devido a mudança da composição do destilado de LP.

Figura 5.19 – Efeito da temperatura de alimentação na dimensão dos diâmetros das colunas de destilação (A) e seu reciclo e composição de destilado (B).



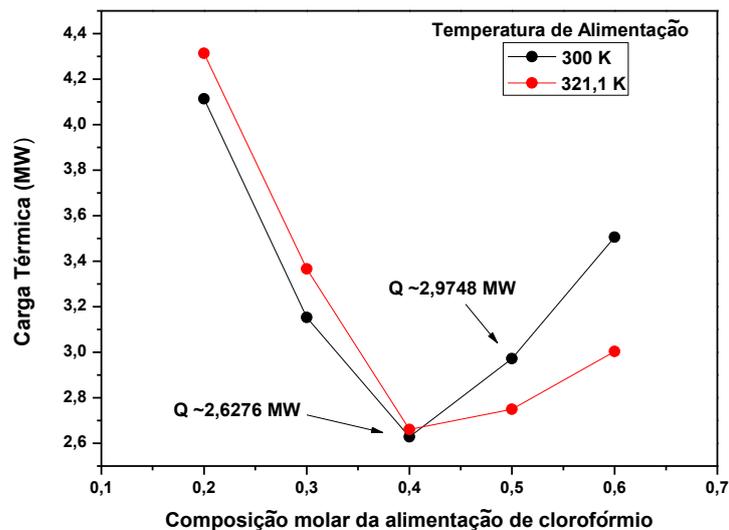
O artigo publicado por Cao et al. (2016), o qual aborda um processo PSD da mistura acetato de metila e metanol, também conclui que a seleção da temperatura viabiliza

energeticamente o processo, entretanto a abordagem feita pelos autores avalia exclusivamente a coluna LP. Diante dos resultados mostrados nas Figuras 5.18 e 5.19, conclui-se que os gastos são influenciados pela temperatura de alimentação, onde em $T=321,1$ K é a temperatura benéfica para minimizar a carga térmica.

5.4.3 Composição da alimentação

Durante a presente pesquisa não foi encontrado na literatura trabalhos que estudem a separação da mistura clorofórmio-metanol avaliando a influência da composição de alimentação. A Figura 5.20 investiga o efeito da composição de alimentação sobre a carga térmica em duas temperaturas distintas de entrada. As simulações foram realizadas mantendo os demais termos constantes.

Figura 5.20 – Influência da composição de clorofórmio na alimentação sobre a carga térmica.

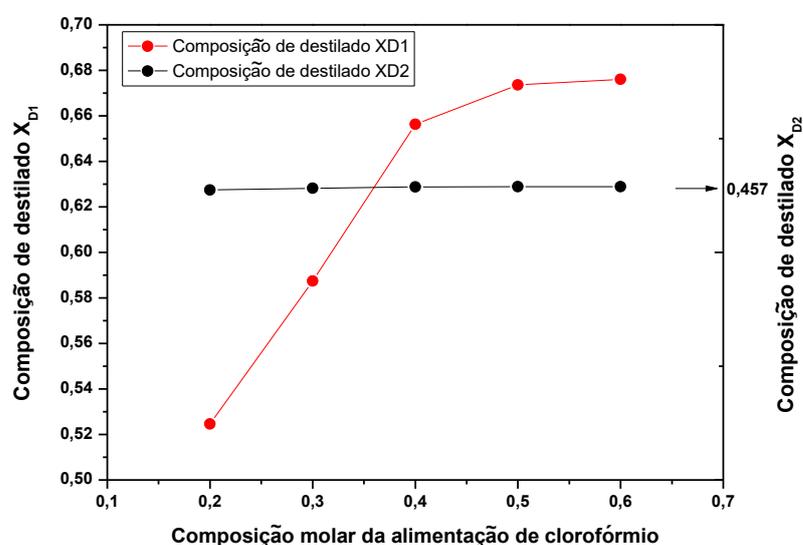


Após selecionar a pressão, a Tabela 5.9 forneceu a carga térmica de 2,9748 MW, considerando $T=300$ K e composição molar de 0,5 de clorofórmio. A Figura 5.20 apresenta que em $T=300$ K com composição molar de 0,4 de clorofórmio houve uma redução para 2,6276 MW. Isso equivale a uma economia de 11,7% na carga térmica. É importante entender que a mudança na composição de alimentação também modifica as vazões de produtos, logo $Z_F = 0,4$ de clorofórmio produz aproximadamente 60 kmol/h de metanol e 40 kmol/h de clorofórmio, diferente das vazões das bases da Figura 4.1.

Foi observado na seção anterior que na composição de 0,5 de clorofórmio a temperatura de 321,1 K tinha vantagens sobre a temperatura ambiente de alimentação. Variando as composições de entrada, é visto que na composição molar de 0,4 a carga térmica para ambas as condições de temperaturas é muito próxima, fornecendo a melhor configuração com cargas térmicas de 2,6276 MW e 2,6609 MW, em $T = 300$ K e $T = 321,1$ K, respectivamente. Da Figura 5.20 pode-se concluir que quando a fração da alimentação é baixa (0,2 e 0,3) a razão de refluxo não consegue purificar a composição do destilado para valores que minimizem a vazão de reciclo.

