

Efeito da modelagem termodinâmica da fase vapor em processos de destilação com oscilação da pressão

Tássio Max dos Anjos Martins^a, Gessica dos Santos Sousa^a, Pedro Henrique Lamago Mendonça de Faria^a, Lucas Gomes Firmino^a, Andrea Lopes de Oliveira Ferreira^b, Giovanilton Ferreira da Silva^{a,b,*}

^aUniversidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia Química, João Pessoa - PB, Brasil

^bUniversidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia Química, João Pessoa - PB, Brasil

*giovanilton@ct.ufpb.br

RESUMO

Este trabalho reporta a técnica de destilação com a oscilação da pressão (PSD) das misturas acetona/clorofórmio, acetona/metanol. A motivação é baseada na investigação do efeito da modelagem termodinâmica da fase vapor, pois muitos trabalhos consideram a fase vapor ideal e pouco é discutido sobre a possível influência. Desse modo, foram realizadas simulações e comparações baseadas na lei de Raoult modificada (fase vapor ideal) e na formulação γ - ϕ (fase de vapor Peng-Robinson), utilizando o *software* de simulação COCO/ChemSep. Os resultados indicam que a formulação γ - ϕ altera o ponto de azeotropia das misturas de 2,62% até 6,18%, aumentando consideravelmente a vazão, diâmetro, carga térmica e custos das colunas, modificando o projeto. Portanto, as simulações revelaram a importância de modelar a fase vapor com equação de estado, devido às altas pressões que, em comparação com o modelo ideal.

Palavras-chave: Destilação; Modelagem termodinâmica; Simulação; Custos.

1. Introdução

A separação de misturas azeotrópicas possui grande interesse industrial, necessitando de métodos não convencionais para a purificação. 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, (Knapp & Doherty, 1992; Luyben, 2008, 2016; Mao et al., 2020; Wang et al., 2019; Yang et al., 2019; Zhang et al., 2017). 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 (Muñoz et al., 2006). Essa técnica vem sendo aplicada para separação de misturas como THF-água (Ghuge et al., 2017), etanol-água (Mulia-Soto & Flores-Tlacuahuac, 2011), acetona-metanol (Fulgueras et al., 2016). O sistema PSD inclui uma, duas ou mais unidades de separação, caracterizando-o como um processo que demanda energia, porém a integração energética da planta possibilita uma redução considerável dos gastos, além da otimização das variáveis do projeto (Liang et al., 2017). Para sistemas que apresentem azeótropos de mínimo, os produtos saem na base da coluna. Para sistemas com azeótropos de máximo, os produtos são retirados pelo topo. A sequência das colunas pode ser invertida a depender da composição de alimentação ou viabilidade do processo (Fulgueras et al., 2016; Mao et al., 2020). A coluna de baixa pressão é abreviada por LP, a de alta pressão abrevia-se por HP.

Deste modo, o objetivo desse trabalho é estudar a influência que o modelo termodinâmico tem no processo de destilação por balanço de pressão utilizando o simulador COCO de processo para investigação

2. Metodologia

O processo de destilação com oscilação da pressão foi realizado no simulador de processos químicos COCO/ChemSep, desenvolvido pela empresa Amsterchem com padrões abertos CAPE-OPEN. As simulações foram realizadas no estado estacionário. As variáveis operacionais de entrada foram baseadas em valores reportados na literatura.

O presente trabalho reuniu como base alguns desses e em seguida analisou a influência da modelagem da fase vapor no projeto das colunas de destilação. As misturas estudadas, os artigos que motivaram o presente

