



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ANÁLISE ENERGÉTICA RIGOROSA DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO POR
MUDANÇA DE PRESSÃO: PROPOSTA DE NOVO PROCEDIMENTO DE
OTIMIZAÇÃO**

Dissertação de Mestrado

Jéssica Oliveira da Silva

Orientador: Prof. Dr. Wagner Brandão Ramos

Campina Grande – PB

Setembro de 2021

JÉSSICA OLIVEIRA DA SILVA

**ANÁLISE ENERGÉTICA RIGOROSA DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO POR
MUDANÇA DE PRESSÃO: PROPOSTA DE NOVO PROCEDIMENTO DE
OTIMIZAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campina Grande - PB

Setembro de 2021

S586a

Silva, Jéssica Oliveira da.

Análise energética rigorosa do processo de destilação por mudança de pressão: proposta de novo procedimento de otimização / Jéssica Oliveira da Silva. – Campina Grande, 2021.
71 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.

"Orientação: Prof. Dr. Wagner Brandão Ramos".

Referências.

1. Destilação por Oscilação da Pressão. 2. Equilíbrio Fases. 3. Otimização Energética. I. Ramos, Wagner Brandão. II. Título.

CDU 66.048(043)

JÉSSICA OLIVEIRA DA SILVA

**ANÁLISE ENERGÉTICA RIGOROSA DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO POR
MUDANÇA DE PRESSÃO: PROPOSTA DE NOVO PROCEDIMENTO DE
OTIMIZAÇÃO**

**Dissertação apresentada à Universidade Federal de
Campina Grande como requisito parcial para a obtenção
do título de Mestre em Engenharia Química, sob a
orientação do Prof. Dr. Wagner Brandão Ramos.**

Aprovado em: 03/09/2021

BANCA EXAMINADORA

DocuSigned by:



4218670FDEF6403

**Prof. Dr. Wagner Brandão Ramos (UAEQ/CCT/UFCG)
(Orientador)**

DocuSigned by:



0A160C24E62D4F9

**Prof. Dr. José Milton Silva (UAEQ/CCT/UFCG)
(Examinador Interno)**

DocuSigned by:



4702D0AEFD0442B

**Prof. Dr. Laercio Gomes Oliveira (UAEQ/CCT/UFCG)
(Examinadora Externa)**

**Campina Grande - PB
Setembro de 2021**

AGRADECIMENTOS

À Deus e à Espiritualidade pela força e coragem durante toda esta longa caminhada apesar de todos os momentos difíceis.

Aos meus amados pais Severino Araújo e Jacira Oliveira, ao meu irmão Silvio Jefferson e minha tia Severina Francisca, por tudo que fazem por mim, sendo essenciais na formação do meu caráter depositando muito amor e esforços, me ajudaram a chegar até esta etapa da minha vida.

Aos meus avós que em toda sua humildade e simplicidade, de onde estiverem estejam orgulhosos da conclusão de mais uma etapa, dentre outras que virão.

Aos amigos Murilo, Pedro, Izis, Sheila, Karol, Thamires, Márcia Camila, por acompanhar cada vitória e confortar à cada derrota com palavras de otimismo e muito amor. Não poderia deixar de agradecer a essa segunda família que tanto fazem por mim, que me serve de sustento e amparo.

Ao meu orientador, professor Dr. Wagner Brandão Ramos pela orientação, confiança, paciência, compreensão mediante aos momentos difíceis e disponibilidade em orientar. Além de grande conhecimento passado ao longo da construção da dissertação.

À banca examinadora.

Ao CNPQ, pela concessão da bolsa de mestrado.

SILVA, J. O. **Análise Energética Rigorosa do Processo de Destilação por Mudança de Pressão: Proposta de Novo Procedimento de Otimização**, 2021, 71 p. Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, PB.

RESUMO

ANÁLISE ENERGÉTICA RIGOROSA DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO POR MUDANÇA DE PRESSÃO: PROPOSTA DE NOVO PROCEDIMENTO DE OTIMIZAÇÃO