A Equação 4.11 assegura que quanto menor a composição de alimentação, menor o reciclo, mas isso deve estar interligado com as composições de destilado para se obter menores valores do reciclo. Essa combinação se dá na composição molar de 0,4, onde se tem o melhor resultado. A Figura 5.21 exibe a relação entre Z_F , X_{D1} e X_{D2} . As frações de X_{D2} se mantêm constantes em torno de 0,457 de clorofórmio, e os valores de X_{D1} crescem até próximo da composição do azeótropo.

Figura 5.21 – Relação entre as composições Z_F , X_{D1} e X_{D2} , fixando as razões de refluxo.



5.4.4 Economia das análises paramétricas

Considerando o caso base do sistema clorofórmio-metanol, antes de iniciar as análises paramétricas, utilizando o modelo NRTL-HOC, a Tabela 5.12 apresenta a redução da carga térmica e consequentemente o TAC. É visto que a carga térmica e o TAC foram reduzidos em 21,3% e 17,6%, respectivamente. Diante disso, apesar de não otimizar globalmente o processo

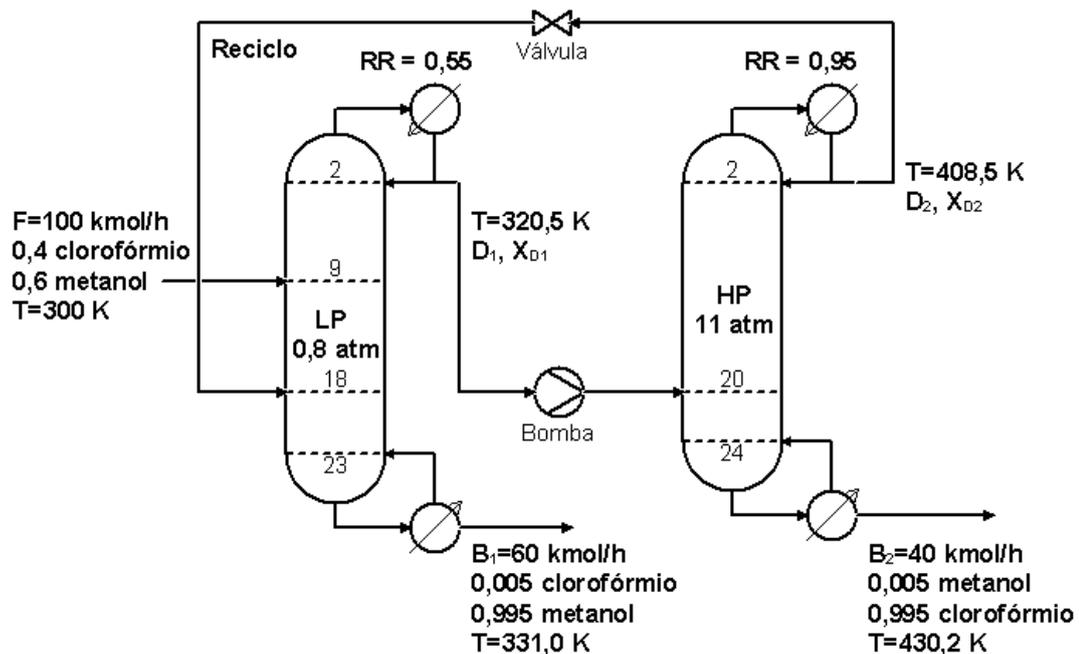
(variando todos os termos ao mesmo tempo), a técnica de investigação paramétrica obteve um resultado satisfatório.

Tabela 5.12 – Redução dos gastos após as análises paramétricas para a mistura clorofórmio-metanol.

Modelo NRTL-HOC			
T=300 K	Caso inicial	Análise paramétrica	Redução (%)
P_1 (atm)	1	0,8	-
P_2 (atm)	10	11	-
Z_F (mol)	0,5	0,4	-
Q_T (MW)	3,3383	2,6276	21,3
TAC (k\$/ano)	802	661	17,6

Visando contribuir com o estudo de Hosgor et al. (2014), as análises mostraram que a seleção da pressão, temperatura de alimentação e composição da alimentação influenciam na carga térmica dos refeedores, além do número de pratos (estágios), pratos de alimentação e razões de refluxo das colunas de destilação. Sendo assim, é útil economicamente que os projetos de PSD envolvam tais variáveis. A Figura 5.22 exibe a nova configuração da planta.

Figura 5.22 - Fluxograma final da destilação com oscilação de pressão para a mistura binária clorofórmio e metanol.