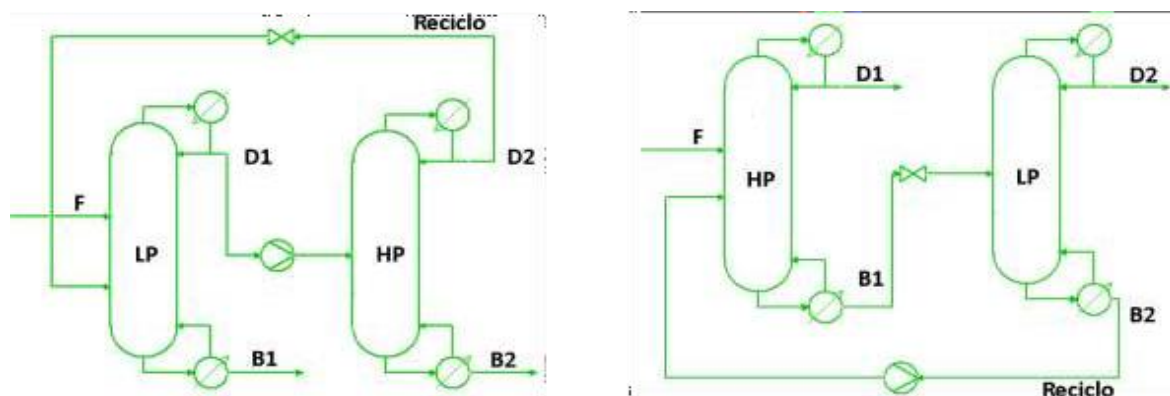
trabalho, modelos termodinâmicos e configurações operacionais estão listados na Tabela 1. As simulações foram refeitas usando as equações de Peng-Robinson e Hayden-O'Connell para a fase

Tabela 1. Informações e características das misturas investigadas.

Sistema	Modelo termodinâmico	Tipo de azeótropo	LP (atm)	HP (atm)	Arranjo	Ref.
Acetona/clorofórmio	NRTL - Ideal	Máximo	0,77	10	HP-LP	(Luyben, 2013)
Acetona/metanol	UNIQUAC - Ideal	Mínimo	1	10	LP-HP	(Luyben, 2008)

O método de separação dos sistemas estudados foi executado utilizando duas colunas de destilação com pressões variantes a fim de deslocar o azeótropo formado (devido às interações dos componentes) e possibilitar a separação das espécies químicas. O esquema genérico do ambiente de simulação está representado na Figura 1.

Figura 2. Processo de destilação usando oscilação da pressão para azeótropos de mínimo (A) e máximo (B).



As misturas apresentadas na seção anterior foram simuladas utilizando as informações e modelos termodinâmicos da Tabela 1. De um modo geral, as simulações foram executadas mediante o uso dos modelos de coeficientes de atividades para a fase líquida, e para a fase vapor o modelo ideal. Em seguida, as simulações foram refeitas mantendo o uso dos coeficientes de atividade para a fase líquida, porém inserindo a equação de estado de Peng-Robinson (PR) para a descrição da fase vapor, diferindo dos trabalhos já citados. O módulo das colunas de destilação do ChemSep fornece ao usuário duas especificações, uma para o topo e outra para a base da coluna. Para os sistemas com azeótropo de mínimo foram especificadas as razões de refluxo e as composições desejadas das bases das colunas. Para o sistema azeotrópico de máximo foram especificadas as razões de fervura do refeedor, para atingir a separação próxima ao ponto de azeotropia, e as composições desejadas do topo da coluna.

3. Resultados

3.1. Sistema Acetona-Clorofórmio

Esta seção apresenta a reprodução dos trabalhos de (Luyben, 2008, 2013). Todos consideraram a fase vapor como ideal. A Figura 2 apresenta a simulação do sistema acetona-clorofórmio, a simulação do processo acetona-clorofórmio foi executada alterando a modelagem da fase vapor. O resultado do equilíbrio líquido-vapor para as pressões de 0,77 e 10 atm. Observa-se que em 0,77 atm o ponto de azeotropia é aproximadamente 0,35, comprovando que os métodos são confiáveis entre si e a diferença está na pressão de 10 atm. Observando Tabela 2, para o modelo NRTL-PR, a vazão de reciclo foi aproximadamente 2,7 vezes maior que a vazão de reciclo usando o modelo NRTL-ideal. Naturalmente a carga térmica teve um grande aumento, com destaque para o TAC das colunas que subiu de 4221 para 9832 k\$/ano (mais que o dobro). A diferença entre XB2 e XB1 foi a responsável por esse grande efeito no projeto. Como as composições de azeotropia mudaram, é visto que as razões de refluxo foram bem diferentes para alcançar a pureza desejada de acetona ($X_i = 0,995$).

Figura 2 - 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).

