



Universidade Federal
de Campina Grande

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE – UFCG
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA – CCT
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA – DEQ
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO – TCC

ANÁLISE ENERGÉTICA DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO POR MUDANÇA DE PRESSÃO

Renata Caroline de Farias Gonçalves

CAMPINA GRANDE

2021

RENATA CAROLINE DE FARIAS GONÇALVES

ANÁLISE ENERGÉTICA DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO POR
MUDANÇA DE PRESSÃO

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

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

Orientador: Prof. Romildo Pereira Brito.

CAMPINA GRANDE

2021

G635a Gonçalves, Renata Caroline de Farias.
Análise energética do processo de destilação por mudança de pressão
/ Renata Caroline de Farias Gonçalves. – Campina Grande, 2021.
62 f. : il. color.

Monografia (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Federal
de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.
"Orientação: Prof. Dr. Romildo Pereira Brito".
Referências.

1. Destilação por Mudança de Pressão. 2. Análise Energética.
3. Equilíbrio de Fases. 4. Processos Químicos – Modelagem – Simulação
– Otimização. I. Brito, Romildo Pereira. II. Título.

CDU 66.048.6(043)

Dedico este trabalho, primeiramente, a Deus. Dedico, também, aos meus amados pais e irmão. Sem eles, não seria capaz de estar aqui hoje.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser a minha fortaleza e ter me dado forças para persistir nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais Ricardo Kleber e Luiza Cláudia que desde o primeiro dia se esforçaram para que eu pudesse ter a melhor educação e que me apoiaram e me incentivaram, cada um a sua maneira, a chegar até aqui hoje. Vocês são meu exemplo de honestidade e respeito; sem vocês, eu não estaria aqui hoje.

Ao meu irmão Ricardo Kleber Filho por segurar minha mão em dias nublados e por me ajudar a seguir em frente com todas as conversas e brincadeiras. Mesmo sem nunca te dizer, saiba que você é minha fortaleza.

A Arthur Siqueira por todo amor e companheirismo e por acreditar em mim em momentos em que nem eu mesma acreditava. Ao longo destes mais de 3 anos, você me ajudou, no lado técnico e, ainda mais, no lado pessoal, me escutou e segurou minha mão. Obrigada por ser sempre por mim e por me entender como ninguém. Sou muito grata por ter você ao meu lado.

Às minhas amigas Ravena Medeiros e Wemilly Lucena, por estarem comigo desde a primeira semana da graduação, por escutar e compreender todas as minhas reclamações e por aguentarem firme comigo até este momento. A amizade de vocês trouxe leveza e felicidade para os meus dias.

Aos meus amigos, Rayanne Diógenes e Ricardo Mendonça, por dividirem momentos de alegria e de angústia comigo. Vocês contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional e foram fundamentais para que eu chegasse até aqui.

Às minhas amigas de infância, Gabriella Menezes, Izabelle Barbosa, Luanna Freitas, Marina Tavares, Thaianne Agra e Vitória Nunes, por crescerem junto comigo e por toda a compreensão em todas as vezes que não podia estar com vocês devido às atividades do curso.

À professora Karoline Dantas Brito por toda a confiança depositada em mim e por toda a amizade ao longo destes anos. Agradeço por me ensinar sobre a Engenharia Química e sobre a vida; a senhora faz parte de quem eu sou hoje. Que sorte a minha em poder conhecer a professora Karoline além da sala de aula.

Ao professor Romildo Pereira Brito pela orientação e por ter sido o primeiro a acreditar em meu potencial, me introduzindo na área de iniciação científica. Obrigada por todo o conhecimento transmitido. Ter alguém como o senhor por perto é sempre um prazer.

À banca de examinadores, professores Wagner Ramos e Luís Vasconcelos, por contribuírem e enriquecerem este trabalho com tanto conhecimento.

A todos os integrantes do Laboratório de Referência em Controle e Automação (LARCA). Vocês foram essenciais na minha formação.

A todos colegas e amigos encontrados do curso de Engenharia Química de 2017.1 que compartilharam estresses, alegria e conhecimento durante esses 5 anos.

A todos os professores da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da UFCG por contribuírem na minha formação profissional.

“O maior inimigo do conhecimento não é a ignorância, é a ilusão do conhecimento”.

Stephen Hawking

GONÇALVES, R. C. de F. **Análise Energética do Processo de Destilação por Mudança de Pressão**. 2021. 62p. Trabalho de Conclusão de Curso. Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, Paraíba. 2021.

RESUMO

A destilação é um dos métodos de separação mais antigos e importantes nas indústrias química e petroquímica, existindo uma multiplicidade referente a esse processo. No caso de misturas azeotrópicas, a destilação extrativa e por mudança de pressão são as mais presentes em escala industrial. Na primeira, um terceiro componente é adicionado à mistura, facilitando a separação. Já na segunda, opera com duas colunas a diferentes pressões distintas. A destilação por mudança de pressão é um processo ambientalmente correto e não requer agentes externos para promover a separação, tornando-se, assim, uma boa opção para minimizar danos ambientais para uso em escala industrial. Além desse fator, a destilação por mudança de pressão deve ser energeticamente integrada, de forma parcial ou total, e otimizada, visando à competitividade frente a outros métodos de separação em termos de consumo de energia. A otimização desse processo é vista na literatura com variados procedimentos e, para realizar tal atividade, simuladores comerciais são amplamente aplicados. Dessa forma, buscando meios de minimizar o gasto energético e utilizando uma técnica de intensificação para tal, o presente trabalho visa à avaliação do consumo de energia por meio de uma análise energética do processo de destilação por mudança de pressão (PSD). Para estruturar as análises do trabalho, a mistura metanol-clorofórmio foi selecionada. Com o uso do *software* Aspen Plus™, foram realizadas as simulações do processo e, por meio dos resultados obtidos, ao considerar a não-idealidade da fase vapor, é possível observar uma forte influência sobre o equilíbrio líquido-vapor. O procedimento de otimização proposto resultou em um maior consumo energético em relação ao trabalho de referência utilizado ao considerar a integração térmica do processo.

Palavras-chaves: Destilação por mudança de pressão, equilíbrio de fases, análise energética.

GONÇALVES, R. C. de F. **Energetic Analysis of the Pressure Swing Distillation Process.** 2021. 62p. Graduation. Final Paper. Chemical Engineering. Federal University of Campina Grande. Campina Grande, Paraíba. 2021.

ABSTRACT

Distillation is one of the oldest and most important separation methods in the chemical and petrochemical industries, and there is a multiplicity related to this process. For azeotropic mixtures, extractive and pressure swing distillation are the most common on an industrial scale. In the first, a third component is added to the mixture, facilitating separation. In the second, it operates with two columns at different different pressures. Pressure swing distillation is an environmentally friendly process and does not require external agents to promote separation, thus making it a good option to minimize environmental damage for use on an industrial scale. In addition to this factor, pressure change distillation must be energetically integrated, partially or totally, and optimized, aiming to be competitive against other separation methods in terms of energy consumption. The optimization of this process is seen in the literature with several procedures and, to perform this activity, commercial simulators are widely applied. Thus, seeking ways to minimize energy consumption and using an intensification technique to do so, the present work aims to assess energy consumption through an energy analysis of the pressure change distillation process (PSD). To structure the work analyses, the methanol-chloroform mixture was selected. With the use of Aspen Plus™ software, process simulations were performed and, through the results obtained, when considering the non-ideality of the vapor phase, it is possible to observe a strong influence on the liquid-vapor balance, causing a change in scenario regarding the use of thermal integration. The proposed optimization procedure resulted in a higher energy consumption in relation to the reference work used when considering the thermal integration of the process.

Keywords: Pressure swing distillation, phase equilibrium, energy analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação de uma coluna de destilação.	5
Figura 2 – Representação de um sistema de destilação extrativa.	7
Figura 3 – Representação de um sistema de destilação azeotrópica.	9
Figura 4 – Representação de um sistema de pervaporação.	9
Figura 5 – Representação de um sistema de destilação por mudança de pressão.	12
Figura 6 – Diagrama xy da mistura metanol-clorofórmio considerando (a) não-idealidade da fase líquida e (b) não-idealidade da fase vapor.	15
Figura 7 – Fluxograma do processo de destilação PSD sem integração térmica.	25
Figura 8 – Procedimento de otimização proposto (modelo sem integração térmica).	27
Figura 9 – Possíveis integrações térmicas para o processo de destilação <i>pressure swing</i>	28
Figura 10 – Fluxograma do processo de destilação <i>pressure swing</i> com integração térmica e uso do <i>calculator</i>	29
Figura 11 – Fluxograma do processo de destilação <i>pressure swing</i> com integração térmica, pré-aquecimento e uso do <i>calculator</i>	30
Figura 12 – Procedimento de otimização (modelo com integração térmica).	31
Figura 13 – Resultados ótimos do modelo sem integração considerando a não-idealidade da fase vapor.	35
Figura 14 – Resultados ótimos do modelo com integração parcial e pré-aquecimento considerando a não-idealidade da fase vapor.	40
Figura 15 – Resultados ótimos do modelo com integração total e pré-aquecimento considerando a não-idealidade da fase vapor.	44
Figura 16 – Resultados otimizados com integração térmica total e pré-aquecimento da considerando a não idealidade da fase vapor (PFD original).	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Misturas binárias sensíveis à pressão.	11
Tabela 2 – Dados da corrente de alimentação da mistura azeotrópica.	25
Tabela 3 – Dados operacionais das colunas de baixa (LP) e baixa (HP) pressão.	26
Tabela 4 – Matriz de dados resultantes do modelo sem integração térmica.	33
Tabela 5 – Resultados ótimos do modelo sem integração térmica.	34
Tabela 6 – Matriz de dados resultantes do modelo com integração térmica parcial e pré-aquecimento.....	37
Tabela 7 – Continuação da matriz de dados resultantes do modelo com integração térmica parcial e pré-aquecimento.....	38
Tabela 8 – Resultados ótimos do modelo com integração térmica parcial.....	39
Tabela 9 – Matriz de dados resultantes do modelo com integração térmica total e pré-aquecimento.....	41
Tabela 10 – Continuação da matriz de dados resultantes do modelo sem integração térmica e pré-aquecimento.	42
Tabela 11 – Resultados ótimos do modelo com integração térmica total.	43

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo Geral.....	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Separação via Destilação	4
3.2 Misturas Azeotrópicas.....	5
3.3 Processos de Separação de Misturas Azeotrópicas.....	6
3.3.1 <i>Destilação Extrativa.....</i>	6
3.3.2 <i>Destilação Azeotrópica</i>	8
3.3.3 <i>Pervaporação</i>	9
3.3.4 <i>Destilação por Mudança de Pressão</i>	10
3.4 Componentes Presentes na Mistura	12
3.4.1 <i>Metanol.....</i>	12
3.4.2 <i>Clorofórmio.....</i>	13
3.5 Mistura Metanol-Clorofórmio.....	14
3.6 Modelagem Matemática	15
3.6.1 <i>Equilíbrio de Fases.....</i>	15
3.7 Modelo Termodinâmico	18
3.7.1 <i>Non-Random Two-Liquid (NRTL).....</i>	19
3.7.2 <i>Redlich-Kwong (RK)</i>	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1 Materiais	23
4.2 Métodos.....	23
4.2.1 <i>Simulação e otimização do PSD sem integração térmica.....</i>	23
4.2.2 <i>Simulação e otimização do PSD com integração térmica</i>	27

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
5.1 Avaliação Energética do Sistema Sem Integração Térmica	32
5.2 Avaliação Energética do Sistema Com Integração Térmica.....	35
5.2.1 <i>Integração térmica parcial</i>	36
5.2.2 <i>Integração térmica total</i>	40
6. CONCLUSÃO	46
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

QR1	Carga térmica do <i>reboiler</i> da coluna de baixa pressão
QR2	Carga térmica do <i>reboiler</i> da coluna de alta pressão
QC1	Carga térmica do condensador da coluna de baixa pressão
QC2	Carga térmica do condensador da coluna de alta pressão
QR1AUX	Carga térmica do <i>reboiler</i> auxiliar
X1D1	Composição do clorofórmio na corrente de destilado da primeira coluna
X1D2	Composição do clorofórmio na corrente de destilado da segunda coluna
N_{FEED1}	Estágio de alimentação da mistura azeotrópica na primeira coluna
N_{FEED2}	Estágio de alimentação da mistura azeotrópica na segunda coluna
$N_{RECICLO}$	Estágio de alimentação do reciclo na primeira coluna
$N_{ESTÁGIOS}$	Número de estágios da coluna
RR1	Razão de refluxo da primeira coluna
RR2	Razão de refluxo da segunda coluna
QR_{TOTAL}	Carga térmica total dos <i>reboilers</i>
QC_{TOTAL}	Carga térmica total dos condensadores
QEXC	Calor excedido
REFHP	Vazão de refluxo da coluna de alta pressão
DIST1	Vazão destilado da coluna de baixa pressão

1. INTRODUÇÃO

A destilação é um dos métodos de separação mais antigos e importantes nas indústrias química e petroquímica. Mesmo com os mais variados processos de separação, a destilação, ainda, é uma das técnicas mais utilizadas. No entanto, apesar disso, faz-se necessário um alto investimento financeiro e, ainda, necessita de uma alta demanda de energia. Mesmo com essas desvantagens, industrialmente, a destilação permite a obtenção de altas taxas de produção e de ampla faixa de aplicação e, por isso, ainda é tão explorada (MOUSSA, 2001).

O consumo de energia em um processo de destilação é ainda maior em casos envolvendo misturas azeotrópicas. Uma mistura azeotrópica apresenta a mesma composição nas fases líquida e vapor, assemelhando-se a uma substância pura e, assim, inviabilizando a separação com alta pureza na sua forma mais convencional. Nesse caso, ou para misturas formadas por espécies com ponto de ebulição próximos, existem métodos capazes de passar por essa barreira à separação completa, tais como destilação extrativa, destilação azeotrópica, destilação com mudança de pressão e pervaporação.

O método de destilação por mudança de pressão ou *pressure swing distillation* (PSD) é uma técnica de separação com duas colunas operando a diferentes pressões de operação, em que um dos produtos com alta pureza é obtido em uma das extremidades das colunas, enquanto na outra extremidade há o reciclo da mistura com composições próximas às composições dos dois azeótropos (GALANIDO, 2020).

De acordo com Wei *et al.* (2013), para que o PSD seja viável, o ponto azeotrópico da mistura deve ser sensível à pressão de operação. Deve haver uma diferença de pressão suficiente para que haja um deslocamento de 5 a 10% do ponto azeotrópico para uma variação de pressão próxima de 10 atm entre as duas pressões.