Diversos são os tipos de destilação encontrados industrialmente; entretanto, para separação de misturas binárias azeotrópicas destacam-se dois tipos: destilação por mudança de pressão e destilação extrativa. O primeiro é eficaz quando a composição da mistura varia significativamente com a pressão e o segundo quando se é possível utilizar um solvente adequado. A seleção do solvente afeta fortemente o consumo de energia e o investimento de capital devido às diferenças em seletividade, capacidade e ponto de ebulição. O processo de destilação por mudança de pressão acaba ganhando espaço, visto que não é necessário a adição de um terceiro componente para que ocorra a separação, mostrando ser uma excelente alternativa para uso em escala industrial. Porém, para se tornar competitiva com as demais, precisa ocorrer a integração térmica parcial ou total do sistema. Diversas metodologias de otimização são encontradas na literatura. Simuladores comerciais, como Aspen Plus™, são bastante utilizados como ferramentas para o desenvolvimento de procedimentos sistemáticos para otimização do processo destilação por mudança de pressão. Dentro deste contexto, este trabalho tem como objetivo propor um procedimento de otimização aplicável ao processo destilação por mudança de pressão. A mistura acetona-metanol foi escolhida como estudo de caso e o processo foi simulado utilizando o software Aspen Plus™. Os resultados obtidos mostram que é fundamental considerar a não idealidade da fase vapor, em função da forte influência sobre o equilíbrio líquido-vapor. Para ambas as configurações, o procedimento de otimização proposto obteve melhor resultado quando comparado aos trabalhos utilizados como referência. Na configuração sem integração térmica, a redução da energia das cargas térmicas totais dos reboilers (Q_r total) foi de 13,7 % e 5,8% menor; e para a configuração com integração térmica, a redução da energia das cargas térmicas totais dos reboilers (Q_r total) foi de 30,26 % e 4,84% menor respectivamente.

Palavras-chaves: Destilação por oscilação da pressão; Equilíbrio fases; Otimização energética.

SILVA, J. O. **Rigorous Energetic Analysis of the Distillation Process by Pressure Change: Proposal for New Optimization Procedure.** 2021, 71 p. Master degree in Chemical Engineering. Federal University of Campina Grande. Campina Grande, Pb.

ABSTRACT

RIGOROUS ENERGETIC ANALYSIS OF THE DISTILLATION PROCESS BY PRESSURE CHANGE: PROPOSED NEW OPTIMIZATION PROCEDURE

There are several types of distillation found industrially; however, for the separation of binary azeotropic mixtures, two types stand out: distillation by pressure change and extractive distillation. The first is effective when the composition of the mixture varies significantly with pressure and the second when a suitable solvent can be used. Solvent selection strongly affects energy consumption and capital investment due to differences in selectivity, capacity and boiling point. The distillation process by pressure change ends up gaining space, as it is not necessary to add a third component for separation to occur, proving to be an excellent alternative for use on an industrial scale. However, to become competitive with the others, the partial or total thermal integration of the system needs to occur. Several optimization methodologies are found in the literature. Commercial simulators such as Aspen Plus™ are widely used as tools for developing systematic procedures for optimizing the distillation process by pressure change. Within this context, this work aims to propose an optimization procedure applicable to the distillation process by pressure change. The acetone-methanol mixture was chosen as a case study and the process was simulated using Aspen Plus™ software. The results obtained show that it is essential to consider the non-ideality of the vapor phase, due to the strong influence on the liquid-vapour balance. For both configurations, the proposed optimization procedure obtained better results when compared to the works used as reference. In the configuration without thermal integration, the energy reduction of the total thermal loads of the reboilers (total Q_r) was 13.7% and 5.8% lower; and for the configuration with thermal integration, the energy reduction of the total thermal loads of the reboilers (total Q_r) was 30.26% and 4.84% lower, respectively.