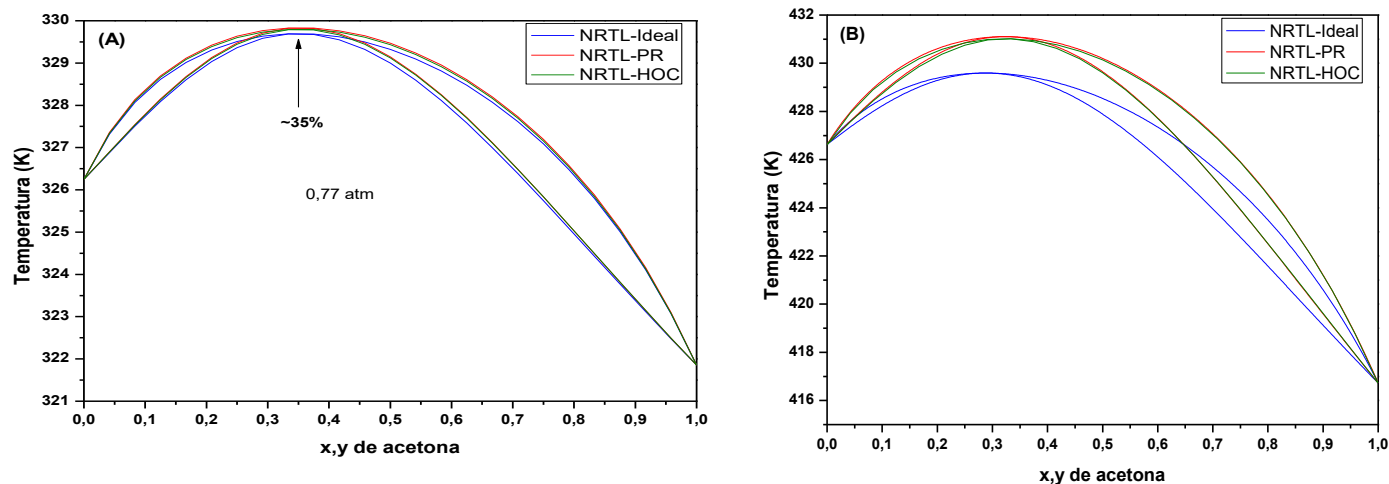


Tabela 5.5 – Comparação e efeito dos métodos usados na simulação baseados no artigo de Luyben (2013).

Informações das colunas	Presente trabalho			(Luyben, 2013)
	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 (xD1)*	0,995	0,995	0,995	0,995
Composição da base (xB1)*	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 (xD2)*	0,005	0,005	0,005	0,005
Composição da base (xB2)*	0,32350	0,33810	0,33803	0,298
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	-

3.2. Sistema Acetona-Metanol

O comportamento apresentado no sistema anterior também pode ser observado para a mistura acetona-metanol. Para ilustrar isso, a Figura 3 a exibe o equilíbrio de fases para diferentes pressões, demonstrando que também podem sofrer alterações no balanço de massa. Para resumir os resultados do sistema, a Tabela 3 traz os principais dados obtidos nas simulações para mistura acetona-metanol e modelo termodinâmico.

Figura 5.7 - 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).

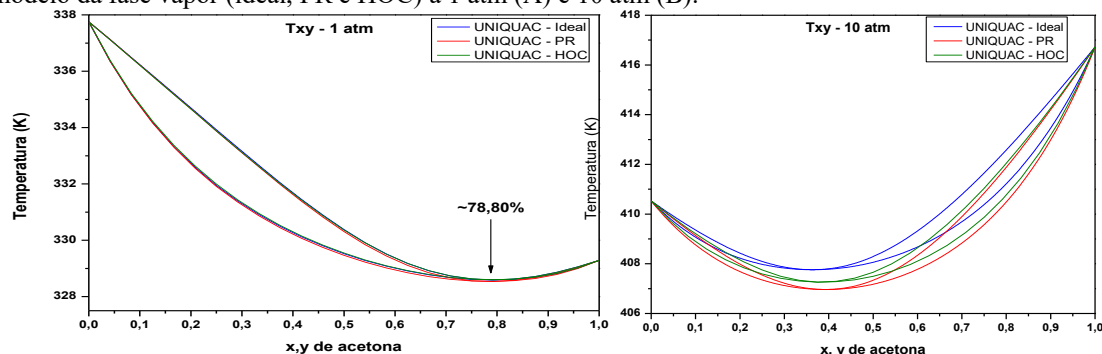


Tabela 3 – Comparação e efeito dos métodos usados na simulação baseados no artigo de Luyben (2008).