6 CONCLUSÃO

- Os resultados da primeira parte do trabalho evidenciaram a importância que os modelos termodinâmicos têm no processo, em virtude da sensibilidade mostrada através da modelagem matemática do balanço de massa (Equações 4.11 e 4.22). Para todas as misturas investigadas, é sugerido modelar a fase vapor a partir da equação de Hayden-O'Connell devido as altas pressões e ao caráter polar das espécies, ou seja, é essencial considerar a não-idealidade da fase vapor a partir da formulação $\gamma - \phi$.
- Avaliando os estudos de casos, a mistura acetona-clorofórmio, modelo NRTL-HOC, teve um grande aumento na vazão de reciclo, sendo aproximadamente 3,0 vezes maior em relação ao modelo ideal. Esse resultado naturalmente aumenta os custos da coluna (TAC). A grande diferença vista para o sistema acetona-clorofórmio se dá em razão da baixíssima sensibilidade de deslocamento do azeótropo com a pressão. As misturas clorofórmio-metanol, acetona-metanol, acetato de etila-etanol e THF-metanol também apresentaram aumento nos custos a partir da mudança do modelo da fase vapor.
- Sobre as análises paramétricas do sistema clorofórmio-metanol, segunda parte do trabalho, foi visto a vantagem de operar a coluna LP à vácuo e dar um aumento gradual na pressão de HP, causando um maior distanciamento nas composições dos destilados para favorecer a redução do reciclo. O estudo de caso da mistura THF-metanol também confirma a vantagem e inovação de selecionar adequadamente as pressões, entretanto, em complemento ao trabalho de Luyben (2021), foi evidenciado a importância do modelo da fase vapor para essa mistura.
- O aumento da temperatura de alimentação da mistura clorofórmio-metanol se mostrou viável até uma certa faixa, tendo o melhor resultado em $T=321,1$ K. A melhor composição molar de alimentação foi em 0,4 de clorofórmio, resultado que está associado também a Equação 4.11, pois existe dependência, além de X_{D1} e X_{D2} , da composição de alimentação (Z_F). Para a composição molar de 0,4 de clorofórmio, a temperatura de alimentação não influenciou significativamente.
- Considerando a simulação inicial (modelo NRTL-HOC), as análises paramétricas reduziram o calor total dos refeedores e o TAC em aproximadamente 21,3% e 17,6%, respectivamente. Sendo assim, as análises paramétricas alcançaram resultados satisfatórios.

- Diante dos resultados expostos, o simulador COCO mostra-se que é uma ferramenta muito útil para simular processos químicos, principalmente por ser um *software* gratuito e disponível para toda comunidade acadêmica e industrial.

REFERÊNCIAS

ABRAMS, D S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AIChE Journal**, v. 21, n. 1, p. 116-128, 1975. DOI: 10.1002/aic.690210115

ABU-EISHAH, S. I.; LUYBEN, W. L. Design and control of a two-column azeotropic distillation system. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 24, n. 1, p. 132-140, 1985. DOI: 10.1021/i200028a024

ATKINS, P.; DE PAULA, J.; FRIEDMAN, R. **Físico-Química**, 8ª edição, v. 1. LTC: Rio de Janeiro, 2008.

BATTISTI, R.; CLAUMANN, C. A.; MARANGONI, C.; MACHADO, R. A. Optimization of pressure-swing distillation for anhydrous ethanol purification by the simulated annealing algorithm. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, p. 453-469, 2019. DOI: 10.1590/0104-6632.20190361s20180133

CAO, Y.; LI, M.; WANG, Y.; ZHAO, T.; LI, X.; ZHU, Z.; WANG, Y. Effect of feed temperature on economics and controllability of pressure-swing distillation for separating binary azeotrope. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 110, p. 160-171, 2016. DOI: 10.1016/j.cep.2016.10.011

CASTELLAN, G. W. **Fundamentos de Físico-Química**. 2ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 1995.

CHEN, S-F.; CHEN, Y-P.; TANG, M. Vapor-liquid equilibrium calculations of azeotropic mixtures using the Peng-Robinson equation of state and various mixing rules. **Journal of chemical engineering of Japan**, v. 27, n. 4, p. 512-516, 1994. DOI: 10.1252/jcej.27.512

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

COSTA, N. A. **Desenvolvimento computacional de novas metodologias de cálculos para propriedades termodinâmicas**. 437 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2003.

COSTA, N. A. **Modelagem Matemática da Termodinâmica Química**. 1ª. ed. Interciência, 2021.

COSTA, N.A. **Notas de Aulas: Termodinâmica do Equilíbrio**. UFPB, 2019.

DE LA O, C. M. C.; SÁNCHEZ, N. A. S.; MERINO, F. M. S. 203 p. **Aplicación del programa “COCO simulator” en la simulación de componentes de procesos de industrias químicas en el salvador, como una herramienta didáctica para la ingeniería química**. Trabalho de Graduação - Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad de El Salvador, San Salvador, 2017.

DOUGLAS, J. M. **Conceptual design of chemical processes**. New York: McGraw-Hill, 1988.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios**

das Operações Unitárias, 2ª Edição. LTC-Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, 1982.

FULGUERAS, A. M.; KIM, D. S.; CHO, J. Modeling and optimization study of pressure-swing distillation for the separation process of acetone–methanol mixture with vapor–liquid equilibrium analysis. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 49, n. 2, p. 84-96, 2018. DOI: 10.1252/jcej.14we424

FULGUERAS, A. M.; POUDEL, J.; KIM, D. S.; CHO, J. Optimization study of pressure-swing distillation for the separation process of a maximum-boiling azeotropic system of water-ethylenediamine. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 1, p. 46-56, 2016. DOI: 10.1007/s11814-015-0100-4

GHUGE, P. D.; MALI, N. A.; JOSHI, S. S. Comparative analysis of extractive and pressure swing distillation for separation of THF-water separation. **Computers & Chemical Engineering**, v. 103, p. 188-200, 2017. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2017.03.019

HAYDEN, J. G.; O'CONNELL, J. P. A generalized method for predicting second virial coefficients. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 14, n. 3, p. 209-216, 1975. DOI: 10.1021/i260055a003

GALANIDO, R. J.; KIM, D. S.; CHO, J. Separation of methanol-chloroform mixture using pressure-swing distillation: Modeling and optimization. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 37, n. 5, p. 850-865, 2020. DOI: 10.1007/s11814-020-0505-6

GILAT, A.; SUBRAMANIAM, V. **Métodos numéricos para engenheiros e cientistas: uma introdução com aplicações usando o MATLAB**. Bookman Editora, 2009.