Keywords: Distillation by pressure oscillation; Balance phases; Energy optimization.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivo Geral.....	19
2.2	Objetivos Específicos.....	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1	Processos de Separação: Destilação	20
3.2	Misturas Azeotrópicas.....	21
3.3	Processos de Separação de Misturas Azeotrópicas.....	23
3.3.1	Destilação Azeotrópica	23
3.3.2	Destilação Extrativa	24
3.3.3	Destilação por Mudança de Pressão (<i>Pressure-swing Distillation</i>)	26
3.4	Espécies Químicas da Mistura.....	31
3.4.1	Acetona	32
3.4.2	Metanol	32
3.5	Modelagem Matemática do Equilíbrio de Fases.....	33
3.5.1	Equilíbrio Líquido-Vapor.....	33
3.5.2	Modelos Termodinâmicos	36
3.5.3	Modelo Termodinâmico UNIQUAC.....	36
3.5.4	Modelo Termodinâmico NRTL.....	38
3.5.5	Equação de Estado de Redlich-Kwong.....	39
4	METODOLOGIA.....	42
4.1	Equilíbrio Líquido Vapor para a Mistura Acetona-Metanol.....	42
4.2	Simulação e Otimização do Processo de Destilação por Mudança de Pressão Sem Integração Térmica	48
4.3	Simulação e Otimização do Processo de Destilação por Mudança de Pressão Com Integração Térmica	54
5	RESULTADOS.....	61
5.1	Avaliação de Desempenho Energético sem Integração Térmica	61
5.2	Avaliação de Desempenho Energético com Integração Térmica.....	66
6	CONCLUSÕES.....	69
7	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	70
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama x-y de uma mistura azeotrópica.	22
Figura 2 - Esquema do processo de desidratação do etanol por destilação azeotrópica usando benzeno como "entrainer".	24
Figura 3 - Planta do processo de destilação extrativa.	25
Figura 4 - Processo simplificado de destilação Pressure-Swing.	29
Figura 5 - Efeito da pressão sobre a temperatura e composição do ponto azeotrópico da mistura acetona-metanol.	45
Figura 6 - Diagrama yx da mistura acetona-metanol: a) UNIQUAC; b) NRTL; c) NRTL-RK.	47
Figura 7 - Fluxograma do processo PSD sem integração térmica.	48
Figura 8 - Procedimento usado para otimização do fluxograma da Figura 7.	51
Figura 9 - Fluxograma do processo PSD com integração térmica.	54
Figura 10 - Fluxograma do processo PSD com integração térmica utilizando o calculator.	55
Figura 11 - Fluxograma do processo PSD com integração térmica com o pré-aquecimento da corrente fresh AZEOT1 e calculator.	56
Figura 12 - Procedimento usado para otimização dos fluxogramas das Figuras 10 e 11.	57
Figura 13 - Resultados otimizados sem integração térmica, considerando a não idealidade da fase vapor: (a) número de estágios de acordo com Luyben (2008) e (b) número de estágios de acordo com Fulgueras et al. (2016).	63
Figura 14 - Consumo dos refeedores das colunas LP e HP: (a) número de estágios de acordo com Luyben (2008) e (b) número de estágios de acordo com Fulgueras et al. (2016).	65
Figura 15 - Resultados otimizados com integração térmica total e pré-aquecimento da alimentação da coluna LP, considerando a não idealidade da fase vapor: (a) número de estágios de acordo com Luyben (2008) e (b) número de estágios de acordo com Fulgueras et al. (2016).	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados experimentais para o azeótropo da mistura acetona-metanol.	43
Tabela 2 - Dados para o azeótropo da mistura acetona-metanol previsto pelo modelo UNIQUAC (Aspen Plus™).....	43
Tabela 3 - Dados para o azeótropo da mistura acetona-metanol previsto pelo modelo NRTL (Aspen Plus™).....	44
Tabela 4- Dados para o azeótropo da mistura acetona-metanol previsto pelo modelo NRTL-RK (Aspen Plus™).....	45
Tabela 5 - Informações sobre a corrente azeotrópica das Colunas.	49
Tabela 6 - Dados das colunas de baixa e alta pressão (LP e HP).	49
Tabela 7 - Matriz resultante do procedimento de otimização do PFD da Figura 7.....	53
Tabela 8 - Matriz resultante do procedimento de otimização do fluxograma da Figura 11.	59
Tabela 9 - Continuação dos dados gerados através da matriz resultante do procedimento de otimização do fluxograma da Figura 11.	60

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Solventes líquidos comumente usados na destilação extrativa.	26
Quadro 2 - Exemplos de misturas azeotrópicas binárias sensíveis a pressão (Horsley, 1952).....	28

Lista de Siglas e Abreviaturas

PSD	<i>Pressure-Swing Distillation</i>
TAC	<i>Total Annual Cost</i>
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
HP	Coluna de Alta Pressão
LP	Coluna de Baixa Pressão
THF	Tetrahidrofurano
F1	Corrente de Alimentação da Primeira Coluna
F	Corrente de Alimentação Bruta
P1	Pressão na Primeira Coluna de Destilação
B1	Corrente de Base da Primeira Coluna de Destilação
D1	Destilado Retirado da Primeira Coluna de Destilação
P2	Pressão na Segunda Coluna de Destilação
B2	Corrente de Base da Segunda Coluna de Destilação
D2	Destilado Retirado da Segunda Coluna de Destilação
UNIQUAC	<i>Universal Quasi-Chemical</i> , modelo para o cálculo do coeficiente de atividade.
NRTL	<i>Non-random Two Liquids</i> , modelo para o cálculo do coeficiente de atividade.
NRTL-RK	<i>Non-random Two Liquids</i> , modelo para o cálculo do coeficiente de atividade e <i>Redlich-Kwong</i> , modelo para o cálculo do coeficiente de fugacidade.
MTBE	Éter Metil Terciário Butílico
EOS	Equação Cúbica de Estado
PVT	Pressão, Volume e Temperatura da Substância
T _c	Temperatura Crítica
P _c	Pressão Crítica
Q _c	Carga Térmica Condensador
Q _r	Carga Térmica Reboiler
Q _{r1}	Carga Térmica Reboiler 1
Q _{r2}	Carga Térmica Reboiler 2
PR	PengRobinson, modelo para o cálculo do coeficiente de fugacidade
RK	<i>Redlich-Kwong</i> , modelo para o cálculo do coeficiente de fugacidade
SRK	<i>Soave-Redlich-Kwong</i> , modelo para o cálculo do coeficiente de fugacidade
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
HOC	<i>Hayden-O'Connell</i>
IO	<i>Inside-out</i>
PRO II	<i>Process Simulation Engineering</i>