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)	171,43	192,102	201,012	188,4
Composição do topo de (xD1)*	0,76672	0,76295	0,763	0,75
Composição da base (xB1)*	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	269,727	458,7
Composição de alimentação*	0,76672	0,76295	0,76312	0,75
Composição do topo de (xD2)*	0,40840	0,43788	0,45269	0,4
Composição da base (xB2)*	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	-

4. Conclusão

O processo de destilação a partir da técnica PSD foi realizado com sucesso para todas as misturas estudadas, em que a reprodução dos artigos se mostrou coerente. Para avaliar a influência da fase vapor, a equação de Peng-Robinson foi usada e os resultados evidenciaram a importância que os modelos termodinâmicos têm no processo, em virtude da sensibilidade mostrada através da modelagem matemática. Para os casos estudados, é sugerido modelar a fase vapor a partir de equações cúbicas de estado devido às altas pressões características do sistema.

Em especial, a mistura acetona/clorofórmio teve um grande aumento (145,83%) na carga térmica em relação ao modelo ideal, já a mistura acetona/metanol exibiu um aumento de 10,77% que naturalmente sobe 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.

Agradecimentos: Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro destinado à pesquisa, e à Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

Referências

- Fulgueras, A. M., Kim, D. S., & Cho, J. (2016). 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*, 49(2), 84–96. <https://doi.org/10.1252/jcej.14we424>
- Ghughe, P. D., Mali, N. A., & Joshi, S. S. (2017). Comparative analysis of extractive and pressure swing distillation for separation of THF-water separation. *Computers & Chemical Engineering*, 103, 188–200. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2017.03.019>
- Knapp, J. P., & Doherty, M. F. (1992). A new pressure-swing-distillation process for separating homogeneous azeotropic mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31(1), 346–357. <https://doi.org/10.1021/ie00001a047>
- Liang, S., Cao, Y., Liu, X., Li, X., Zhao, Y., Wang, Y., & Wang, Y. (2017). Insight into pressure-swing distillation from azeotropic phenomenon to dynamic control. *Chemical Engineering Research and Design*, 117, 318–335. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.10.040>
- Luyben, W. L. (2008). Comparison of Extractive Distillation and Pressure-Swing Distillation for Acetone–Methanol Separation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(8), 2696–2707. <https://doi.org/10.1021/ie701695u>
- Luyben, W. L. (2013). Comparison of extractive distillation and pressure-swing distillation for acetone/chloroform separation. *Computers & Chemical Engineering*, 50, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2012.10.014>
- Luyben, W. L. (2016). Control comparison of conventional and thermally coupled ternary extractive distillation processes. *Chemical Engineering Research and Design*, 106, 253–262. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.11.021>
- Mao, W., Cao, Y., Shen, R., Zhou, J., Zhou, X., & Li, W. (2020). Heat integrated technology assisted pressure-swing distillation for the mixture of ethylene glycol and 1,2-butanediol. *Separation and Purification Technology*, 241, 116740. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116740>
- Mulia-Soto, J. F., & Flores-Tlacuahuac, A. (2011). Modeling, simulation and control of an internally heat integrated pressure-swing distillation process for bioethanol separation. *Computers & Chemical Engineering*, 35(8), 1532–1546. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2011.03.011>
- Muñoz, R., Montón, J. B., Burguet, M. C., & De La Torre, J. (2006). Separation of isobutyl alcohol and isobutyl acetate by extractive distillation and pressure-swing distillation: Simulation and optimization. *Separation and Purification Technology*, 50(2), 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.11.022>

Wang, K., Li, J., Liu, P., Lian, M., & Du, T. (2019). Pressure swing distillation for the separation of methyl acetate-methanol azeotrope. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 14(3), e2319. <https://doi.org/10.1002/apj.2319>

Yang, A., Jin, S., Shen, W., Cui, P., Chien, I.-L., & Ren, J. (2019). Investigation of energy-saving azeotropic dividing wall column to achieve cleaner production via heat exchanger network and heat pump technique. *Journal of Cleaner Production*, 234, 410–422. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.224>

Zhang, Q., Liu, M., Li, C., & Zeng, A. (2017). Heat-integrated pressure-swing distillation process for separating the minimum-boiling azeotrope ethyl-acetate and ethanol. *Separation and Purification Technology*, 189, 310–334. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.08.016>

T. Shi, A. Yang, Y. Jin, J. Ren, W. Shen, L. Dong e Y. Man: *Artificial Intelligence in Process System Engineering em Applications of Artificial Intelligence in Process Systems Engineering* (J. Ren, W. Shen, Y. Man e L. Dong, Eds.), Elsevier: 2021.