HIAK, T.; KURIHARA, K.; KOJIMA, K. Vapor-liquid equilibria for acetone+ chloroform+ methanol and constituent binary systems at 101.3 kPa. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 39, n. 4, p. 714-719, 1994. DOI: 10.1021/je00016a017

HOSGOR, E.; KUCUK, T.; OKSAL, I. N.; KAYMAK, D. B. Design and control of distillation processes for methanol–chloroform separation. **Computers & Chemical Engineering**, v. 67, p. 166-177, 2014. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2014.03.026

IQBAL, A.; AHMAD, S. A. Strategies for separating pressure sensitive binary azeotropes. **Journal of King Saud University-Engineering Sciences**, v. 34, p. 88-97, 2022. DOI: 10.1016/j.jksues.2020.08.001

KIRAN, B.; JANA, A. K. A hybrid heat integration scheme for bioethanol separation through pressure-swing distillation route. **Separation and Purification Technology**, v. 142, p. 307–315, 2015. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.01.003

KORETSKY, M. D. **Termodinâmica para engenharia química**. Rio de Janeiro, LTC, 2007.

KOOIJMAN, H. A.; TAYLOR, R. **The ChemSep book**. Norderstedt, Germany: Books on Demand, 2000.

LIANG, S.; CAO, Y.; LIU, X.; LI, X.; ZHAO, Y.; WANG, Y.; WANG, Y. Insight into pressure-swing distillation from azeotropic phenomenon to dynamic control. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 117, p. 318-335, 2017. DOI:

10.1016/j.cherd.2016.10.040

LIGERO, E. L. **Separação da Mistura Etanol/Água Através da Técnica de Mudança de Pressão e Adição de Componente de Arraste – Economia de Energia**. 220 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

LUYBEN, W.; CHIEN, I-L. **Design and Control of Distillation Systems for Separating Azeotropes**. Wiley, 2010.

LUYBEN, W. L. Comparison of extractive distillation and pressure-swing distillation for acetone/chloroform separation. **Computers & Chemical Engineering**, v. 50, p. 1-7, 2013a. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2012.10.014

LUYBEN, William L. **Distillation design and control using Aspen simulation**. John Wiley & Sons, 2013b.

LUYBEN, W L. Comparison of extractive distillation and pressure-swing distillation for acetone– methanol separation. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 47, n. 8, p. 2696-2707, 2008. DOI: 10.1021/ie701695u

LUYBEN, W. L. Importance of pressure-selection in pressure-swing distillation. **Computers & Chemical Engineering**, v.149, p.107279, 2021. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2021.107279

MAHDI, T.; AHMAD, A.; NASEF, M.; RIPIN, A. State-of-the-art technologies for separation of azeotropic mixtures. **Separation & Purification Reviews**, v. 44, n. 4, p. 308-330, 2015. DOI: 10.1080/15422119.2014.963607

MAO, W.; CAO, Y.; SHEN, R.; ZHOU, J.; ZHOU, X.; LI, W. Heat integrated technology assisted pressure-swing distillation for the mixture of ethylene glycol and 1, 2-butanediol. **Separation and Purification Technology**, v. 241, p. 116740, 2020. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.116740

MCKETTA, J. J. **Unit Operations Handbook**. Volume 1- Mass Transfer. 1ª ed. CRC Press, 1992.

MULIA-SOTO, J. F.; FLORES-TLACUAHUAC, A. Modeling, simulation and control of an internally heat integrated pressure-swing distillation process for bioethanol separation. **Computers & Chemical Engineering**, v. 35, n. 8, p. 1532-1546, 2011. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2011.03.011

NUNES, I. C. **Procedimentos de partida aplicados à uma coluna de destilação extrativa para obtenção de etanol anidro**. 84 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Campina Grande, Campina Grande, 2015.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNEL, J. P. O. **The Properties of Gases and Liquids**. 5ª ed. McGraw-Hill, 2001.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AIChE journal**, v. 14, n. 1, p. 135-144, 1968. DOI: 10.1002/aic.690140124

SATYRO, M. A.; ALVES, P. M.; PICCOLI FILHO, D. E. Modelagem e Simulação de Processos: Conceituação Geral. **Revista Brasileira de Engenharia Química**, vol. 9, n. 4, p. 3-7, 1986.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation process principles: With applications using process simulators**. John Wiley & Sons, 2016.

TASSIOS, P. D. **Applied Chemical Engineering Thermodynamics**. Springer-Verlag, 1993.

WALAS, M. S. **Phase Equilibria in Chemical Engineering**. Butterworth Publisher, 1985.

WANG, K.; LI, J.; LIU, P.; LIAN, M.; DU, T. Pressure swing distillation for the separation of methyl acetate-methanol azeotrope. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 14, n. 3, p. e2319, 2019. DOI: 10.1002/apj.2319

WANG, Y.; BU, G.; WANG, Y.; ZHAO, T.; ZHANG, Z.; ZHU, Z. Application of a simulated annealing algorithm to design and optimize a pressure-swing distillation process. **Computers & Chemical Engineering**, v. 95, p. 97-107, 2016. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2016.09.014

WANG, Y.; KANG, MA.; MENGXIAO, Y.; YAO, D.; RUJIA, Y.; ZHAOYOU, Z.; JUN, G. An improvement scheme for pressure-swing distillation with and without heat integration through an intermediate connection to achieve energy savings. **Computers & Chemical Engineering**, v. 119, p. 439-449, 2018. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2018.09.012

WANG, Y.; CUI, P.; ZHANG, Z. Heat-integrated pressure-swing-distillation process for separation of tetrahydrofuran/methanol with different feed compositions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 17, p. 7186-7194, 2014. DOI: 10.1021/ie500235f

What is COCO? Cape open to cape open simulation environment. Disponível em: <https://www.cocosimulator.org/>. Acesso em: 15 de junho de 2021.