CHEMCAD	<i>Chemical Engineering Simulation Software</i>
LABFREN	Laboratório de Fontes Renováveis de Energia
CNPQ	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
LARCA	Laboratório de Referência em Controle e Automação
UAEQ	Unidade Acadêmica de Engenharia Química
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
CCT	Centro de Ciências e Tecnologia
PFD	<i>Process Flow Diagram</i>
PSD	<i>Pressure Swing Distillation</i>
REBCOND	Corrente que tem a função de Refervedor/Condensador
BOBYQA	Método de otimização nas colunas
QR1AUX	Carga Térmica do <i>reboiler</i> auxiliar
HeateX	Trocador de calor do tipo casco tubo
QT	Somatório total das Cargas dos reboilers
REFHP	Vazão de refluxo da coluna HP
RECY	Vazão de reciclo
DIST1	Vazão destilado da coluna LP
Nstage	Estágio de alimentação na coluna
Nfazeot	Estágio de alimentação do azeótropo
NFRec	Estágio de alimentação do reciclo
NFeed2	Estágio de alimentação da entrada da segunda coluna
QC1	Carga térmica do condensador da primeira coluna
QC2	Carga térmica do condensador da segunda coluna
QR1	Carga térmica do <i>reboiler</i> da primeira coluna
QR2	Carga térmica do <i>reboiler</i> da segunda coluna
QR1AUX	Carga térmica auxiliar da primeira coluna
QEXC	Calor excedido
X1D1	Composição da acetona na corrente de destilado da primeira coluna
X1D2	Composição da acetona na corrente de destilado da segunda coluna
QTRSF	Carga térmica total transferida
BOIULUP1	Taxa da base da primeira coluna
AZEOT1	Corrente <i>fresh</i> do azeotrópo
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMF	Dimetilformamida
NMP	<i>N-Methylpyrrolidone</i>
NFM	<i>Polymer Nanofibrous Membrane</i>

MIBK	<i>Methyl isobutyl ketone</i>
MTBE	Éter-metil-terciário-butílico
MEK	Metil-etil-cetona
SEC	Consumo específico de energia
$CH_3(CO)CH_3$	Acetona
CH_3OH	Metanol
CrO_3	Trióxido de cromo
H_2SO_4	Ácido Sulfúrico
CO_2	Dióxido de Carbono

Símbolos

N	Número de Estágios da Coluna
p^s	Pressão de Vapor
g^E	Energia Livre de Gibbs em Excesso
m	Fluxo Mássico de Vapor
v_{max}	Velocidade Máxima de Vapor
ρ^v	Densidade do Vapor
A	Área da Seção Transversal da Coluna
D	Diâmetro da Coluna
S	Vazão de Solvente
h_L	Entalpia da Fase Líquida
h_V	Entalpia da Fase Vapor
h_F	Entalpia Molar da Alimentação
x	Fração Molar na Fase Líquida
y	Fração Molar na Fase Vapor
R	Constante dos Gases
T	Temperatura
V	Volume
K	Valor-K ou Constante de Equilíbrio
L	Vazão Molar de Líquido entre Estágios
f_i^L	Fugacidade do Componente i na Fase Líquida
f_i^V	Fugacidade do Componente i na Fase Vapor;
α	Volatilidade Relativa
γ	Coefficiente de Atividade
μ	Potencial Químico

φ	Coeficiente de Fugacidade
P_i^{sat}	Pressão de saturação do componente i
Z	Fator de compressibilidade = PV/RT
β	Parâmetro, equações de estado cúbicas
q	Parâmetro, equações de estado cúbicas
I	Integral na equação do coeficiente de fugacidade
ψ	Constante, equações de estado cúbicas
P	Pressão total do sistema.
μ	Potencial Químico
h	Entalpia
u	Coeficiente Global de Transferência Térmica
s	Somatório das Frações Molares
S	Vazão de solvente
T	Temperatura
u	Coeficiente Global de Transferência Térmica
X	Fração Molar na Fase Líquida
Y	Fração Molar na Fase Vapor

Subscritos

i	Componente i (1,2,...,C)
j	Estágio j (1,2,...,N)
j-1	Estágio superior
j+1	Estágio Inferior
k	Componente Chave

Sobscritos

L	fase líquida
V	fase vapor

1 INTRODUÇÃO

A destilação é um processo de separação considerado como um dos mais importantes em escala industrial, sendo bastante utilizada em plantas químicas e petroquímicas, responsável pelo maior percentual do consumo global de energia. Além disso, sua utilização proporciona um considerável aumento no valor agregado dos produtos e possibilita o cumprimento das exigências cada vez mais restritas do mercado, quer seja em termos econômicos, quer seja na minimização da geração de poluentes devido ao alto grau de pureza dos produtos (Noriler, 2003).