Diversas misturas binárias ou ternárias podem ser separadas através do processo PSD. A mistura metanol-clorofórmio, por exemplo, é bastante utilizada como solvente para extração de substâncias bioativas de fontes biológicas nas indústrias farmacêuticas e de biotecnologia (VAN KAAM *et al.*, 2008). O ponto azeotrópico da mistura em questão é sensível à mudança de pressão e, portanto, o método PSD pode ser aplicado para separação da mistura.

Avaliar alternativas que possam proporcionar economia de energia, além de evitar maiores danos ambientais, é uma opção para redução do consumo energético dos

processos de separação via destilação e uma das possibilidades é a utilização da destilação por mudança de pressão.

A destilação por mudança de pressão é um processo ambientalmente correto por não requerer agentes para promover a separação (WEI *et al.*, 2013). No entanto, por haver um alto consumo de energia, os processos de destilação por mudança de pressão devem ser energeticamente integrados e otimizados.

A otimização consiste em selecionar o ponto ótimo dentre as variáveis de um sistema, a partir de possíveis condições operacionais, maximizando ou minimizando uma função objetivo. Isso implica em, por exemplo, obter uma maior produção com um menor consumo de energia e um menor custo, dentre outros fatores que podem ser analisados (EDGAR, 2007). Já a integração térmica é uma técnica de intensificação que visa à minimização do consumo de energia e pode ser implementada em processos de destilação. A implementação dessa técnica reduz gastos energéticos integrando termicamente correntes de processos.

Atualmente, um grande aliado para previsão de condições operacionais ótimas de um processo é a modelagem e a simulação. Por esse motivo, existem múltiplas metodologias de otimização encontradas na literatura e um dos *softwares* mais utilizados é o Aspen Plus™ com um extenso banco de dados capaz de auxiliar nessa tarefa.

Sendo assim, fazendo uso do simulador citado, foram realizados o desenvolvimento e a implementação de uma nova metodologia de otimização capaz de melhorar o desempenho do processo de destilação com mudança de pressão em termos de consumo energético e de convergência. A mistura binária metanol-clorofórmio é utilizada nesse trabalho para realizar o estudo, tendo os dados operacionais baseados no trabalho de Galanido (2020).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Esse trabalho tem como objetivo geral realizar a análise energética do processo de destilação por mudança de pressão (*pressure swing*) usando um novo procedimento de otimização para a separação da mistura metanol-clorofórmio, buscando meios de minimização do consumo energético.

2.2 Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo geral, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Modelar e simular o processo de destilação *pressure swing* em regime estacionário sem integração térmica;
- Aplicar uma metodologia de otimização para o processo sob estudo;
- Avaliar a aplicabilidade de integração térmica parcial e total no modelo do processo PSD;
- Avaliar o efeito do uso de refeedor auxiliar na coluna de baixa pressão do sistema;
- Avaliar o efeito da pressão sobre o equilíbrio líquido-vapor (ELV) da coluna de alta pressão do sistema;
- Comparar o consumo de energia resultante com a literatura de referência.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

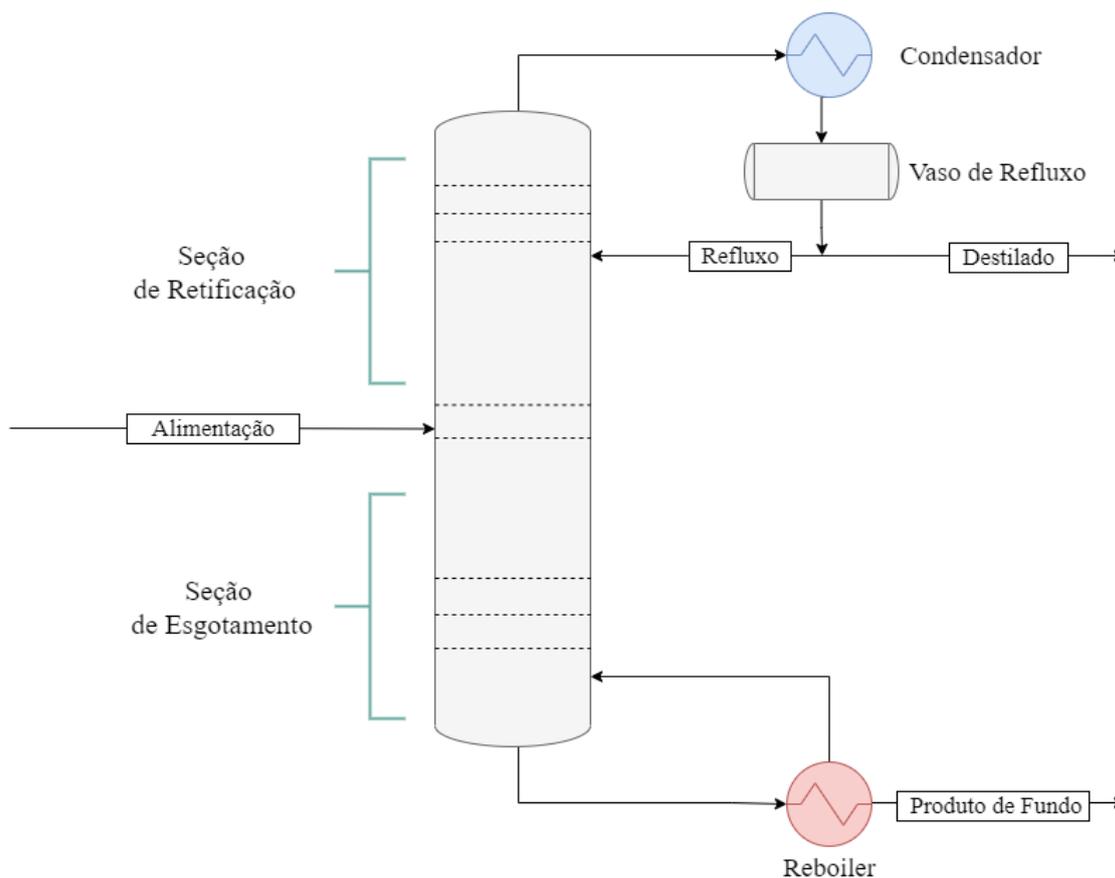
3.1 Separação via Destilação

A separação de misturas químicas se faz presente na maior parte dos processos industriais na atualidade com o intuito de alcançar especificações desejadas para comercialização de determinado produto ou para alimentação de equipamentos subsequentes em uma planta industrial. Mesmo após centenas de anos, sendo 1813 o ano de desenvolvimento da primeira coluna de destilação contínua vertical (KISTER, 1992), Caballero (2015) afirma que o processo de separação por destilação ainda é responsável por mais de 90% das separações, sendo responsável por 3% do consumo total de energia dos Estados Unidos.

Segundo Seader *et al.* (2011), a destilação é o método industrial mais comumente aplicado para separar misturas químicas. Este processo recebe uma mistura de dois ou mais componentes em uma coluna de destilação e tem por objetivo separá-los através da diferença de volatilidade entre os compostos. Após a separação, o componente mais leve (mais volátil), chamado de destilado, é retirado no topo e o componente mais pesado (menos volátil), chamado de produto de base, é retirado na base da coluna. Geralmente, a alimentação da coluna de destilação é um líquido ou uma mistura líquido-vapor.

Para que a separação ocorra na sua forma convencional, é necessário que as fases vapor e líquida estejam presentes e em constante contato em contracorrente no interior da coluna e, em geral, o líquido e vapor possuem os mesmos componentes, mas em quantidades relativas diferentes. Além disso, os componentes devem ter volatilidades diferentes (diferença acima de 1,50) para que eles se dividam entre as fases em graus diferentes e a separação entre eles deve ser via gravidade ou meios mecânicos (SEADER *et al.*, 2011).

Figura 1 – Representação de uma coluna de destilação.



Fonte: adaptado de Luyben (2013).

Quando os componentes apresentam volatilidades relativas muito próximas e não conseguem se separar por meio da destilação convencional, a mistura formada por esses compostos é chamada de mistura azeotrópica.

3.2 Misturas Azeotrópicas

Uma mistura é dita azeotrópica quando dois ou mais componentes submetidos à separação por destilação simples, ao alcançar determinada temperatura, não conseguem ser separados por se comportarem como um componente único, uma vez que apresentam composições nas fases vapor e líquida iguais.

Nunes (2015) afirma que existem dois fatores possíveis que ocasionam a formação de um azeótropo: diferença nas temperaturas de ebulição e grau de não-idealidade da mistura. O primeiro fator faz referência à volatilidade relativa e quanto menor a diferença nas temperaturas de ebulição dos componentes presentes na mistura, maior a

probabilidade de haver formação de um ponto azeotrópico. Já o segundo faz referência à Lei de Raoult, ou seja, quanto maior o desvio em relação à lei de Raoult, significa que mais distante da idealidade está a mistura e, conseqüentemente, maior a tendência de haver a formação de um ponto azeotrópico.

Um azeótropo pode ser classificado como de mínimo ou de máximo ponto de ebulição. Essa classificação se dá de acordo com os desvios em relação à lei de Raoult, sendo estes positivo ou negativo. Ainda de acordo com Nunes (2015), em casos de desvios positivos, resulta-se na formação de misturas azeotrópicas com pressão de vapor superior à pressão de vapor dos componentes puros ou, equivalentemente, com ponto de ebulição inferior ao ponto de ebulição do componente mais volátil, indicando um azeótropo de mínimo ponto de ebulição. De maneira análoga, em casos de desvios negativos, tem-se a formação de misturas azeotrópicas com pressão de vapor inferior à pressão de vapor dos componentes puros ou, equivalentemente, com ponto de ebulição superior ao ponto de ebulição do componente menos volátil, indicando um azeótropo de máximo ponto de ebulição.

A classificação de um azeótropo também se estende às suas fases. Um azeótropo é dito homogêneo se existir apenas uma fase líquida. Em situações de mais de uma fase presentes (fase líquida em equilíbrio com a fase vapor), o azeótropo é dito heterogêneo (SEADER *et al.*, 2011).

Visto que uma mistura azeotrópica não pode ser separada pela destilação convencional, é necessário buscar outros meios que viabilizem esse processo. Essa busca é importante pois separações ideais são raramente encontradas nas indústrias

3.3 Processos de Separação de Misturas Azeotrópicas

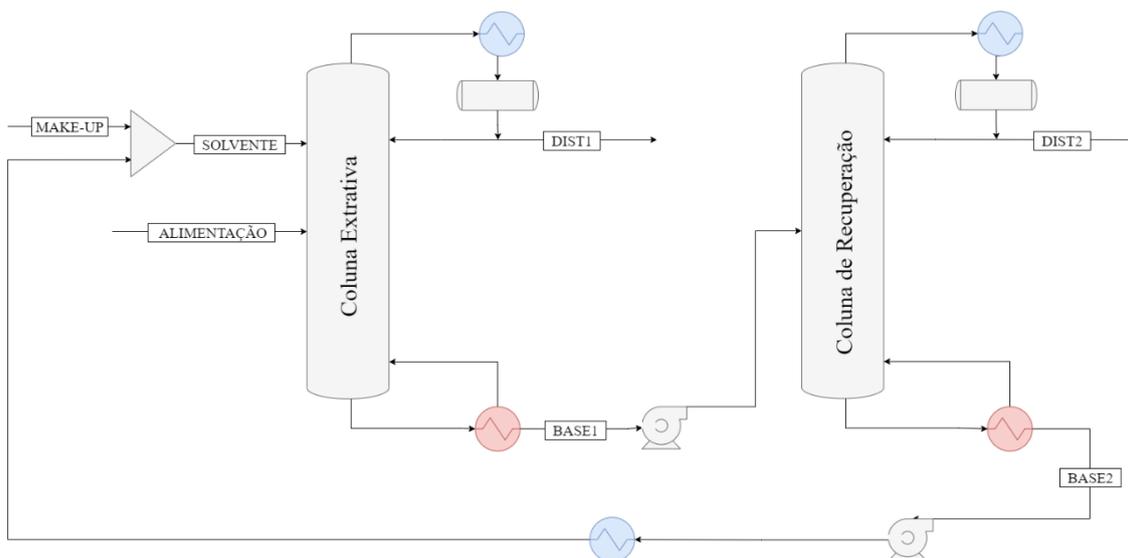
3.3.1 Destilação Extrativa

A destilação extrativa aparece como alternativa ao processo de destilação convencional. É um método de separação em que as volatilidades relativas dos componentes a serem separados são alteradas pelo uso de um componente adicional (solvente) com um ponto de ebulição superior. É de grande importância a escolha de um solvente adequado, pois este deve garantir que não haja formação de um novo azeótropo e que não haja separação de fases líquidas.

O sistema completo desse processo consiste em duas colunas de destilação: a primeira coluna é chamada de extrativa, na qual é realizada a “quebra” do azeótropo, e a segunda é chama de recuperação, sendo esta responsável pela recuperação do solvente. A coluna extrativa é alimentada pela corrente de mistura azeotrópica e pela corrente de alimentação do solvente. Nesse primeiro momento, o componente mais volátil é retirado no topo dessa coluna, enquanto o componente menos volátil e o solvente seguem para a segunda coluna. Já esta coluna separa esses dois componentes remanescentes por meio de uma destilação comum, na qual o solvente puro é retirado pelo fundo coluna, retornando ao processo (CORDEIRO, 2016).

A Figura 2 apresenta uma representação da destilação extrativa.

Figura 2 – Representação de um sistema de destilação extrativa.



Fonte: Autora (2021).

A destilação extrativa é uma opção para as misturas azeotrópicas, mas existem algumas exigências inerentes ao processo. Além de alterar a volatilidade relativa, o solvente deve possuir, preferencialmente, uma grande diferença de ponto de ebulição em relação aos componentes da mistura original, para que, assim, o solvente seja facilmente separado ao final do processo. Esse agente também não deve apresentar características reativas, corrosivas e tóxicas e deve possuir baixo custo (LUYBEN & CHIEN, 2010).