WIDAGDO, S.; SEIDER, W. D. Journal review. Azeotropic distillation. **AIChE Journal**, v. 42, n. 1, p. 96-130, 1996. DOI: 10.1002/aic.690420110

WILSON, G. M. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, n. 2, p. 127-130, 1964. DOI: 10.1021/ja01056a002

ZHANG, Q.; LIU, M.; LI, C.; ZENG, A. Heat-integrated pressure-swing distillation process for separating the minimum-boiling azeotrope ethyl-acetate and ethanol. **Separation and Purification Technology**, v. 189, p. 310-334, 2017. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.08.016

ANEXO

ANEXO A – Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor isobárico para o sistema binário clorofórmio (1) e metanol (2) a 1 atm.

Dados experimentais		
x_1	y_1	T (K)
0,018	0,046	336,92
0,147	0,305	332,03
0,208	0,391	330,36
0,241	0,433	329,54
0,316	0,498	328,30
0,379	0,544	327,59
0,410	0,563	327,32
0,470	0,593	326,89
0,509	0,605	326,72
0,540	0,621	326,61
0,599	0,635	326,51
0,641	0,645	326,48
0,647	0,648	326,48
0,672	0,655	326,48
0,691	0,657	326,50
0,718	0,663	326,53
0,751	0,679	326,60
0,823	0,707	326,92
0,834	0,715	326,93
0,949	0,815	329,54
0,974	0,875	330,98

Fonte: Hiak, Kurihara e Kojima (1994).

APÊNDICES

APÊNDICE A – Resumo da Construção do Fluxograma da mistura clorofórmio-metanol no *software* COCO/Chemsep.

Figura A1 - Página inicial do ambiente COFE de simulação.

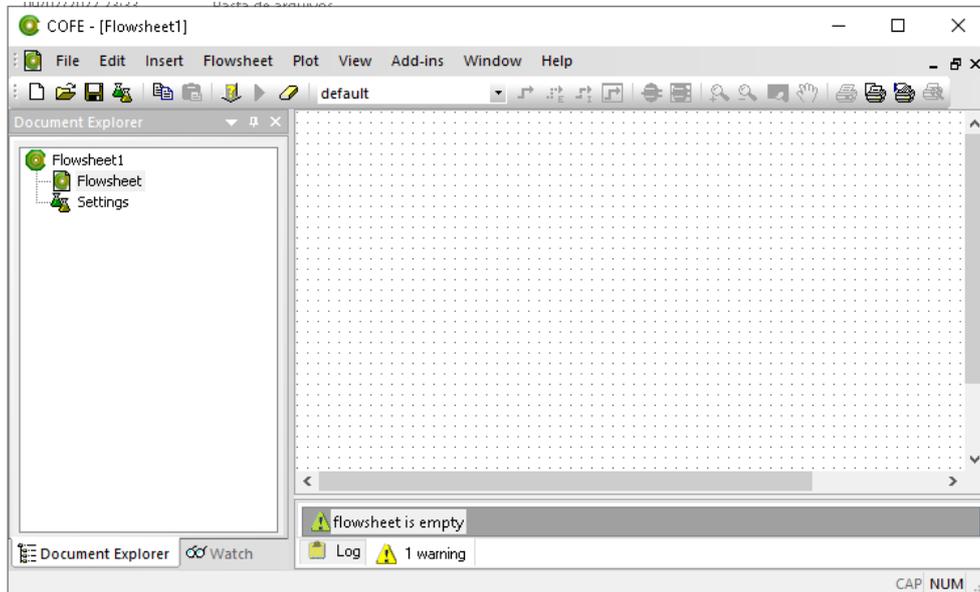


Figura A2 - Escolha dos componentes e pacote de propriedades termodinâmicas (TEA).