Segundo Biddulph (2002), a operação de colunas de destilação realiza quase 95% de todas as separações nos processos químicos nas indústrias e consome em torno de 3% do total energético mundial. Desta forma, mais da metade da energia dos processos que envolvem troca térmica de uma planta química é dedicada aos refeedores (*reboilers*) das colunas de destilação (Soave & Feliu, 2002). Assim, estudos são realizados frequentemente, propondo alternativas e soluções em otimização de processos que envolvem a destilação, resultando na redução dos custos energéticos, os tornando viáveis.

O consumo energético de colunas de destilação pode ser ainda maior nos casos que envolvem misturas azeotrópicas. Quando isto ocorre, a destilação convencional não é capaz de separar os componentes com alta pureza. Nestes casos, outros métodos de destilação podem ser utilizados, como a destilação extrativa, que utiliza um solvente que altera a volatilidade relativa entre os componentes da mistura, ou a *pressure-swing distillation* (PSD).

O método PSD consiste em duas colunas operando em diferentes pressões, realizando a separação da mistura azeotrópica e possibilitando variar as composições dos azeótropos a fim de obter os dois componentes puros. A configuração é aplicável quando mudanças na pressão alteram significativamente a composição do azeótropo, seja ele de mínimo ou máximo ponto de ebulição. O deslocamento do ponto de azeotropia devido à variação de pressão é um fator significativo, indicando a viabilidade do uso de PSD. Para que a separação por mudança de pressão seja prática, a composição azeotrópica deve variar pelo menos 5%, preferencialmente 10% ou mais, em uma faixa de pressão moderada de não mais de dez atmosferas entre as duas pressões (Modla e Lang, 2008a, 2008b; Wei *et al.*, 2013).

Diversas misturas binárias ou ternárias podem ser separadas através do processo PSD. De acordo com Vaz Mangili (2016), a destilação da mistura acetona-metanol é bastante atrativa devido a sua viabilidade econômica, visto que estes compostos podem ser utilizados posteriormente para inúmeros fins. A mesma representa um azeótropo de mínimo, isto é, dada uma composição específica, a mistura apresenta ponto de ebulição constante e comporta-se como uma substância pura e o seu ponto de ebulição é atingido a temperaturas inferiores à dos componentes puros. Além disso, o ponto azeotrópico da mistura acetona-metanol é sensível a mudança de pressão e, portanto, o método PSD pode ser aplicado para separação desta mistura.

No processo PSD, para que ocorra o deslocamento do ponto azeotrópico, uma das colunas deve operar a elevada pressão, tornando o processo ainda mais dispendioso em termos de consumo de energia. Neste sentido, é essencial que os processos PSD sejam energeticamente integrados e otimizados. A otimização consiste na determinação das variáveis de um sistema com o objetivo de maximizar ou minimizar uma função-objetivo. São exemplos de função objetivo: maximizar a obtenção de produtos e minimizar a carga térmica do refeedor. A otimização de um processo ou equipamento é necessária para que uma maior produção seja alcançada com menores custos operacionais (consumo energético e de utilidades) e sem perda de matéria-prima (Yamanishi, 2007).

Simuladores comerciais, como Aspen Plus™, são bastante utilizados como ferramentas para o desenvolvimento de procedimentos sistemáticos para otimização do processo PSD. Dentro deste contexto, este trabalho tem como proposta desenvolver uma metodologia de otimização aplicável ao processo PSD. A mistura acetona-metanol foi escolhida como estudo de caso e o processo foi simulado utilizando o software Aspen Plus™. O procedimento proposto, tem seus dados operacionais baseados nos trabalhos de Luyben (2008) e Fulgueras *et al.*, (2016), e pode ser aplicado em processos com integração e sem integração térmica.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Propor uma metodologia rigorosa de otimização para o processo de destilação por mudança de pressão (*pressure-swing*) para a separação da mistura acetona-metanol.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o efeito da pressão sobre o ELV da coluna de alta pressão (HP);
- Simular o processo de destilação por *pressure-swing*, em regime estacionário sem integração térmica;
- Desenvolver e aplicar uma metodologia de otimização para o processo em estudo;
- Avaliar as oportunidades de integração térmica parcial e total dos fluxogramas;
- Avaliar o efeito do uso de refeedor auxiliar na coluna LP;
- Avaliar o efeito do pré-aquecimento da corrente *fresh* de azeótropo sobre a performance energética do processo;
- Avaliar o efeito do ELV da não idealidade da fase vapor;
- Comparar os resultados em termos de consumo e desempenho energético com as metodologias de otimização já existentes na literatura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Processos de Separação: Destilação

Processos de separação estão presentes em uma grande variedade de plantas industriais e apresentam importância fundamental em termos de purificação de produtos. Contudo, a separação de componentes de misturas não é uma operação simples, devido à presença de não idealidades nas fases da mistura (Black e Distler, 1974). Utilizado há muitos séculos atrás, buscava-se obter produtos úteis e necessários para a vida do homem. Em meados do século 11, a destilação já era utilizada na Itália para produzir bebidas alcoólicas (Seader e Henley, 1998). Nos dias atuais, aprimorar esse processo torna-se um fator imprescindível, quando relacionados a termos econômicos no meio industrial e que atenda as normas, exigências/vigências ambientais.