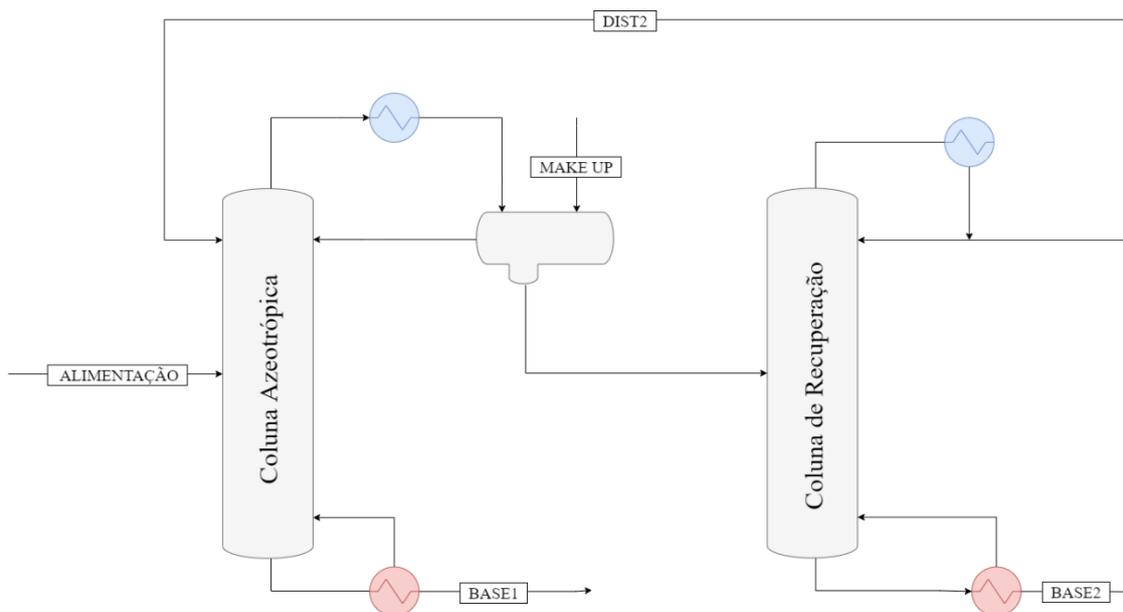
3.3.2 *Destilação Azeotrópica*

Assim como a destilação extrativa, a destilação azeotrópica é uma alternativa à separação de misturas azeotrópicas.

Na destilação azeotrópica, também é utilizado um solvente a fim de alterar a volatilidade relativas dos componentes da mistura. Porém, diferentemente da destilação extrativa, um azeótropo de mínimo ou de máximo ponto de ebulição é formado com a adição do solvente ao sistema, não havendo a separação das fases (REIS, 2002).

Ainda de acordo com Reis (2002), a destilação azeotrópica pode ser homogênea ou heterogênea. Sendo esta homogênea, o solvente forma um azeótropo de mínimo ou de máximo ponto de ebulição com um ou mais componentes da mistura original sem promover a separação das fases. Sendo heterogênea, há a formação de azeótropo de mínimo ponto de ebulição, promovendo a separação das fases. No topo da coluna azeotrópica, a mistura na fase vapor, com a composição do azeótropo, é separada em um decantador, resultando em duas fases líquidas: uma rica no componente mais volátil e outra no componente menos volátil. A destilação azeotrópica heterogênea é mais aplicada industrialmente por ser mais econômica, mas é um método de difícil operação e controle.

Figura 3 – Representação de um sistema de destilação azeotrópica.

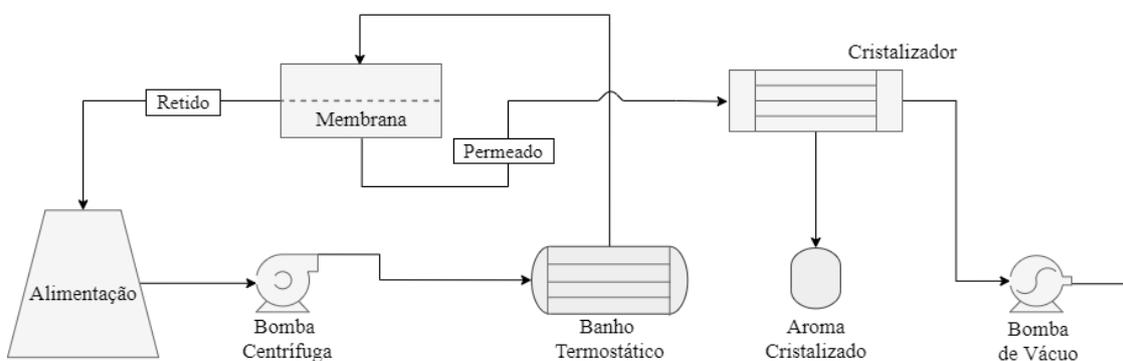


Fonte: Autora (2021).

3.3.3 Pervaporação

A pervaporação, mais uma possibilidade para separação de misturas azeotrópicas, é um processo de separação que faz uso de membranas como principal agente responsável pela separação. Segundo Alvarez (2005), a pervaporação é o único processo com o uso de membranas em que há mudança de fase. Nesse caso, uma mistura líquida se difunde através da membrana, promovendo a mudança de fase (líquido para vapor), sendo a diminuição da pressão parcial dos componentes permeados o princípio de funcionamento desse processo.

Figura 4 – Representação de um sistema de pervaporação.



Fonte: Autora (2021).

O transporte na pervaporação é dividido em três etapas: solução, difusão e evaporação. Esse método de separação é baseado em difusão e solubilização seletivas do produto em relação aos outros componentes, devido, principalmente, às interações físico-químicas entre o material da membrana e as moléculas da fase de alimentação. É possível afirmar que a destilação e a pervaporação são dois métodos de separação com princípios de separação completamente diferentes, mas com o mesmo objetivo final (PERIOTO, 2007).

3.3.4 Destilação por Mudança de Pressão

Um dos métodos de destilação amplamente aplicados para separação de misturas azeotrópica é a destilação por mudança de pressão (*pressure swing distillation* ou PSD). De modo geral, através da mudança de pressão, altera-se a volatilidade relativa das espécies sem a necessidade de um terceiro componente para realizar a separação.

Agora, de maneira mais detalhada, o método PSD é um processo de separação com duas colunas operando a diferentes pressões de operação (uma de baixa e outra de alta pressão), retirando produto de alta pureza de uma extremidade das colunas e reciclando as correntes da outra extremidade com composições perto dos dois azeótropos (GALANIDO, 2020). Para que esse processo seja viável, o ponto azeotrópico da mistura, deve ser sensível à pressão de operação (WEI *et al.*, 2013).

Diversas misturas binárias ou ternárias podem ser separadas através do processo PSD. A mistura metanol-clorofórmio, por exemplo, é bastante utilizada como solvente para extração de substâncias bioativas de fontes biológicas nas indústrias farmacêuticas e de biotecnologia (VAN KAAM *et al.*, 2008).

Devido ao alto consumo de energia na destilação por mudança de pressão, deve haver a integração térmica entre as duas colunas do processo PSD, de modo que o condensador da coluna de alta pressão (HP) seja o reboiler da coluna de baixa pressão (LP) e, assim, tornando o processo competitivo frente a outros métodos de separação de misturas azeotrópicas.

Existem duas possibilidades de sequência entre as colunas: a primeira coluna operando à baixa pressão e a segunda coluna operando à alta pressão (configuração LP-HP) ou o inverso (configuração HP-LP).

A Tabela 1 apresenta algumas das diversas misturas de interesse para o PSD por serem sensíveis à pressão.

Tabela 1 – Misturas binárias sensíveis à pressão.

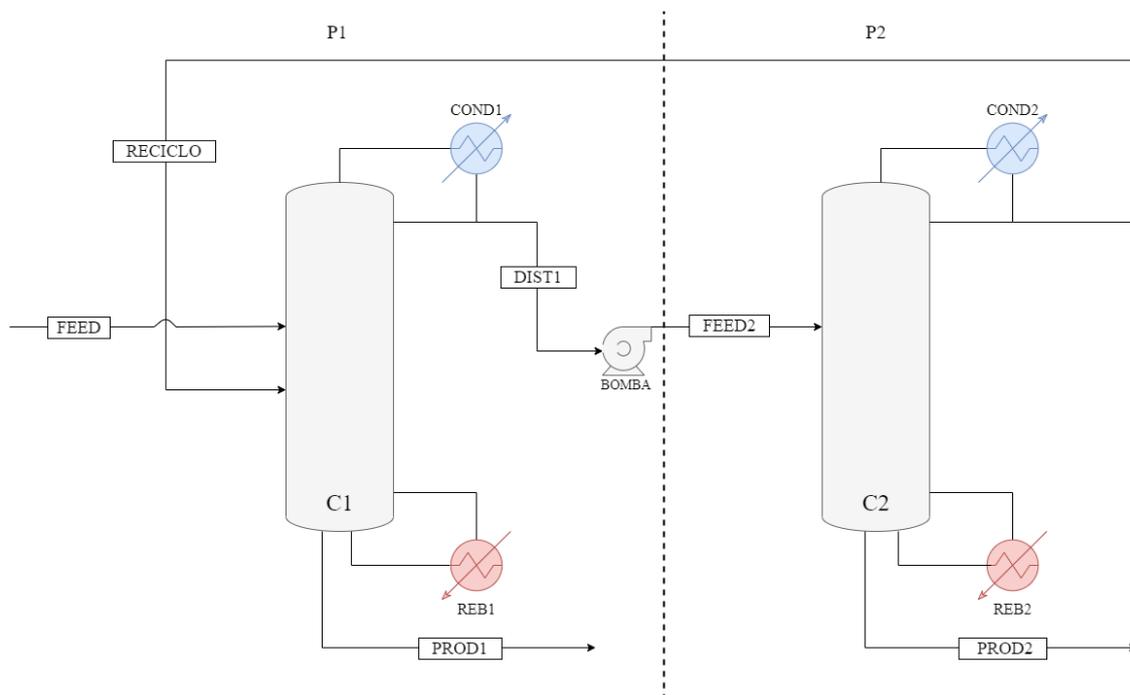
Água/Acetona	Metanol/Clorofórmio
Água/Etanol	Dimetilamina/Trimetilamina
Metanol/Acetona	Propanol/Ciclohexano
Etanol/Benzeno	Tetracloroeto de Carbono/Etanol
Anilina/Octano	Benzeno/Hexano

Fonte: Horsley (1952).

Como já é de conhecimento, o conceito básico do PSD é trabalhar com uma coluna de alta pressão (HP) e outra coluna de baixa pressão (LP). No entanto, esse método de separação possui configurações distintas, não apenas em relação ao posicionamento dessas colunas, mas, também, ao tipo de azeótropo com o qual está sendo trabalhado: azeótropo de mínimo ou de máximo ponto de ebulição (LUYBEN, 2012). No primeiro caso, o destilado da coluna são as correntes de reciclo, enquanto o produto é obtido na base das duas colunas. No segundo caso, o oposto ocorre.

Observando a Figura 5, é possível visualizar como se dispõe um sistema de destilação *pressure swing* simplificado para uma mistura binária azeotrópica de mínimo ponto de ebulição.

Figura 5 – Representação de um sistema de destilação por mudança de pressão.



Fonte: Autora (2021).

De maneira genérica, para as duas configurações que podem ser explicadas através da Figura 5, a primeira coluna (C1) recebe a alimentação da mistura original (FEED) juntamente com o reciclo proveniente da segunda coluna (C2) à determinada pressão P1. A espécie com composição à direita do azeótropo à pressão P1 é retirada na base da C1 (PROD1) na sua especificação de pureza, enquanto a mistura com composição próxima à composição do azeotrópica à pressão P1 (DIST1) segue para a C2 (FEED2). Nesta, à pressão P2, a espécie com composição à esquerda do azeótropo à pressão P2 (PROD2) é retirada como produto de fundo, ao passo que a corrente de topo (DIST2) é reciclada para a C1.

3.4 Componentes Presentes na Mistura

3.4.1 Metanol

Álcool metílico (CH_3OH), normalmente conhecido por metanol, é produzido a partir da síntese de gás (geralmente derivado do gás natural).

O metanol, com ponto de ebulição de $64,7^\circ\text{C}$ sob pressão atmosférica e peso molecular de $32,04 \text{ g/mol}$, é um líquido incolor, inflamável com chama invisível, além de

ser miscível em água. Tem aplicabilidade em plantas petroquímicas nas unidades de olefinas, na produção de biodiesel e éter dimetílico e, também, em indústrias químicas na preparação de formaldeídos, por exemplo (WITTCOFF *et al.*, 2004).

De acordo com Wittcoff *et al.* (2004), 36% do metanol é convertido em formaldeído. Além das aplicações de combustível, a síntese de ácido acético e anidrido acético compreende o segundo maior uso seguido por metacrilato de metila, ácido tereftálico, metilaminas, solventes e uma variedade de produtos químicos de baixo volume. O metanol também é usado na preparação de proteína de célula única.

Luttrel (2011) afirma que o metanol pode ser perigoso para o corpo humano, mesmo não sendo carcinogênico, visto que sua absorção no corpo é rápida, atingindo tecidos e órgãos, além de causar irritação no sistema respiração através de inalação, dores de cabeça, náusea, fraqueza, diminuição da visão, cegueira, seguida de um período de 12 horas assintomático, após o qual pode acarretar em parada respiratória, caso não haja tratamento. Os danos também podem atingir os olhos em casos de exposição.

3.4.2 Clorofórmio

Triclorometano (CHCl_3), nomenclatura oficial do popularmente conhecido clorofórmio, foi sintetizado, inicialmente, ainda no século 19. Em 1831, J. Von Liebig obteve o composto através de uma clivagem alcalina do cloral, enquanto M. E. Souberain se utilizou da ação do alvejante de cloro sobre etanol e acetona (ROSSBERG *et al.*, 2000). Atualmente, o clorofórmio é obtido por cloração do metano ou do clorometano (WITTCOFF *et al.*, 2004).

O clorofórmio, com ponto de ebulição de $61,3^\circ\text{C}$ sob pressão atmosférica e peso molecular em torno de $119,39\text{ g/mol}$, é um líquido completamente miscível com muitos solventes orgânicos e parcialmente miscível com água ($3,81\text{ g/kg}$ de H_2O). Esse composto é um líquido incolor, altamente volátil e neutro com um odor adocicado característico que pode ser utilizado como solvente para materiais diversos como gorduras, óleos, parafinas, iodo e enxofre. No entanto, por ser considerado tóxico, o clorofórmio está sendo cada vez mais substituído, enquanto o diclorometano está sendo cada vez mais utilizado como solvente (ROSSBERG *et al.*, 2000).

Segundo Wittcoff *et al.* (2004), por ser usado na produção de hidrofluorcarbonos, a produção do triclorometano aumentou cerca de 56000 toneladas métricas de 1998 a

2002. No entanto, é uma espécie causadora de câncer em animais, além de causar danos ao fígado. Dessa maneira, estão buscando classificá-lo como um carcinógeno limiar.