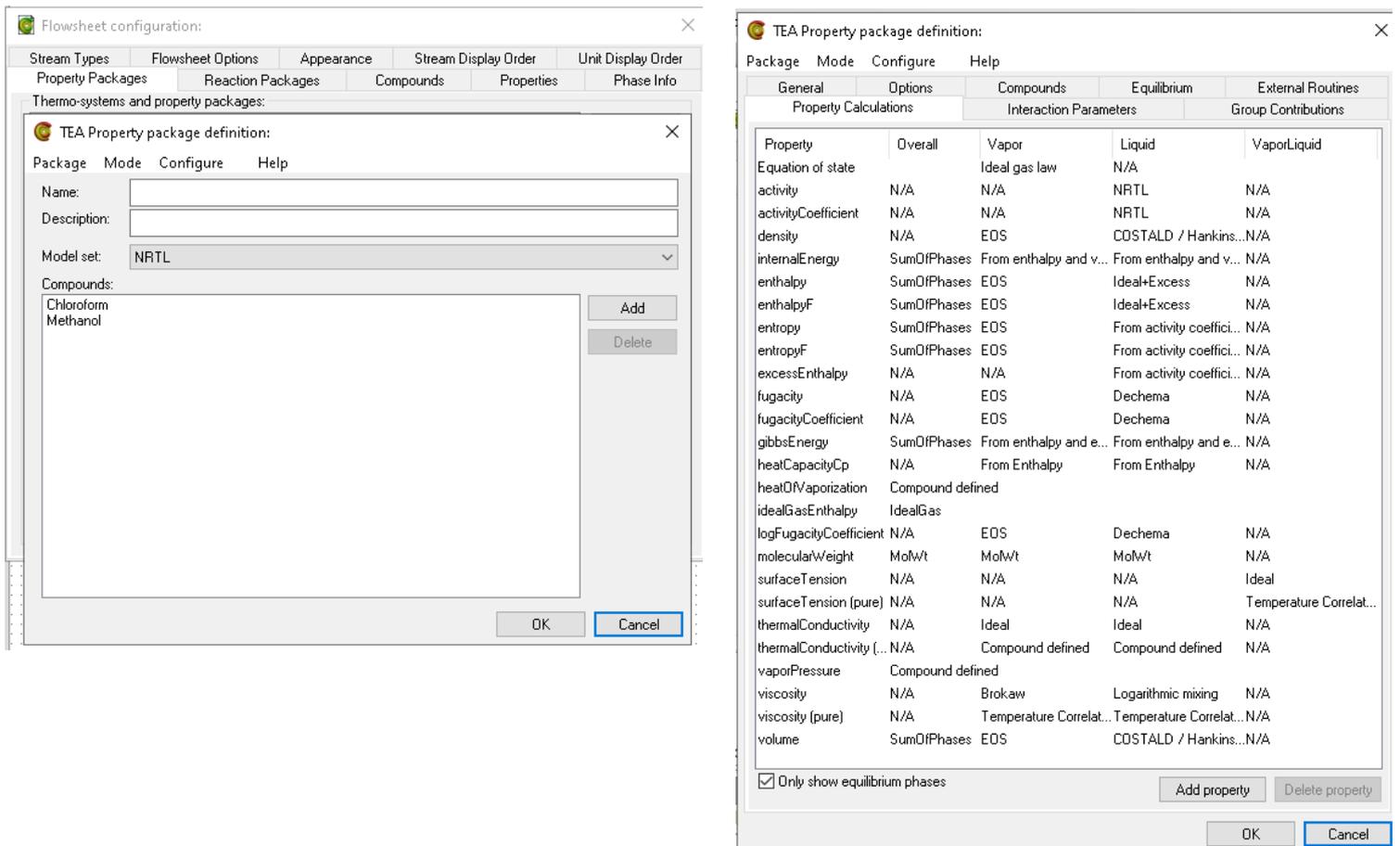


Figura A3 - Pacote COUSCUS com as operações unitárias disponíveis.

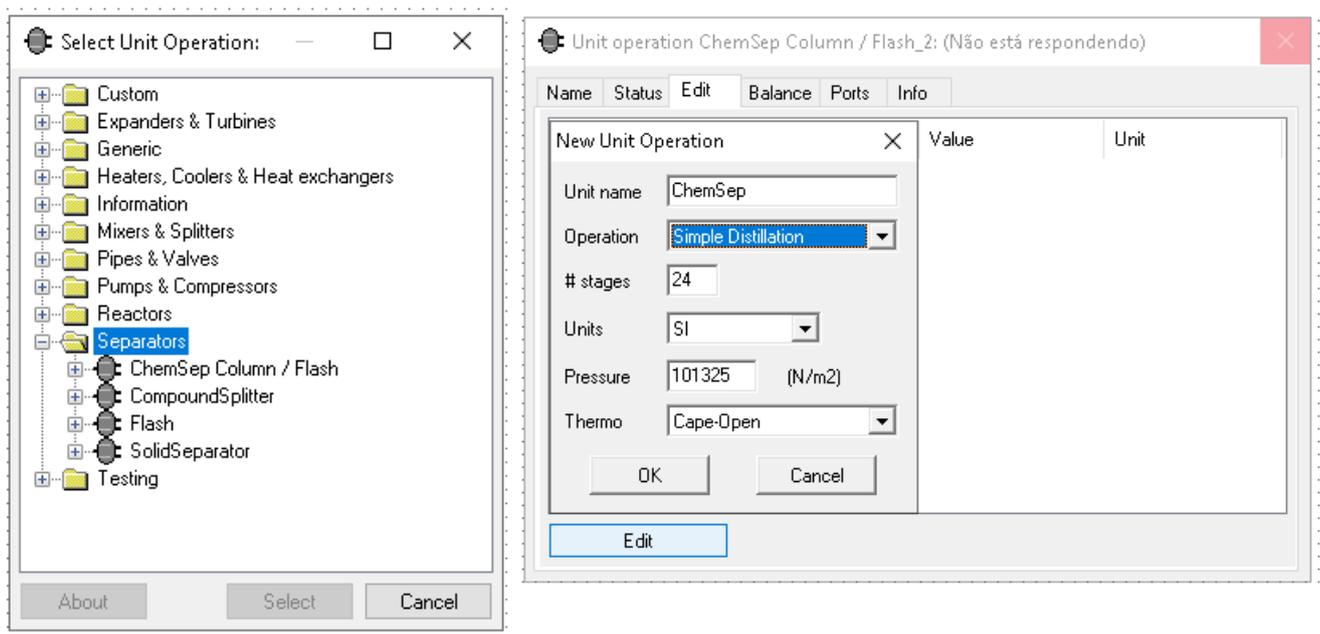


Figura A4 – Especificações da base e topo da coluna de destilação.