Assim, Gomide (1998) ressalta que a destilação é o processo de separação mais usual na indústria química. Onde, a separação das espécies está ordenada na diferença de volatilidade dos componentes envolvidos no processo. Uma fase vapor entra em contato com uma fase líquida e ocorre transferência de massa entre as duas fases. Algumas misturas, no entanto, apresentam características que dificultam ou, até mesmo, impedem a total separação de seus componentes (Soares, 2010).

Define-se como azeótropo, uma mistura de dois ou mais componentes, que, em proporções específicas dos constituintes, formam um ponto de ebulição muito próxima entre elas, e que, portanto, não podem ser separados pelo processo de destilação simples (Smith et al., 2007). A presença do azeótropo oferece uma barreira à separação completa dos componentes da mistura. Sendo assim, os métodos empregados na separação de misturas azeotrópicas modificam o processo de destilação convencional para efetuar a separação (Nunes, 2015).

Diversos são os tipos de destilação encontrados industrialmente. Porém, para separação de misturas binárias homogêneas, Luyben (2008) destaca duas abordagens que podem ser adotadas com sucesso: destilação por mudança de pressão (PSD) e destilação extrativa. Estes métodos são os mais comuns para separação de misturas azeotrópicas homogêneas, sendo o primeiro eficaz quando a composição da mistura varia significativamente com a pressão e o segundo quando se é possível utilizar um solvente adequado. A seleção do solvente afeta

fortemente o consumo de energia e o investimento de capital devido às diferenças em seletividade, capacidade e ponto de ebulição. A destilação por *pressure-swing* acaba ganhando espaço, visto que não é necessário a adição de um terceiro componente para que ocorra a separação, mostrando assim, ser uma excelente alternativa para uso em escala industrial. Porém, para se tornar competitiva com as demais, precisa ocorrer a integração térmica parcial ou total do sistema.

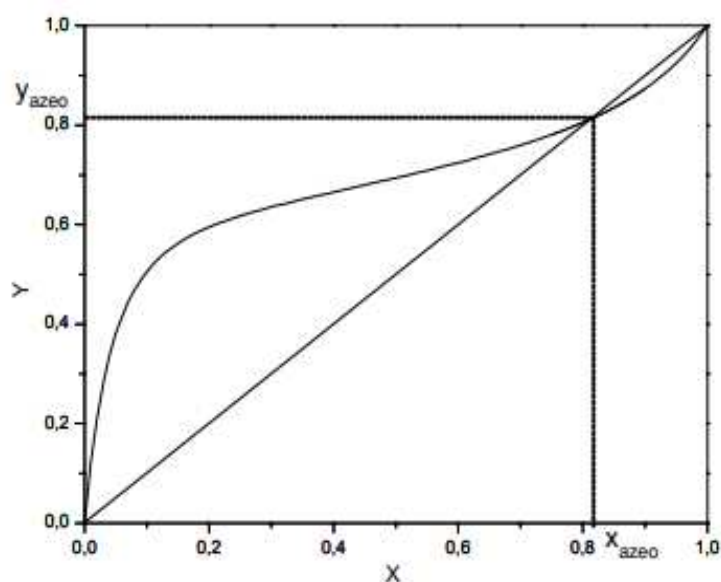
3.2 Misturas Azeotrópicas

A palavra azeótropo, de origem grega, pode ser traduzida como “aquele que não sofre mudança ao ferver” (Widagdo e Seader, 1996). Assim, é considerado uma mistura azeotrópica quando a mesma contém dois ou mais componentes voláteis que quando submetidos a um processo de separação por destilação convencional apresenta as composições das fases líquida e vapor idênticas. Logo, é impossível obter produtos com pureza acima da composição azeotrópica (Nunes, 2015).

Horsley (1973) descreve que a tendência de uma mistura binária formar um azeótropo depende de dois fatores: Em primeiro lugar, a diferença das temperaturas de ebulição entre os componentes da mistura. Quanto mais próximas forem as temperaturas de ebulição, maior a probabilidade de se formar um azeótropo. A outra característica que influencia a formação do azeótropo é o grau de aproximação ou afastamento da idealidade da mistura, ou seja, a presença de desvios em relação à lei de Raoult; quanto maior o afastamento da idealidade, maior será a probabilidade de formação de um azeótropo.