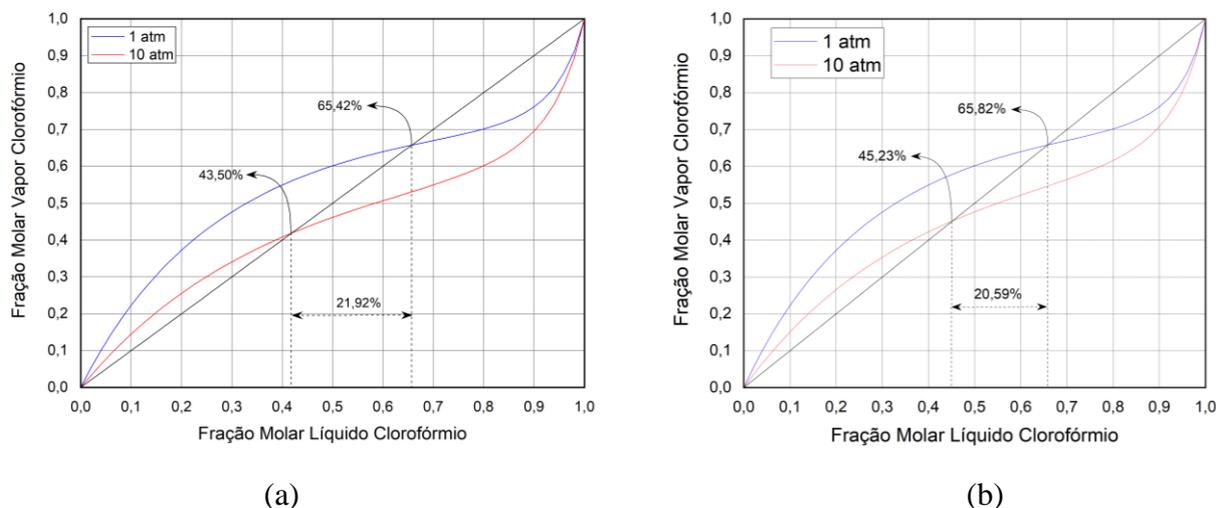
3.5 Mistura Metanol-Clorofórmio

Diversas misturas binárias ou ternárias podem ser separadas através do processo PSD. A mistura metanol-clorofórmio, por exemplo, é uma delas. É bastante utilizada como solvente para extração de substâncias bioativas de fontes biológicas nas indústrias farmacêuticas e de biotecnologia (VAN KAAM *et al.*, 2008). O ponto azeotrópico da mistura em questão é sensível à mudança de pressão e, portanto, o método PSD pode ser aplicado para separação desta mistura.

A mistura binária em questão possui um azeótropo de mínimo ponto de ebulição com composição em torno de 34% de metanol em base molar a 327K sob pressão atmosférica. Desse modo, utilizando a destilação convencional, não é possível realizar a separação entre esses dois componentes, levando ao uso de outros métodos de separação (HOSGOR *et al.*, 2014). Os pontos de ebulição dos componentes do azeótropo se diferem em menos de 5°C, sendo o do clorofórmio 61,3°C e do metanol 64,7°C.

A Figura 6 apresenta o diagrama xy da mistura metanol-clorofórmio. É possível analisar que, sob pressão atmosférica, a 65,42% em base molar de clorofórmio a 326,5K. Já a uma pressão de 10 atm, há uma mudança significativa na composição, a qual é de 43,50% em base molar de clorofórmio a 404,6K. Assim, é comprovado que existe um deslocamento considerável de 21,92% no ponto azeotrópico suficiente para aplicação do PSD.

Figura 6 – Diagrama xy da mistura metanol-clorofórmio considerando (a) não-idealidade da fase líquida e (b) não-idealidade da fase vapor.



Fonte: Autora (2021).

Uma vez que a mistura metanol-clorofórmio é considerada um azeótropo de mínimo ponto de ebulição, a configuração de destilação de ebulição mínima deve ser aplicada.

3.6 Modelagem Matemática

3.6.1 Equilíbrio de Fases

A separação de misturas de componentes químicos por destilação é possível, somente, se existir o equilíbrio entre as fases do sistema químico. Em cada estágio na coluna de destilação, a fase vapor e a fase líquida se mantêm em equilíbrio (equilíbrio líquido-vapor ou ELV) com certa diferença na composição, possibilitando, assim, a separação.

A maneira mais comum de representar o equilíbrio líquido-vapor é através da volatilidade relativa (α_{ij}), a qual pode ser considerada uma medida da dificuldade ou facilidade da separação de uma mistura. Quanto maior a volatilidade relativa, menor a dificuldade de separação e vice-versa. Esse fator é obtido através da Equação 1.

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \quad (1)$$

Sendo,

y_i e y_j as frações molares da fase vapor dos componentes i e j;

x_i e x_j as frações molares da fase líquida dos componentes i e j.

A razão entre as composições da fase vapor e líquida é chamada de valor-K (K-value) ou constante de equilíbrio. Cada componente em uma mistura que esteja em equilíbrio, possui um valor-K. A constante de equilíbrio é representada pela Equação (2).

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (2)$$

O equilíbrio entre as fases pode ser representado, também, por meio da igualdade entre as fugacidades ou os potenciais químicos.

$$f_i^L = f_i^V \quad (3)$$

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad (4)$$

Sendo,

f_i^L a fugacidade do componente i na fase líquida;

f_i^V a fugacidade do componente i na fase vapor.

μ_i^L o potencial químico do componente i na fase líquida;

μ_i^V o potencial químico do componente i na fase vapor.

A fugacidade é uma propriedade termodinâmica que possibilita determinar o coeficiente de atividade e o coeficiente de fugacidade. O primeiro representa a não-

idealidade da fase líquida, já o segundo representa a não-idealidade da fase vapor. Sistemas operando a pressões baixas ou moderadas podem desprezar esses termos, visto que podem ser considerados sistemas ideais.

Para sistemas não ideais na fase líquida, a equação da fugacidade é dada por:

$$f_i^L = \gamma_i^L x_i P_i^{vap} \quad (5)$$

Sendo,

γ_i^L o coeficiente de atividade do componente i na fase líquida;

x_i a fração molar do componente i na fase líquida;

P_i^{vap} a pressão de vapor do componente i na temperatura do sistema.

Para sistema não ideias na fase vapor, a equação da fugacidade é dada por:

$$f_i^V = \phi_i^V y_i P \quad (6)$$

Sendo,

ϕ_i^V o coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor;

y_i a fração molar do componente i na fase vapor;

P a pressão total do sistema.

Para sistemas ideais na fase líquida, incluindo o termo do coeficiente de atividade do componente i (γ_i), a equação da fugacidade é dada por:

$$f_i^L = x_i \gamma_i P_i^{vap} \quad (7)$$

Para sistema ideias na fase vapor, a equação da fugacidade é dada por:

$$f_i^V = y_i P \quad (8)$$

Sendo P , agora, a pressão parcial do componente i .

Substituindo as Equações (5) e (6) na Equação (3), tem-se a relação geral entre as fases.

$$\gamma_i^L x_i P_i^{vap} = \phi_i^V y_i P \quad (9)$$

Os coeficientes de atividade e de fugacidade devem ser calculados, uma vez que uma mistura azeotrópica se trata de uma mistura não ideal; logo, faz-se necessário encontrar essas variáveis para tornar o equacionamento fidedigno ao sistema. Essas variáveis podem ser calculadas através da equação de Antoine, a qual relaciona a pressão de vapor e a temperatura de substâncias puras.

$$\ln P_i^{vap} = C_{1i} + \frac{C_{2i}}{T + C_{3i}} + C_{4i}T + C_{5i} \ln T + C_{6i} T^{C_{7i}} \quad (\text{Para } C_{8i} \leq T \leq C_{9i}) \quad (10)$$

Sendo C_{1i} a C_{7i} os parâmetros do modelo e C_{8i} e C_{9i} os limites de temperatura em que a equação é válida.

3.7 Modelo Termodinâmico

Como já foi dito, para misturas as quais apresentam comportamentos não ideias na sua fase líquida, formando, assim, pontos azeotrópicos, o coeficiente de atividade deve ser obtido. Para isso, existem modelos termodinâmicos empíricos em função da temperatura e da composição que se utilizam de parâmetros de interação binária. Os modelos mais conhecidos são: Wilson, *Non-Random-Two-Liquid* (NRTL) e *Universal*

Quase Chemical (UNIQUAC). Deve ser feito um estudo baseado nas condições do sistema químico em estudo para que seja feita a escolha do modelo termodinâmico mais adequado (SMITH *et al.*, 2007).

Seader *et al.* (2011) afirmam que os modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC são adequados em sistema que apresentam miscibilidade parcial, sistemas moderadamente não ideais e sistemas multicomponentes líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor. Já o modelo de Wilson é bastante aplicado para soluções multicomponentes e de compostos polares, mas não é capaz de prever miscibilidade limitada. No caso da mistura metanol-clorofórmio, a literatura recomenda o uso do modelo NRTL (HOSGOR *et al.*, 2014; GALANIDO, 2020).

A baixas pressões, desvios do comportamento ideal se dão principalmente devido à fase líquida. Porém, à medida que a pressão aumenta, as moléculas de gases passam a colidir assiduamente devido ao menor volume e, assim, a fase vapor não pode ser mais considerada na sua idealidade (teoria cinética dos gases ideais). Logo, são necessárias equações de estados que possam corrigir a não-idealidade da fase vapor. Alguns exemplos são: Peng-Robinson (PR), Redlich-Kwong (RK) e Soave Redlich-Kwong (SRK).

3.7.1 Non-Random Two-Liquid (NRTL)

Para um sistema multicomponente, seja ele líquido-vapor, líquido-líquido ou líquido-líquido-vapor, o modelo termodinâmico NRTL (*non-random two-liquid*) pode ser aplicado para representar a não-idealidade da fase líquida.

A expressão que representa modelo é dada conforma a Equação (11).

$$\ln\gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (11)$$

Sendo,

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (12)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T \quad (13)$$

$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij}(T - 273,15K) \quad (14)$$

$$\tau_{ii} = 0 \quad (15)$$

$$G_{ii} = 1 \quad (16)$$

γ = coeficiente de atividade do componente;

x = fração molar do componente na fase líquida;

T = temperatura;

a, b, e, f, G, τ = parâmetros de interação binária.

Os parâmetros a_{ij} e b_{ij} estão relacionados à energia característica da interação entre as moléculas i e j , e o parâmetro α_{ij} é a constante não randômica para interação binária. Os parâmetros binários a_{ij} , b_{ij} , e_{ij} e f_{ij} são assimétricos. Portanto, os componentes na mistura não se distribuem uniformemente conforme a teoria de composição local

3.7.2 Redlich-Kwong (RK)

Uma equação de estado (EOS) deve descrever o comportamento dos sistemas termodinâmicos, estimando e prevendo a não-idealidade do equilíbrio líquido-vapor para as mais variadas faixas de temperatura, pressão e composição. De acordo com Comim *et al.* (2010), a EOS contribui na escolha correta de solventes, no alcance de sequências de operações mais vantajosas e na otimização de dimensões das operações unitárias

Utilizando a equação de estado de Van der Waals, os estudiosos Otto Redlich e Joseph Kwong desenvolveram uma equação com melhorias significativas na predição de propriedades da fase vapor. As modificações propostas pelos autores garantem uma melhor predição da isoterma crítica e do segundo coeficiente do virial.

Segundo Mathias (1983), a equação de estado Redlich-Kwong pode ser aplicada em processamento de hidrocarbonetos e mistura de gases leves na forma de altas pressões para determinar parâmetros a partir de regressão dos dados experimentais de pressão de vapor para obter os melhores resultados possíveis para o equilíbrio de fases.

O coeficiente de fugacidade, fator que representa a não-idealidade da fase vapor, é estimado por meio da Equação (17).

$$\ln\varphi_i = Z_i - 1 - \ln(Z_i - \beta_i) - q_i I_i \quad (17)$$

$$\beta_i = \frac{bP}{RT} \quad (18)$$

$$q_i = \frac{a(T)}{bRT} \quad (19)$$

$$Z_i = \frac{P}{\rho RT} \quad (20)$$

$$I_i = \frac{1}{\theta - \epsilon} \ln\left(\frac{Z + \theta\beta}{Z + \epsilon\beta}\right) \quad (21)$$

Sendo,

φ_i = coeficiente de fugacidade do componente i da mistura;

Z_i = fator de compressibilidade (PVIRT) do componente da mistura;

β_i = parâmetro, equações de estado cúbicas do componente i da mistura;

q_i = parâmetro, equações de estado cúbicas do componente i da mistura;

I_i = parâmetro, equações de estado cúbicas do componente i da mistura.

Dessa forma, a equação de Redlich-Kwong é representada pela Equação (22). Por meio desta, é possível calcular a pressão P da Equação (20).

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b)} - 1 - \ln(Z_i - \beta_i) - q_i I_i \quad (22)$$

$$a(T) = \frac{\psi R^2 T_c^2}{P_c} \quad (23)$$

Sendo,

P = Pressão do gás;

R = Constante dos gases;

T = Temperatura;

$a(T)$ = Constante que corrige o potencial de atração das moléculas;

V = Volume molar ou específico;

b = Constante que corrige o volume;

ψ = Constante, equações de estado cúbicas;

T_c = Temperatura crítica;

P_c = Pressão crítica.

Em geral, é um modelo com aplicabilidade para sistemas em pressões baixas a moderadas (pressão máxima de 10 atm) para os quais a não-idealidade da fase de vapor é pequena.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

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

O estudo tem como foco simulações para a separação da mistura metanol-clorofórmio utilizando a *pressure-swing distillation* (PSD), todas em estado estacionário, com e sem integração térmica. Sendo assim, as simulações do processo de destilação por mudança de pressão foram realizadas utilizando o *software* comercial *Aspen Plus*TM versão 11.0 desenvolvido pela empresa *Aspen Tech*. Este *software* é capaz de simular, de forma rigorosa, os mais diversos processos no regime estacionário.

O sistema sob estudo é a mistura binária azeotrópica metanol-clorofórmio. Nesse sistema, há a formação de um azeótropo de mínimo ponto de ebulição, de modo que, sob pressão atmosférica e temperatura de 327K, tem-se a ocorrência do azeótropo com composição de 34% em base molar de metanol. Os pontos de ebulição dos componentes do azeótropo se diferem em menos de 5°C, sendo o do clorofórmio 61,3°C e do metanol 64,7°C.

Foram considerados nas simulações, os mesmos parâmetros de vazão, composição e temperatura de alimentação da mistura azeotrópica utilizados no trabalho de Galanido (2020).