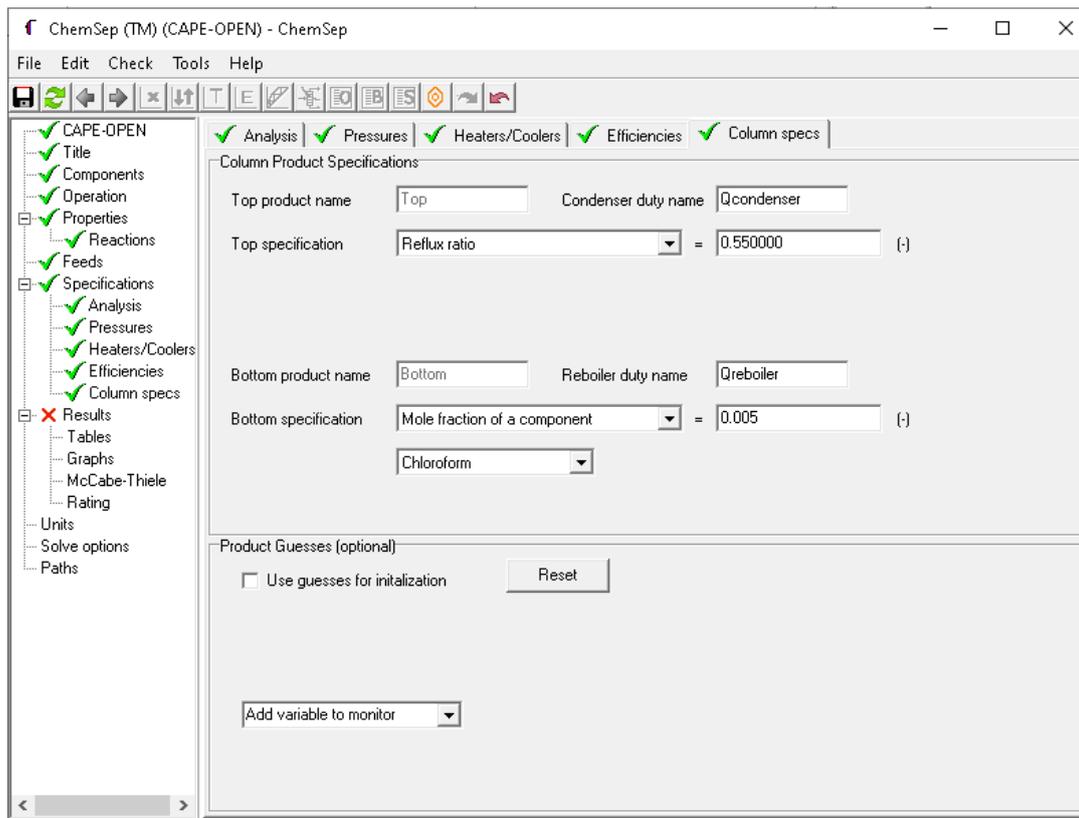
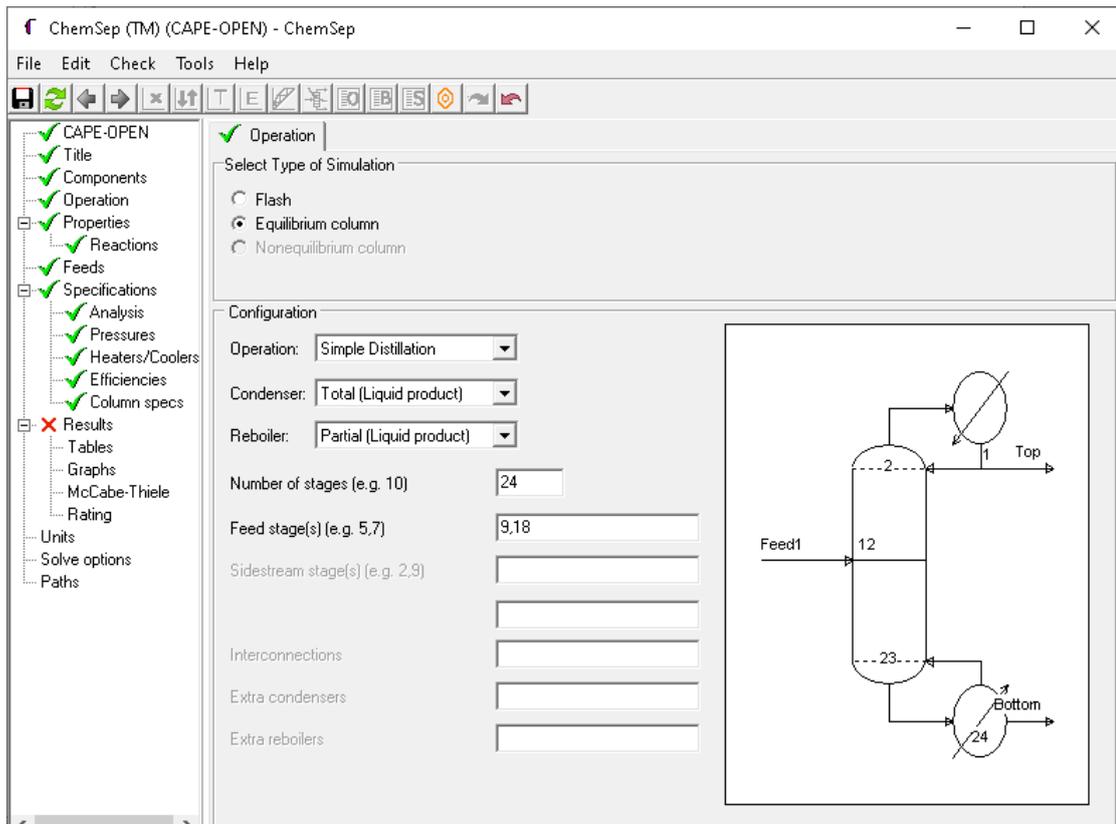


Figura A5 – Especificações dos estágios e trocadores de calor da coluna de destilação.