O deslocamento do ponto de azeotropia devido à variação de pressão é um fator significativo, indicando a viabilidade do uso de PSD. Para que a separação por mudança de pressão seja prática, a composição azeotrópica deve variar pelo menos 5%, preferencialmente 10% ou mais, em uma faixa de pressão moderada de não mais que dez atmosferas entre as duas pressões (Modla e Lang, 2008a, 2008b; Wei et al., 2013). A mistura acetona-metanol apresenta sensibilidade à pressão, logo é possível aplicar o método *Pressure-Swing Distillation*. A Figura 1 ilustra como se comporta uma mistura azeotrópica com ponto de ebulição mínimo.

Figura 1- Diagrama x-y de uma mistura azeotrópica.



Fonte: Reis (2002)

Uma forma de classificar essas misturas é em relação aos desvios da idealidade do sistema em estudo. Desvios positivos da lei de Raoult podem levar a formação de um azeótropo com ponto de ebulição inferior ao ponto de ebulição do componente mais volátil da mistura, o qual é denominado de azeótropo de mínimo de temperatura de ebulição. Por outro lado, desvios negativos da lei de Raoult podem levar a formação de um azeótropo com ponto de ebulição superior ao ponto de ebulição do componente menos volátil da mistura, o qual é denominado de azeótropo de máximo de temperatura de ebulição (Ligero, 1994).

Henley e Seader (1981) citam uma outra forma de classificação para a mistura azeotrópica, em especial usando o método de destilação por *Pressure-Swing Distillation*, classificando-as referente as fases em equilíbrio pelo sistema. Um azeótropo homogêneo possui apenas uma fase líquida em equilíbrio com a fase vapor. Enquanto que um azeótropo heterogêneo, por sua vez, possui mais de uma fase líquida em equilíbrio com a fase vapor e é sempre um azeótropo de mínimo de temperatura de ebulição. Assim, uma mistura azeotrópica não pode ser separada, resultando nos componentes puros através de um processo de destilação simples, pois a presença desse azeótropo oferece uma barreira à separação completa dos componentes da mistura. Sendo assim, surgem novos métodos nos quais empregados na separação de misturas azeotrópicas modificam o processo de destilação simples para efetuar a separação.

3.3 Processos de Separação de Misturas Azeotrópicas

3.3.1 Destilação Azeotrópica

A destilação azeotrópica é um processo de separação aplicado às substâncias com pontos de ebulição próximos ou formadoras de azeótropos. Durante este processo, as volatilidades relativas entre os componentes a serem separados são aumentadas pela adição de um terceiro componente, conhecido como solvente. Normalmente, o solvente é alimentado no topo da coluna, formando um azeótropo de baixo ponto de ebulição com um dos componentes a serem separados, se o azeótropo original da mistura for de mínimo ponto de ebulição. Vapor com a composição azeotrópica é condensado e, para sistemas heterogêneos, formam-se duas fases líquidas, que se estabelecem na operação seguinte, no acumulador ou separador de fases líquidas (Perioto, 1998).

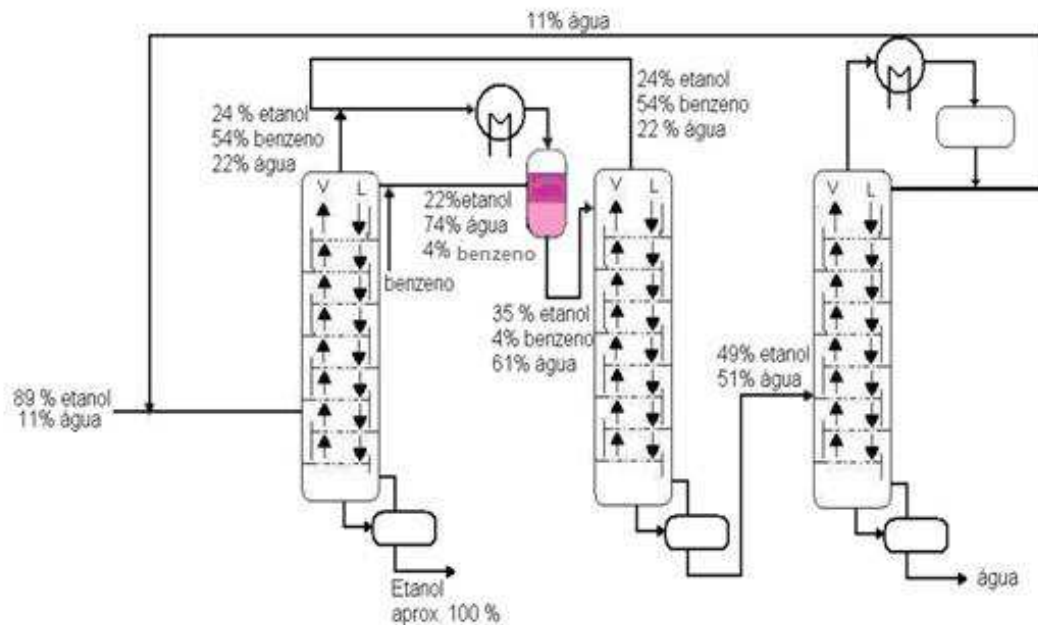
Em seu trabalho, Reis (2002) descreve sobre o processo da destilação azeotrópica homogênea, onde informa a necessidade de adicionar um “*entrainer*”, onde o mesmo forma um azeótropo de mínimo ou de máximo ponto de ebulição com um ou mais componentes da alimentação, não promovendo separação de fases. Entretanto, o tipo de destilação azeotrópica mais utilizada nas indústrias é a heterogênea. Para este caso, um azeótropo de mínimo ponto de ebulição é formado pelo “*entrainer*”. O vapor obtido no topo da coluna tem a composição do azeótropo heterogêneo e esta mistura é separada em um decantador, explorando a separação das duas fases líquidas, uma rica no componente mais leve e outra no componente mais pesado.