4.2 Métodos

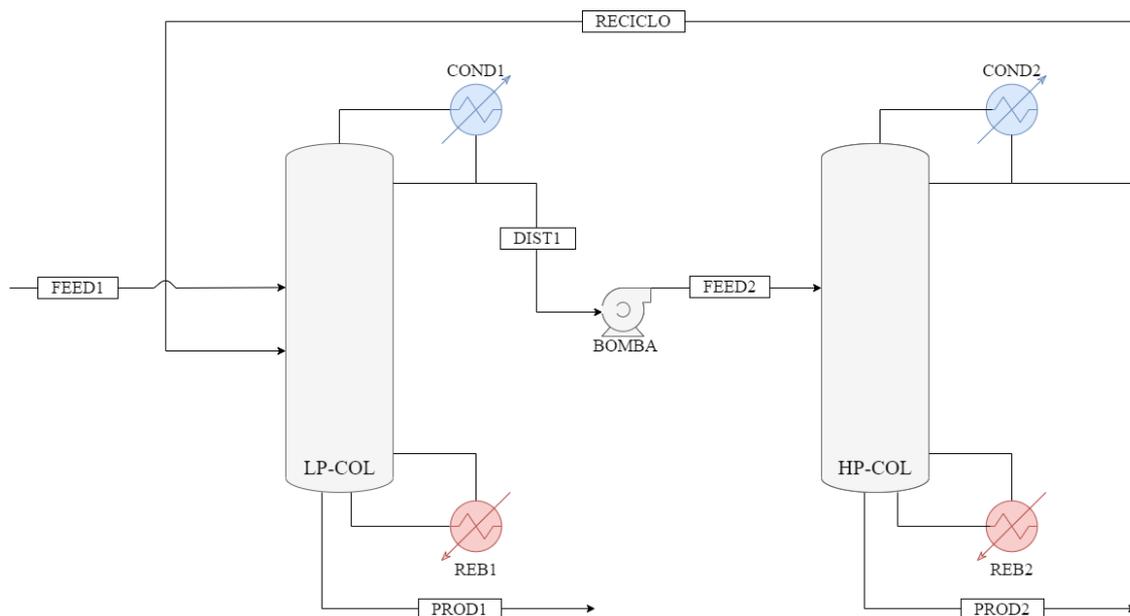
4.2.1 Simulação e otimização do PSD sem integração térmica

Por padrão, o simulador resolve os fluxogramas no modo sequencial modular: cada bloco é resolvido um a um, sendo os *outputs* (correntes de saída) de um bloco os *inputs* (correntes de entrada) do outro. Cada bloco deve receber a quantidade de informações necessárias para que seja possível o desenvolvimento da simulação e, a partir disso, os modelos matemáticos embutidos realizam balanços de massa e de energia, possibilitando os devidos cálculos.

Com as propriedades termodinâmicas estabelecidas para cada componente presente nas simulações disponíveis, foi executada a montagem dos fluxogramas. As colunas de destilação foram representadas pela rotina interna RadFrac do *Aspen PlusTM*.

Para simular o processo, uma das principais etapas a serem realizadas, senão a principal, é a escolha do modelo termodinâmico. Dessa forma, o modelo termodinâmico considerado para representar a não-idealidade da fase líquida através do cálculo dos coeficientes de atividade foi NRTL (*non-random two-liquid*), modelo este mais indicado na literatura (HOSGOR *et al.*, 2014; GALANIDO, 2020); tendo em vista que há uma coluna operando a alta pressão, a correção da não-idealidade da fase vapor foi realizada através da equação de estado de Redlich-Kwong (RK).

A Figura 7 apresenta o fluxograma do processo PSD sem integração térmica. No topo da primeira coluna (coluna de baixa pressão) é obtida uma mistura próxima do ponto azeotrópico da mistura metanol-clorofórmio na referida pressão de operação, enquanto na base é obtido metanol de elevada pureza. Na segunda coluna (coluna de alta pressão), no topo é obtido uma mistura próxima do ponto azeotrópico da mistura metanol-clorofórmio na pressão de operação da referida coluna, enquanto clorofórmio de alta pureza é obtido na base. O destilado da primeira coluna alimenta a segunda, enquanto o destilado da segunda retorna para a primeira. Apenas a configuração LP-HP foi avaliada nesse trabalho, entretanto o procedimento de otimização proposto também vale para a configuração HP-LP.

Figura 7 – Fluxograma do processo de destilação PSD sem integração térmica.

Fonte: Autora (2021).

Conforme descrito anteriormente, na reprodução dos fluxogramas, o modelo termodinâmico NRTL e a equação de estado RK foram utilizados para a primeira parte deste trabalho para calcular os coeficientes de atividade e fugacidade, representando a não-idealidade das fases líquida e vapor.

Os fluxogramas com e sem integração térmica foram reproduzidos a partir dos dados operacionais encontrados no trabalho de Galanido (2020) conforme mostram a Tabela 2 e a Tabela 3. Na coluna de baixa pressão, o produto de base obtido é o metanol, enquanto na coluna de alta pressão é retirado o clorofórmio.

Tabela 2 – Dados da corrente de alimentação da mistura azeotrópica.

Fração molar de metanol	0,5
Fração molar de clorofórmio	0,5
Vazão de alimentação (kmol/hr)	100
Temperatura (K)	300
Pressão (atm)	1

Fonte: Galanido (2020).

Tabela 3 – Dados operacionais das colunas de baixa (LP) e alta (HP) pressão.

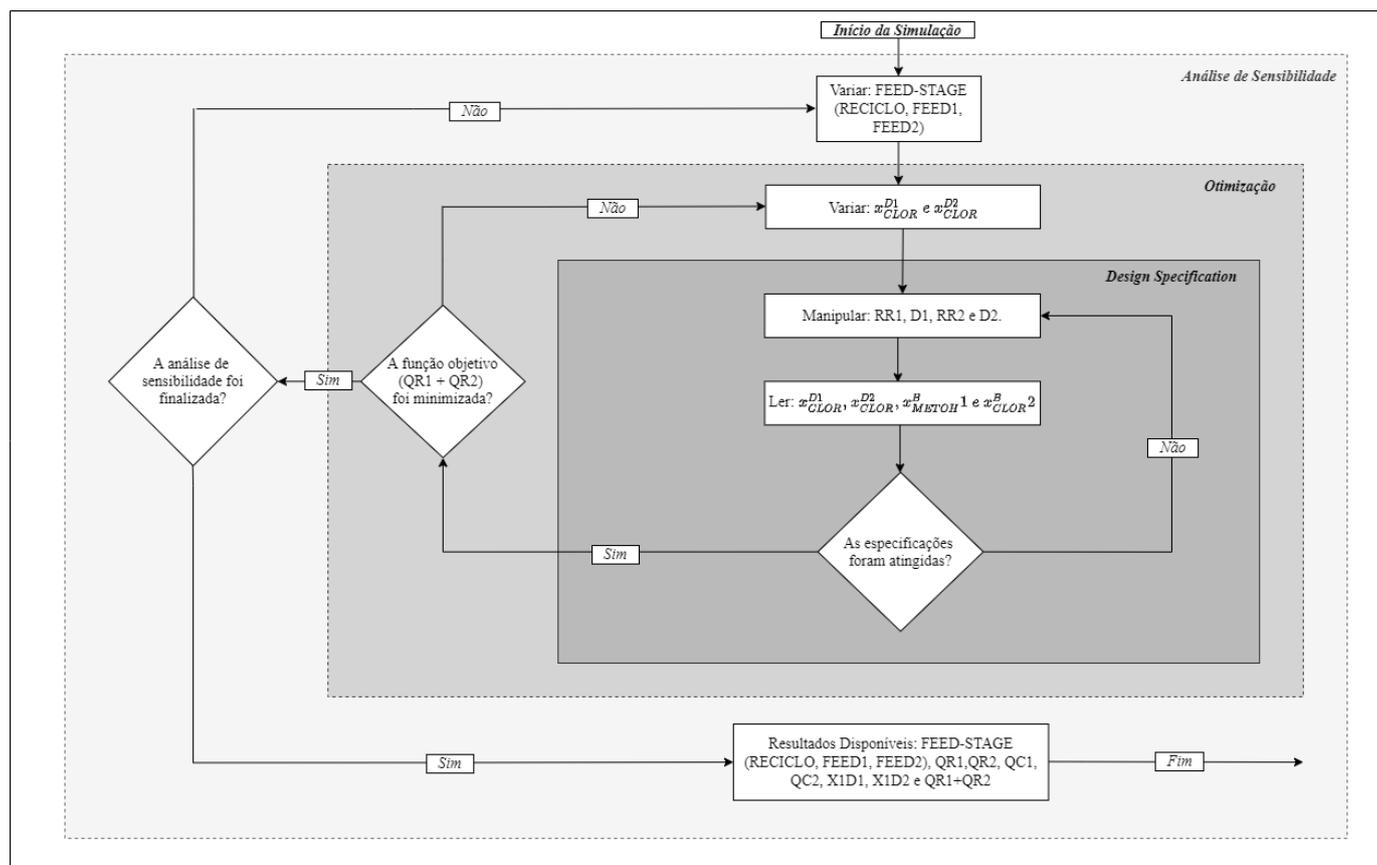
Especificação das Colunas	Baixa Pressão (LP)	Alta Pressão (HP)
Número de estágios	22	16
Estágio de alimentação da mistura azeotrópica	7	11
Estágio de alimentação do reciclo	14	–
Corrente de base (%mol)	99,5	99,5
Destilado (%mol de clorofórmio)	64	46
Taxa de destilado (kmol/hr)	145,9	95,9
Vazão de base (kmol/hr)	50	50
Razão de refluxo	0,37	0,54
Pressão	1	10
Tipo de condensador	Total	Total

Fonte: Galanido (2020).

No modelo sem integração térmica foi aplicado o procedimento inicial de otimização, o qual sugere realizar a minimização das cargas térmicas dos *reboilers* das colunas LP e HP. Sendo assim, a função objetivo foi definida como sendo o somatório dessas cargas térmicas no bloco de otimização do simulador.

A Figura 8 apresenta o fluxograma do procedimento proposto para a otimização energética do modelo sem integração térmica. O procedimento consiste em uma análise de sensibilidade para as variáveis discretas (posição das alimentações), em conjunto com o método usado para otimização (BOBYQA) das variáveis contínuas (fração molar de clorofórmio no topo de cada coluna). Ao final da otimização, é gerada uma matriz de resultados. Cada coluna dessa matriz representa o resultado de uma variável e qualquer informação referente ao processo pode ser obtida por meio desta. Dessa forma, é possível observar, por exemplo, qual a melhor posição para alimentar cada uma das colunas enquanto se tem o menor consumo de energia dos *reboilers*.

Figura 8 – Procedimento de otimização proposto (modelo sem integração térmica).



Fonte: Autora (2021).

4.2.2 Simulação e otimização do PSD com integração térmica

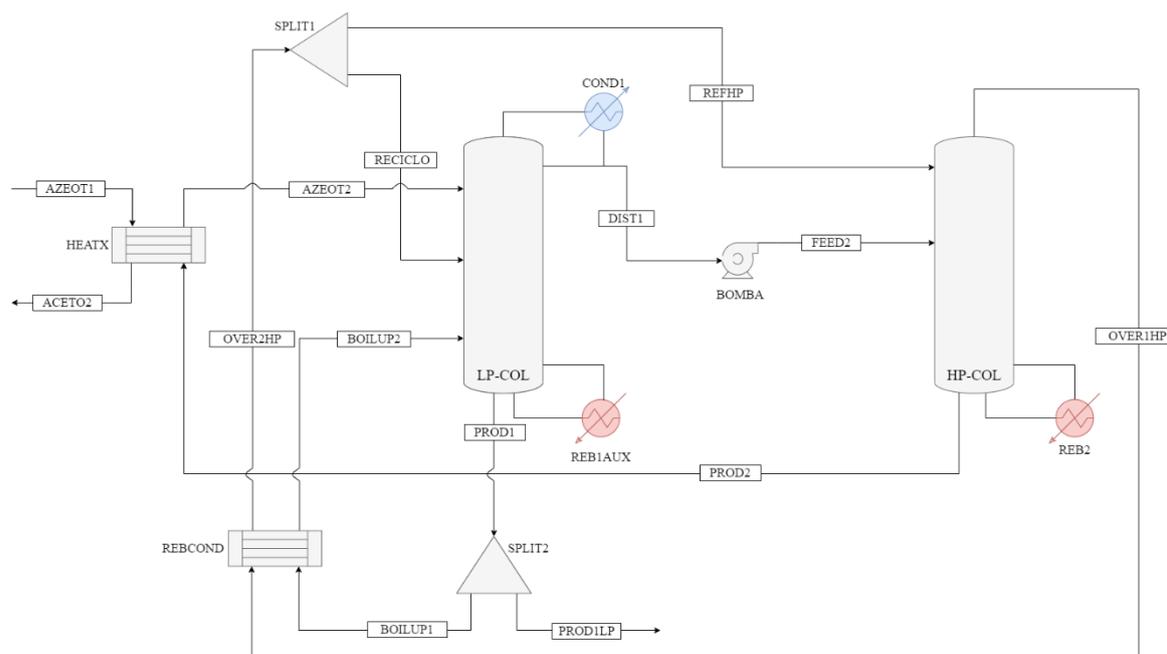
O modelo termodinâmico e a rotina interna para representar as colunas de destilação seguem sendo os mesmos; a mudança ocorre na integração térmica da corrente de topo da coluna de alta pressão como fluido de aquecimento do *reboiler* da coluna de baixa pressão. A integração térmica é uma técnica interessante para reaproveitamento de energia, pois utiliza-se as correntes do processo, visando à economia de energia total do sistema.

O processo pode ser integrado de duas formas: parcial ou total. Na primeira, a energia da corrente de topo da coluna HP não é suficiente para promover o *boilup* (vapor que retorna na base da coluna LP) e, neste caso, um *reboiler* auxiliar é necessário. Já na segunda, é utilizado um único trocador de calor que funciona como condensador da coluna HP e refeedor da coluna LP. Para isso, a energia da corrente de topo da coluna HP tem que ser suficiente para produzir o *boilup* necessário. Neste trabalho, foram aplicados os dois tipos de integração, além de incluir a estratégia de pré-aquecimento na

corrente de alimentação da mistura azeotrópica original. Vale ressaltar que, até o presente momento, não foi encontrado na literatura nenhum trabalho considerando um pré-aquecimento no processo de destilação por mudança de pressão.