Os procedimentos das Figuras A4 e A5 foram omitidos para o caso da coluna HP, pois é realizado de forma análoga.

Figura A6 - Inserindo os dados da corrente de alimentação.

name	1	unit
Stream		
Connections		
Overall		
pressure	1	atm
temperature	300	K
mole fraction [Chloroform]	0.5	
mole fraction [Methanol]	0.5	
flow	100	kmol / h
MW	0.07570973	kg / mol
Compound flows		
Phase Fractions		
Liquid composition		
Overall properties		
Liquid properties		

Figura A7 – Configurando os acessórios: bomba e válvula

Unit operation Bomba:

Parameter	Value	Unit
Pressure spec.	Pressure	
Energy spec.	Efficiency	
Pressure increase	9	atm
Pressure	10	atm
Energy demand	2861.46575418	W
Adiabatic efficiency	0.75	
Thermo Version	1.1	
Ideal (reversible) energy demand	2146.09931564	W

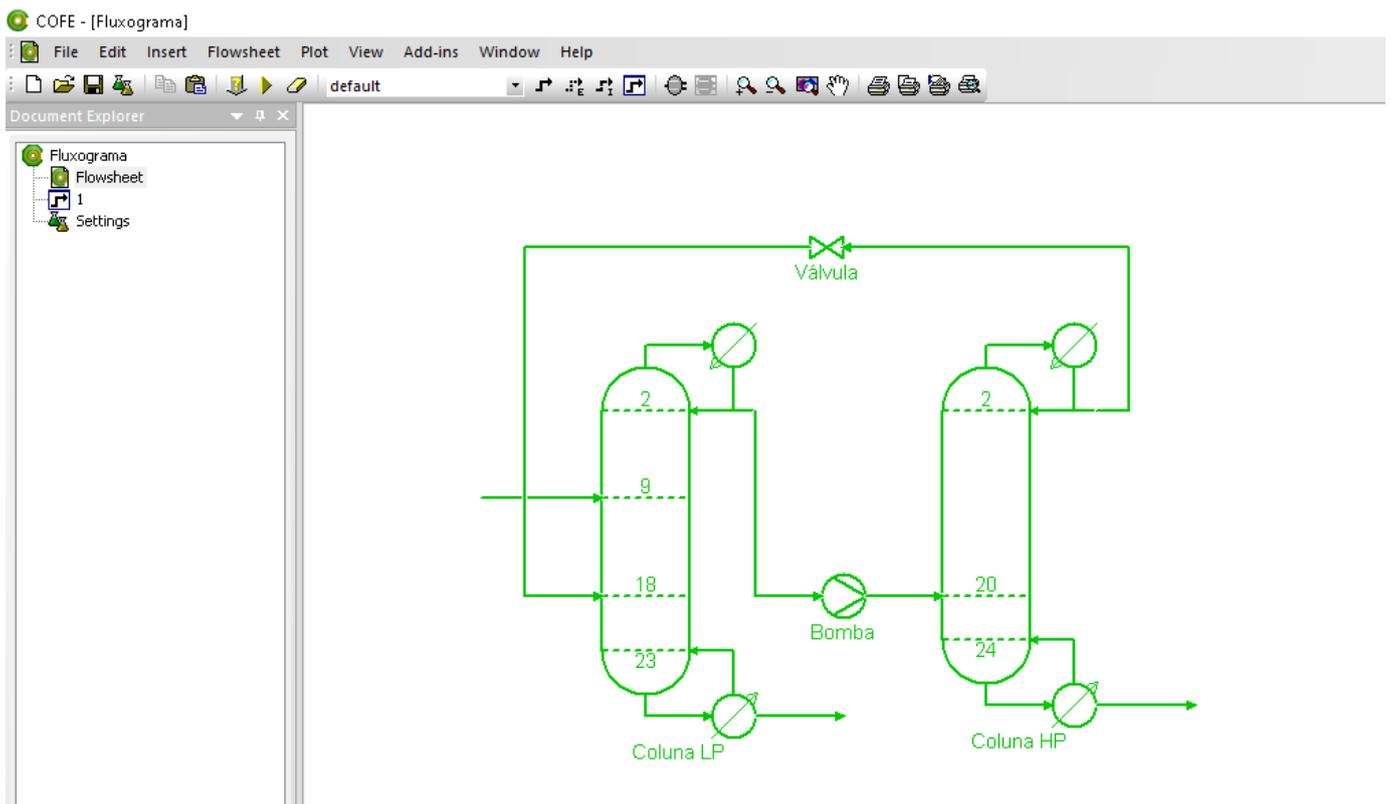
Edit

Unit operation Válvula:

Parameter	Value	Unit
Pressure spec.	Pressure	
Pressure difference	9	atm
Pressure	1	atm
Thermo Version	1.1	

Edit

Figura A8 – Simulação final: processo convergido.



APÊNDICE B – Gráfico de equilíbrio das frações líquida e vapor para a mistura clorofórmio-metanol. (A) Gráfico sem zoom. (B) Gráfico com zoom.