A Figura 9 exhibe o fluxograma de processo (PFD) com as distintas possibilidades de integração do PSD. O bloco REBCOND representa o trocador de calor responsável por integrar o topo da coluna HP (HP-COL) com a base da coluna LP (LP-COL), ou seja, funciona ao mesmo tempo como condensador da HP e *reboiler* da LP. A corrente de saída do REBCOND é um líquido saturado e se divide em refluxo da coluna HP e reciclo destinado à coluna LP. A base da coluna LP é dividida em *boilup* e produto de base. Na mesma figura, o REB1AUX é o bloco representativo do *reboiler* auxiliar em casos de integração é parcial. Para integração total, esse bloco não faz parte do processo.

Figura 9 – Possíveis integrações térmicas para o processo de destilação *pressure swing*.



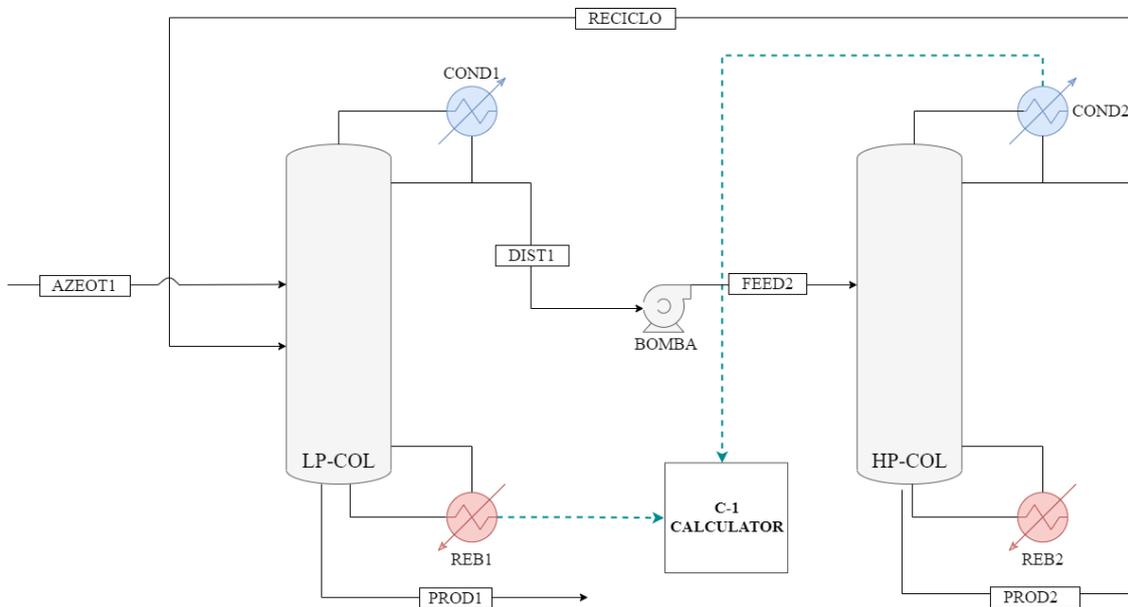
Fonte: Autora (2021).

É possível observar ainda na Figura 9 a quantidade de reciclos presentes nessa configuração, dificultando, assim, a convergência do modelo e tornando o esforço computacional muito alto. Logo, é interessante propor um modelo de integração que possa facilitar a convergência e garantir a implementação desta técnica. Para isso, o *calculator* é acionado.

O *calculator* é um bloco utilizado, nesse caso específico, para calcular a diferença entre as cargas térmicas do *reboiler* da coluna de baixa pressão e do condensador da coluna de alta pressão. Com isso, a função objetivo da otimização passa a ser o somatório entre a carga térmica do *reboiler* da coluna de alta pressão e o possível *reboiler* auxiliar da coluna de baixa pressão. Essa ferramenta é aplicada nos casos de integração parcial ou total.

A Figura 10 apresenta um fluxograma com integração térmica utilizando um *calculator* ainda sem a etapa de pré-aquecimento.

Figura 10 – Fluxograma do processo de destilação *pressure swing* com integração térmica e uso do *calculator*.

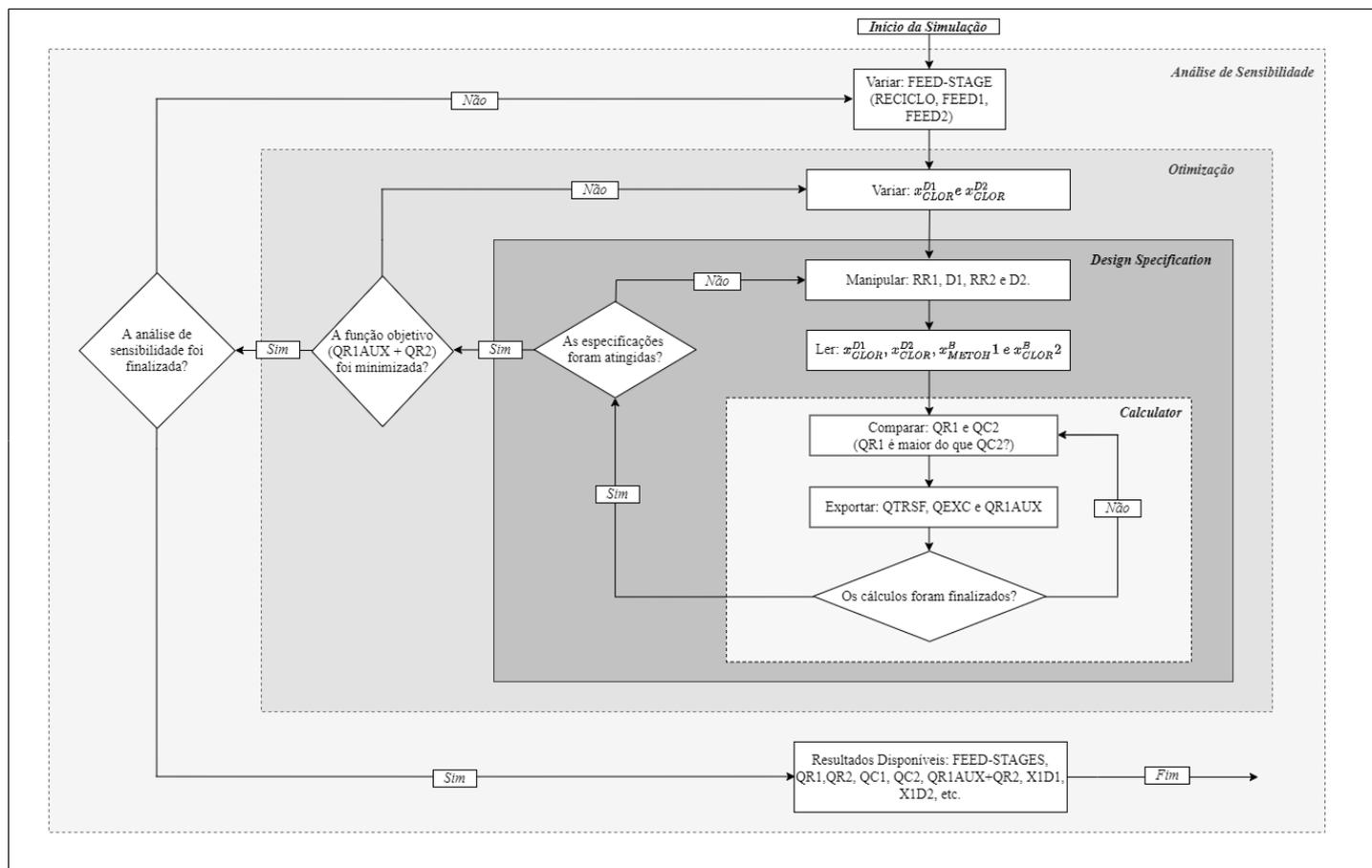


Fonte: Autora (2021).

Na Figura 11 é exibido o fluxograma para o processo com integração térmica, incluindo a estratégia de pré-aquecimento da corrente de alimentação do azeótropo. Uma vez que o *calculator* é aplicado em ambos os casos de integração, o bloco permanece no fluxograma. A única mudança da integração parcial para a integração total é que, na otimização dentro do *Aspen PlusTM*, é necessário inserir restrições que garantam que a carga térmica do *reboiler* auxiliar seja zero e, assim, assegurar que o condensador da coluna HP seja o *reboiler* da coluna LP e vice-versa.

vapor no *reboiler* da coluna de alta pressão e à eliminação do *reboiler* auxiliar ou à redução do seu consumo.

Figura 12 – Procedimento de otimização (modelo com integração térmica).



Fonte: Autora (2021).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Avaliação Energética do Sistema Sem Integração Térmica

A validação do procedimento de otimização proposto neste trabalho foi realizada com os parâmetros e o modelo termodinâmico utilizados por Galanido (2020) para o sistema sem integração térmica. A partir dos dados da Tabela 2 e da Tabela 3, o fluxograma apresentado na Figura 7 foi reproduzido, avaliando, assim, a aplicabilidade da metodologia em termos de convergência, o desempenho e consumo energético total dos fluxogramas, visando na redução significativa das cargas térmicas dos revedores envolvidos no processo.

A Tabela 4 apresenta uma matriz de dados resultante do procedimento de otimização inicial indicado na Figura 8. Além disso, nesse caso, o modelo termodinâmico aplicado ainda não prevê a não-idealidade da fase vapor, ou seja, é utilizado o modelo termodinâmico NRTL, o mesmo escolhido por Galanido (2020), para fins de comparação.

A partir dessa matriz de resultados (Tabela 4), tem-se que a carga térmica do *reboiler* da coluna de baixa pressão é maior do que a do condensador da coluna de alta pressão em todos os casos simulados (cada linha da matriz representa um cenário operacional diferente). Para visualizar de maneira mais simples, no próprio *software* em uso, é possível selecionar em ordem crescente ou decrescente alguma das colunas, leia-se variáveis, a fim de verificar qual o melhor ou pior cenário. Nesse caso, é interessante selecionar a ordem crescente do somatório das cargas térmicas dos *reboilers* das colunas (QR1+QR2).

A análise de sensibilidade realizada no procedimento de otimização tem os intervalos de 12 a 16 para a posição da alimentação da mistura azeotrópica (N_{FEED1}), 7 e 8 para a posição de alimentação da corrente de reciclo ($N_{RECICLO}$) e 9 a 13 para a posição da alimentação da segunda coluna (N_{FEED2}).

Tabela 4 – Matriz de dados resultantes do modelo sem integração térmica (fase vapor ideal).

Caso	N_{FEED1}	N_{RECICLO}	N_{FEED2}	QR1 (MW)	QR2 (MW)	QC1 (MW)	QC2 (MW)	QR1+QR2 (MW)	X1D1 (mol)	X1D2 (mol)
1	12	7	9	1,6140	1,5978	1,7842	1,1606	3,2118	0,6413	0,4537
2	12	7	10	1,6427	1,5638	1,8076	1,1319	3,2065	0,6438	0,4537
3	12	7	11	1,6249	1,5834	1,7947	1,1466	3,2084	0,6419	0,4541
4	12	7	12	1,6230	1,6003	1,7889	1,1675	3,2234	0,6426	0,4525
...										
25	14	7	13	1,5979	1,6599	1,7546	1,2360	3,2579	0,6430	0,4466
26	14	7	9	1,6266	1,5741	1,7895	1,1443	3,2008	0,6442	0,4528
27	14	8	10	1,6260	1,5628	1,7888	1,1331	3,1889	0,6442	0,4527
28	14	8	11	1,6287	1,5608	1,7909	1,1316	3,1895	0,6444	0,4527
...										
47	16	8	10	1,6217	1,5798	1,7815	1,1528	3,2016	0,6439	0,4503
48	16	8	11	1,6456	1,5511	1,8001	1,1295	3,1967	0,6464	0,4500
49	16	8	12	1,6462	1,5662	1,8007	1,1447	3,2125	0,6464	0,4500
50	16	8	13	1,6315	1,6214	1,7841	1,2018	3,2530	0,6460	0,4478

Fonte: Autora (2021).

Feito o teste do procedimento de otimização proposto, é possível visualizar que os resultados do presente trabalho e do trabalho utilizado como referência (GALANIDO, 2020) apresentam números bem parecidos (Tabela 5). Isso significa dizer que os resultados entregues pelo autor podem ser considerados como os resultados ótimos globais. Além disso, os resultados indicam que o procedimento de otimização proposto tem sua validação, visto que o número de estágios das colunas e o modelo termodinâmico foram os mesmos usados no trabalho de referência.

Tabela 5 – Resultados ótimos do modelo sem integração térmica (fase vapor ideal).

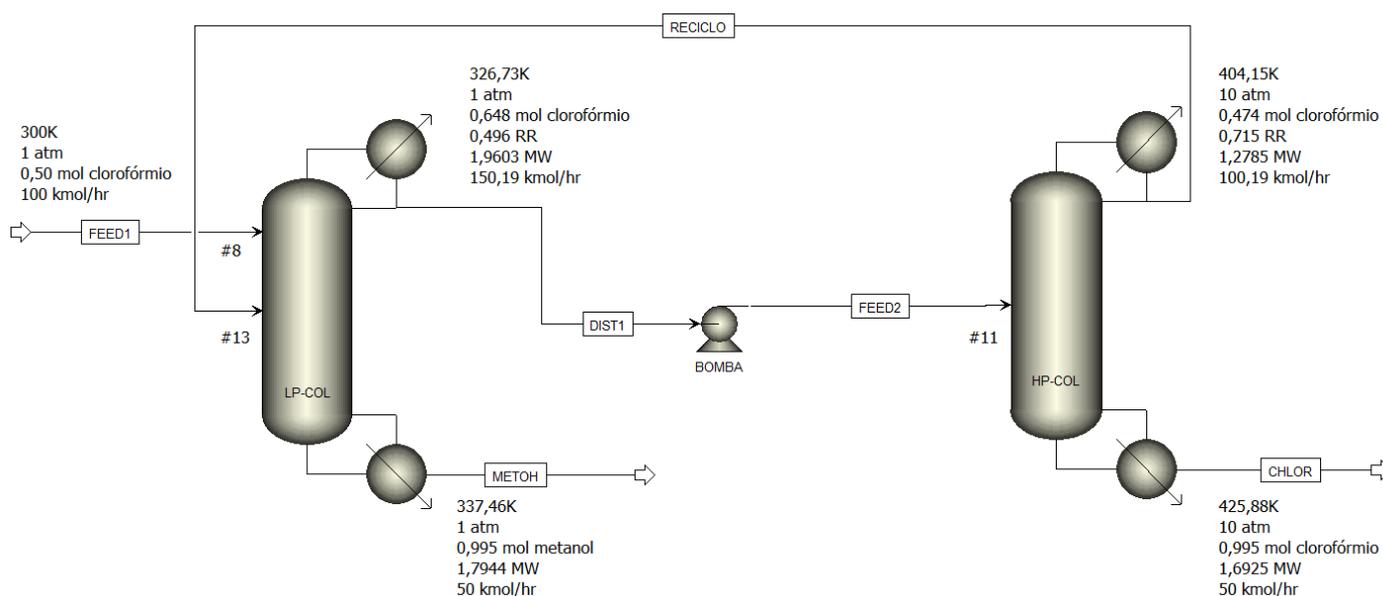
Coluna	Variáveis	Galanido (2020)	Presente Trabalho
LP	N _{ESTÁGIOS}	22	22
	RR1	0,3686	0,4464
	QR1 (MW)	1,6449	1,6260
	QC1 (MW)	1,7815	1,7888
	X1D1 (mol)	0,6417	0,6442
	N _{FEED1}	7	8
	N _{RECICLO}	14	14
HP	N _{ESTÁGIOS}	16	16
	RR2	0,5403	0,6424
	QR2 (MW)	1,5238	1,5628
	QC2 (MW)	1,1325	1,1331
	X1D2 (mol)	0,4575	0,4527
	N _{FEED2}	11	10
LP + HP	N _{RECICLO}	–	–
	QR _{TOTAL} (MW)	3,1687	3,1888
	QC _{TOTAL} (MW)	2,9140	2,9219

O leve aumento no consumo de energia total dos refeedores obtido no presente trabalho (menos de 1%) pode ser explicado através da maior razão de refluxo da coluna de alta pressão, visto que a carga térmica do seu *reboiler* é levemente maior em relação à mesma carga térmica do trabalho de referência

Conforme dito no tópico 4 do presente trabalho, foi realizada a correção da não-idealidade da fase vapor, uma vez que há uma coluna operando a 10 atm, sendo

considerada, assim, uma coluna de alta pressão (HP), a qual é requerida no processo de destilação por mudança de pressão. Sendo assim, o modelo termodinâmico NRTL-RK foi aplicado a fim de representar o equilíbrio de fases (ELV) e os resultados das principais variáveis do processo para esse cenário estão exibidos na Figura 13.

Figura 13 – Resultados ótimos do modelo sem integração considerando a não-idealidade da fase vapor.



Fonte: Autora (2021).

Ao comparar os resultados de Galanido (2020) apresentados na Tabela 5 com os valores numéricos indicados na Figura 13, é possível afirmar que há uma diferença de 10,04% a mais no consumo energético total dos refeedores do processo no presente trabalho. Por meio da Figura 6, a qual exibe os diagramas xy da mistura metanol-clorofórmio, percebe-se uma maior proximidade da curva de equilíbrio a 10 atm na curva diagonal quando é feita a correção da não-idealidade da fase vapor, indicando maior dificuldade na separação dos componentes da mistura.

5.2 Avaliação Energética do Sistema Com Integração Térmica

5.2.1 Integração térmica parcial

A integração térmica parcial do processo foi realizada de acordo com a Figura 11. Na Tabela 6, tem-se a matriz com os valores numéricos resultados do processo com integração parcial e pré-aquecimento. Nesse momento, foi aplicado o procedimento de otimização proposto (Figura 12), seguindo os dados da Tabela 2 e da Tabela 3, em que vai haver a inserção do *calculator* no procedimento e a mudança na função objetivo em função do *reboiler* auxiliar.

É possível visualizar valores pequenos para a carga térmica do *reboiler* auxiliar (QR1AUX), mas diferentes de zero, tornando a integração térmica do fluxograma parcial.

Para fins de comparação com o trabalho de Galanido (2020) e validação do procedimento de otimização proposto para o modelo com integração, considera-se o modelo termodinâmico NRTL.

A análise de sensibilidade realizada no procedimento de otimização tem os mesmos intervalos considerados para o fluxograma sem integração térmica.

Tabela 6 – Matriz de dados resultantes do modelo com integração térmica parcial e pré-aquecimento (fase vapor ideal).

Caso	NFEED1	NRECICLO	NFEED2	QR1 (MW)	QR2 (MW)	QC1 (MW)	QC2 (MW)	QR1AUX (MW)	QR1AUX+QR2 (MW)	QEXC (MW)
1	12	7	9	1,2742	1,6832	1,6779	1,1769	0,0973	1,7805	0
2	12	7	10	1,2818	1,6676	1,6740	1,1664	0,1153	1,7830	0
3	12	7	11	1,2754	1,7146	1,6742	1,2083	0,0671	1,7818	0
4	12	7	12	1,3162	1,7773	1,6843	1,2705	0,0018	1,7792	0
...										
10	12	8	13	1,3329	1,7872	1,6968	1,3060	0,0268	1,8141	0
11	13	7	9	1,2677	1,6832	1,6757	1,1763	0,0914	1,7746	0
12	13	7	10	1,2687	1,6883	1,6697	1,1820	0,0867	1,7750	0
13	13	7	11	1,2769	1,6929	1,6696	1,1916	0,0853	1,7782	0
...										
47	16	8	10	1,3845	1,5209	1,7002	1,056	0,3282	1,8491	0
48	16	8	11	1,3855	1,5381	1,7002	1,0731	0,3123	1,8504	0
49	16	8	12	1,3846	1,5883	1,7000	1,1237	0,2609	1,8492	0
50	16	8	13	1,3855	1,7074	1,7145	1,2424	0,1430	1,8504	0

Fonte: Autora (2021).

Tabela 7 – Continuação da matriz de dados resultantes do modelo com integração térmica parcial e pré-aquecimento (fase vapor ideal).

Caso	X1D1 (mol)	X1D2 (mol)	REFHP (kmol/hr)	DIST1 (kmol/hr)	RECICLO (kmol/hr)	BOILUP (kmol/hr)
1	0,6102	0,4400	43,89	163,03	113,03	130,05
2	0,6120	0,4400	44,19	161,34	111,34	130,82
3	0,6102	0,4400	48,07	163,04	113,05	130,18
4	0,6100	0,4400	56,21	163,20	105,17	129,86
...						
10	0,6194	0,4400	69,50	154,65	104,65	136,04
11	0,6100	0,4400	43,62	163,23	113,23	129,39
12	0,6102	0,4400	44,57	163,04	113,04	129,49
13	0,6120	0,4400	47,56	161,34	111,34	130,33
...						
47	0,6260	0,4400	41,73	149,12	99,12	141,31
48	0,6260	0,4402	43,88	149,22	99,22	141,41
49	0,6260	0,4400	50,71	149,12	99,12	141,31
50	0,6260	0,4401	66,45	149,22	99,22	141,41

Fonte: Autora (2021).

Depois de implementado o procedimento de otimização proposto para o modelo com integração, é possível visualizar (Tabela 8) que os resultados do presente trabalho são melhores em relação aos de Galanido (2020), visto que o consumo de energia total dos *reboilers* é menor (redução de, aproximadamente, 4%). Além disso, também há uma redução no gasto energético dos condensadores (cerca de 6% de diminuição). É importante ressaltar que o autor citado implementou uma integração parcial simples, enquanto neste trabalho foi feita a implementação da integração parcial com pré-aquecimento. Sendo assim, é válido afirmar que o pré-aquecimento da corrente de alimentação da mistura azeotrópica a partir da corrente do produto de base da coluna de alta pressão (corrente mais quente do processo) é uma alternativa vantajosa, eficiente e aplicável ao PSD.

É importante destacar, mais uma vez, que a implementação de pré-aquecimento da corrente de alimentação para a mistura azeotrópica do processo de destilação *pressure swing*, até o momento atual, não foi vista na literatura.

Tabela 8 – Resultados ótimos do modelo com integração térmica parcial (fase vapor ideal).

Coluna	Variáveis	Galanido (2020)	Presente Trabalho
LP	N _{ESTÁGIOS}	22	22
	RR1	0,3686	0,3010
	QR1 (MW)	0,5124	1,2677
	QC1 (MW)	1,7815	1,6757
	QR1AUX (MW)	1,1325	0,0914
	X1D1 (mol)	0,6417	0,6100
	N _{FEED1}	7	7
	N _{RECICLO}	14	13
HP	N _{ESTÁGIOS}	16	16
	RR2	0,5403	0,9241
	QR2 (MW)	1,5238	1,6832
	QC2 (MW)	–	–
	X1D2 (mol)	0,4575	0,4400
	N _{FEED2}	11	9
	N _{RECICLO}	–	–
LP + HP	QR _{TOTAL} (MW)	3,1687	3,0423
	QC _{TOTAL} (MW)	1,7815	1,6757

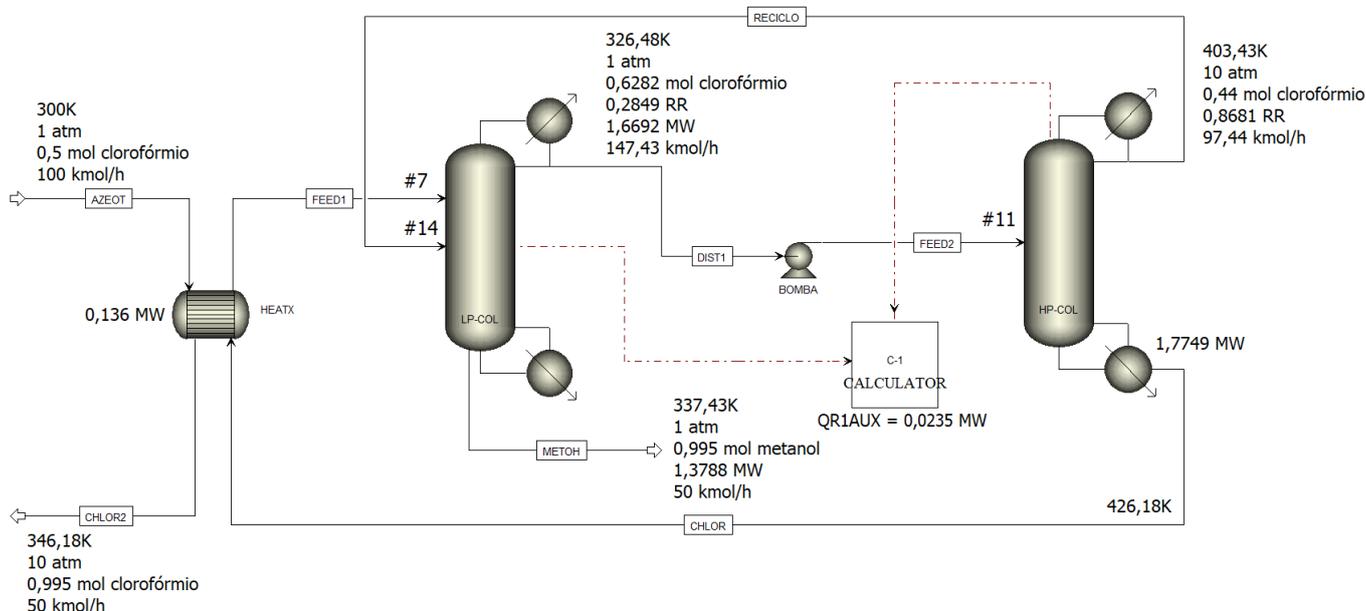
Fonte: Autora (2021).

A Figura 14 apresenta o fluxograma do processo com integração parcial e pré-aquecimento com os resultados referentes ao uso do modelo termodinâmico NRTL-RK, representando o equilíbrio de fases (ELV).

Analisando os resultados de Galanido (2020) apresentados na Tabela 8 com os valores numéricos indicados na Figura 14, é possível observar que há um aumento mínimo de 0,27% no consumo energético total dos refeedores do processo no presente

trabalho. Ou seja, mesmo com uma maior dificuldade de separação ao fazer a correção da não-idealidade da fase vapor, o pré-aquecimento consegue ser bastante apropriado.

Figura 14 – Resultados ótimos do modelo com integração parcial e pré-aquecimento considerando a não-idealidade da fase vapor.



Fonte: Autora (2021).

5.2.2 Integração térmica total

A implementação do fluxograma representado na Figura 11 também é válida para a integração térmica total do processo PSD com pré-aquecimento, porém, agora, com a adição de restrições que garantam que a energia do condensador da segunda coluna seja suficiente para ser fornecida à primeira coluna no lugar do *reboiler*. Por essa razão, a convergência é mais difícil comparada aos casos anteriores.

Na Tabela 9, nota-se que a carga térmica do *reboiler* auxiliar (QR1AUX) e a carga térmica excedente entre o refeedor da coluna LP e o condensador da coluna HP (QEXC) são iguais a zero ou muito próximas a zero, garantindo, assim, a integração térmica total.

Para fins de comparação com o trabalho de Galanido (2020), considera-se o modelo termodinâmico NRTL. Além disso, a análise de sensibilidade realizada no procedimento de otimização tem os mesmos intervalos considerados para o fluxograma sem integração térmica, acrescentando, apenas, o estágio 6 para N_{FEED1} .

Tabela 9 – Matriz de dados resultantes do modelo com integração térmica total e pré-aquecimento (fase vapor ideal).

Caso	NFEED1	NRECICLO	NFEED2	QR1 (MW)	QR2 (MW)	QC1 (MW)	QC2 (MW)	QR1AUX (MW)	QR1AUX+QR2 (MW)	QEXC (MW)
5	6	12	13	1,3163	1,8028	1,6703	1,3163	2,69E-05	1,8028	0
...										
10	7	12	13	1,4170	1,9559	1,8238	1,4171	0	1,9559	4,34E-05
...										
20	6	13	13	1,4256	1,9712	1,8392	1,4256	0	1,9712	2,14E-05
...										
45	8	14	13	1,4132	1,9484	1,8165	1,4132	4,79E-05	1,9484	0
...										
62	6	16	10	1,3170	1,8291	1,6968	1,3171	0	1,8291	6,74E-05
...										
73	8	16	10	1,3759	1,9203	1,7884	1,3759	7,78E-05	1,9203	0
73	8	16	11	1,3937	1,9441	1,8121	1,3937	0	1,9441	4,46E-05
74	8	16	12	1,3842	1,9164	1,7841	1,3842	0	1,9164	3,15E-05
75	8	16	13	1,3679	1,8627	1,7302	1,3679	0	1,8627	2,68E-05

Fonte: Autora (2021).

Tabela 10 – Continuação da matriz de dados resultantes do modelo sem integração térmica e pré-aquecimento (fase vapor ideal).

Caso	X1D1 (mol)	X1D2 (mol)	REFHP (kmol/hr)	DIST1 (kmol/hr)	RECICLO (kmol/hr)	BOILUP (kmol/hr)
5	0,6188	0,4421	69,21	156,40	106,40	134,35
...						
10	0,6157	0,4624	66,26	173,70	123,70	144,62
...						
20	0,6160	0,4655	65,33	175,91	125,91	145,50
...						
45	0,6152	0,4605	66,82	172,53	122,53	144,24
...						
62	0,6001	0,4285	60,13	165,01	115,00	134,42
...						
72	0,5924	0,4325	57,27	175,85	125,85	140,43
73	0,5927	0,4352	57,86	177,77	127,78	142,24
74	0,5993	0,4367	62,72	171,71	121,70	141,27
75	0,6131	0,4383	73,14	159,19	109,19	139,61

Fonte: Autora (2021).

A Tabela 11 apresenta os resultados de Galanido (2020) para o sistema com integração térmica total e os resultados do presente trabalho para o sistema com integração térmica total com pré-aquecimento. Levando em consideração esses números, é notável uma redução de 3,57% no consumo energético total dos refeedores no trabalho atual. Isso se deve ao uso do pré-aquecimento da corrente de azeótropo, sendo algo interessante a ser aplicado no processo PSD e ainda não visto na literatura consultada até o momento corrente.

Tabela 11 – Resultados ótimos do modelo com integração térmica total (fase vapor ideal).

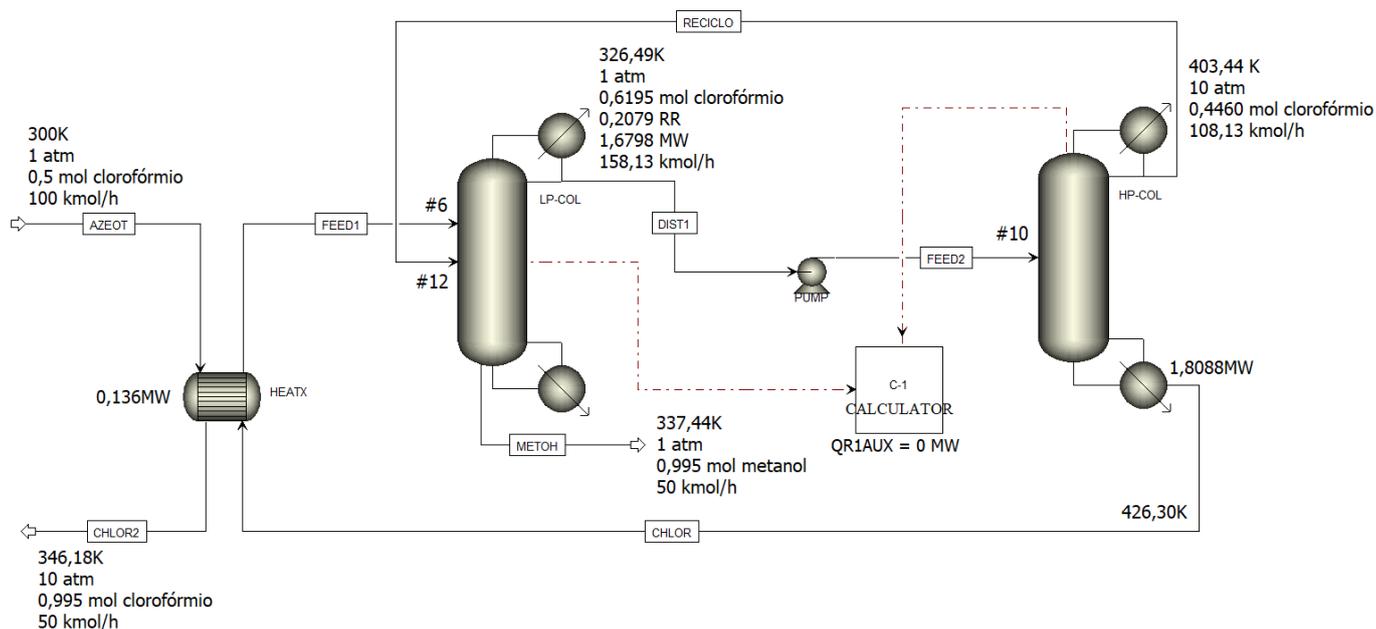
Coluna	Variáveis	Galanido (2020)	Presente Trabalho
LP	N _{ESTÁGIOS}	22	22
	RR1	0,1622	0,2079
	QR1 (MW)	–	–
	QC1 (MW)	1,6148	1,6703
	QR1AUX (MW)	–	–
	X1D1 (mol)	0,6230	0,6188
	N _{FEED1}	7	6
	N _{RECICLO}	14	12
HP	N _{ESTÁGIOS}	16	16
	RR2	0,8041	0,6504
	QR2 (MW)	1,8693	1,8028
	QC2 (MW)	–	–
	X1D2 (mol)	0,4461	0,4421
	N _{FEED2}	11	13
	N _{RECICLO}	–	–
LP + HP	QR _{TOTAL} (MW)	1,8693	1,8028
	QC _{TOTAL} (MW)	1,6148	1,6703

Fonte: Autora (2021).

O procedimento apresentado na Figura 8 foi utilizado para otimização do PFD com integração total, considerando a não idealidade da fase vapor utilizando o modelo termodinâmico NRTL-RK e o pré-aquecimento da corrente de alimentação da mistura azeotrópica com a corrente de base da coluna de alta pressão.

Os resultados obtidos (Figura 15) foram usados como estimativa inicial para simulação do fluxograma exibido na Figura 16; mais especificamente, foram usadas estimativas para os dois *splitters* e a carga térmica do *reboiler* da segunda coluna. Mesmo fazendo uso de uma estimativa inicial próxima da solução, é importante explicitar a maior dificuldade de convergência para o modelo.

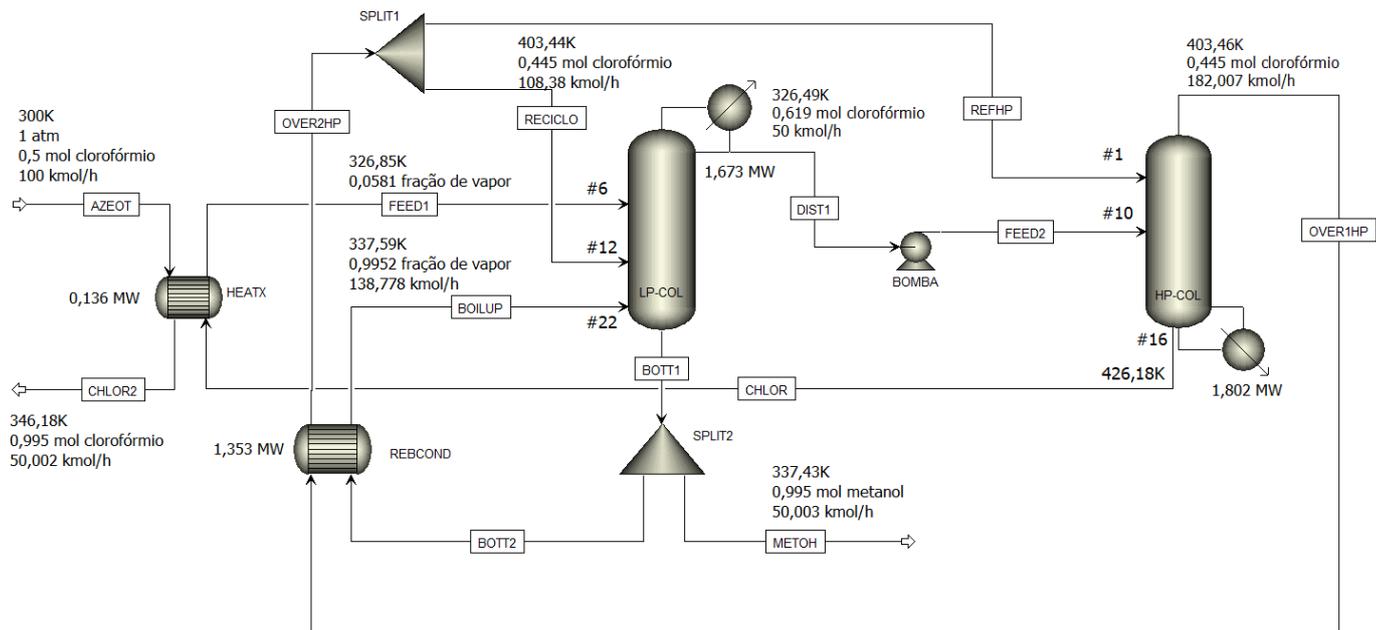
Figura 15 – Resultados ótimos do modelo com integração total e pré-aquecimento considerando a não-idealidade da fase vapor.



Fonte: Autora (2021).

Através da Figura 16, é válido afirmar que o pré-aquecimento é responsável por 7,54% da energia fornecida ao *reboiler* da coluna de alta pressão. Além disso, observando os resultados como um todo, no trabalho de referência (GALANIDO, 2020), o qual utiliza o modelo termodinâmico NRTL, a implementação da integração térmica total é melhor, visto que há uma redução no consumo de energia de 41% em relação à integração térmica parcial. Já no presente trabalho, ainda com o modelo NRTL e com o pré-aquecimento da corrente de azeótropo, a mesma conclusão é obtida, mas com uma redução um pouco menor de 40,74%. Visto que se faz necessária a representação da não-idealidade da fase vapor devido à alta pressão de operação de uma das colunas, o resultado se repete: a integração térmica total com pré-aquecimento da corrente de azeótropo é mais eficiente com uma redução de 43,04% em relação à integração térmica parcial com pré-aquecimento

Figura 16 – Resultados otimizados com integração térmica total e pré-aquecimento da considerando a não idealidade da fase vapor (PFD original).



Fonte: Autora (2021).

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho avaliou e validou um novo procedimento de otimização energética para o processo de destilação por mudança de pressão utilizando a mistura metanol-clorofórmio para tal. Ademais, foi realizada a correção da não-idealidade das fases líquida e vapor por meio da alteração do modelo termodinâmico representativo do sistema. A partir disso, foi feita uma análise energética, observando os principais fatores que influenciam o processo.

Por meio dos resultados obtidos, é válido afirmar que o procedimento de otimização proposto aplicado tanto para o modelo sem integração térmica, quanto para o modelo com integração térmica foi validado com base em trabalho na literatura.

Feita a validação do método, comparado ao trabalho de referência, o trabalho atual apresentou um consumo energético menor para a configuração com integração térmica, mostrando que a técnica de pré-aquecimento da corrente de azeótropo através da corrente de base da coluna de alta pressão é, realmente, viável e eficiente e pode ser aplicada no método de separação estudado para maior competitividade do PSD frente a outros métodos de separação.

É notável que, ao considerar a não-idealidade da fase vapor (NRTL-RK), o equilíbrio líquido-vapor é alterado significativamente, aproximando a curva de equilíbrio da diagonal e, assim, dificultando a separação da mistura azeotrópica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVAREZ, M. E. T. **Modelagem e Simulação do Processo de Pervaporação na Separação de Misturas Azeotrópicas**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2005.

CABALLERO, J. A. **Logic Hybrid Simulation-Optimization Algorithm for Distillation Design**. *Computers & Chemical Engineering*. v. 72, p. 284-299, 2015.

COMIM, S.R.R.; FRANCESCHI, E.; BORGES, G. R.; CORAZZA, M. L.; OLIVEIRA, J. V.; FERREIRA, S. R. S. **Phase equilibrium measurements and modelling of ternary system (carbon dioxide + ethanol + palmitic acid)**. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 42, p. 348-354, 2010.

CORDEIRO, G. M. **Análise Crítica de Estratégias para Redução do Consumo Energético do Processo de Destilação Extrativa**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2016.

EDGAR, T. F.; HIMMELBLAU, D. M.; LASDON, L. S. **Optimization of Chemical Process**. 2nd ed. New York: The McGraw-Hill Companies, 2001.

GALANIDO, R. J.; KIM, D. S.; CHO, J. **Separation of Methanol-Chloroform Mixture Using Pressure-Swing Distillation: Modeling and Optimization**. *Korean J. Chem. Eng.*, v. 37, p. 850-865, 2020.

HORSLEY, L. H. **Azeotropic Data**. 1st ed. Washington D.C.: American Chemical Society, 1952.

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.

KISTER, H.Z. **Distillation Design**. 1st ed. New York: The McGraw-Hill Companies, 1992.

LUTRELL, W. E. **Toxic Tips Methanol**. *Journal of Chemical Health and Safety*, 2011.

LUYBEN, W. L.; CHIEN, I. C. **Design and Control of Distillation Systems for Separation Azeotropes**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2010.

LUYBEN, W. L. **Pressure-Swing Distillation for Minimum- and Maximum-Boiling Homogeneous Azeotropes.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 51, p. 10881-10886, 2012.

LUYBEN, W. **Distillation design and control using Aspen Plus™ simulation.** 2nd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2013.

MATHIAS, P.M. **A Versatile Phase Equilibrium Equation-of-State.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 22, p. 385-391, 1983.

MOUSSA, L. S. **Análise Termodinâmica de Colunas de Destilação Visando à Otimização Energética.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2001.

PERIOTO, F. R. **Separação de Misturas Binárias por Pervaporação e Osmose Inversa.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2007.

REIS, M. H. M. **Desenvolvimento de um Programa para Geração de Mapas de Curvas Residuais e Aplicação a Processos de Destilação Azeotrópica e Extrativa.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2002.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation Process Principles.** 3rd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011.

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

TSONOPOULOS, C.; HEIDMAN, J. L. **From Redlich-Kwong to the Present.** *Fluid Phase Equilibria*, v. 24, p. 1-23., 1985.

VAN KAAM, R.; RODRIGUEZ-DONIS, I.; GERBAUD, V. **Heterogeneous Extractive Batch Distillation of Chloroform–Methanol–Eater: Feasibility and Experiments.** *Chem. Eng. Sci.*, v. 63 p. 78-94, 2008.

WEI, H. M.; WANG, F.; ZHANG, J. L.; LIAO, B.; ZHAO, N.; XIAO, F. K.; WEI, W.; SUN, Y. H. **Design and Control of Dimethyl Carbonate-Methanol Separation Via Pressure-Swing Distillation.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, n. 52, p. 11463-11478, 2013.

WITTCOFF, H. A.; REUBEN, B. G.; PLOTKIN, J. S. **Industrial Organic Chemicals.** 2nd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.

ROSSBERG, M.; LENDLE, W.; PFLEIDERER G.; TOGEL, A.; TORKELSON, T. R.; BEUTEL, K. K. **Chloromethanes**. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, p. 15-39, 2000.