Gutiérrez (2008) exemplifica o processo de destilação azeotrópica para uma mistura etanol-água, mostrado na Figura 2, onde contém 11% de água, com ebulição à 78,16 °C. Adicionando o benzeno, há formação do azeótropo, composto por água-etanol-benzeno, por a mistura ser mais volátil que o etanol, é possível acontecer a separação. Após a condensação da mistura água-etanol-benzeno, formam-se duas fases imiscíveis, sendo a mais leve composta por benzeno-etanol e uma mais pesada etanol-água. Este cenário favorece bastante para que a separação ocorra (Hoffman, 1964; Perry *et al.*, 1997).

Embora a destilação azeotrópica heterogênea seja uma alternativa econômica para a separação de misturas não-ideais nas indústrias, este processo é difícil de ser operado e controlado. Rovaglio e Doherty (1990) realizaram simulações do processo de destilação heterogênea da mistura etanol-água-benzeno e observaram a ocorrência de múltiplos estados

estacionários, comportamento dinâmico complexo e sensibilidade paramétrica a pequenas mudanças nas condições operacionais.

Figura 2 - Esquema do processo de desidratação do etanol por destilação azeotrópica usando benzeno como "entrainer".



Fonte: Gutiérrez (2008).

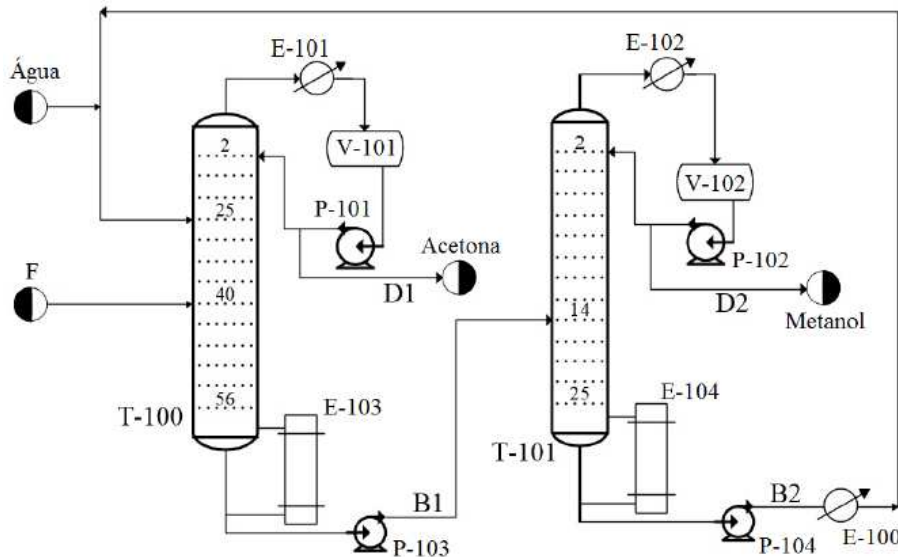
3.3.2 Destilação Extrativa

A destilação extrativa é um método que utiliza grandes quantidades de solvente com alto ponto de ebulição, em relação aos componentes da mistura. O solvente altera os coeficientes de atividade da fase líquida da mistura, tornando a volatilidade relativa dos componentes de interesse mais favorável. O ponto de entrada do solvente deve ser acima do de alimentação e alguns pratos abaixo do topo da coluna, de forma que uma concentração apreciável de solvente é mantida em todos os pratos da coluna. A retirada do solvente ocorre no fundo da coluna, sem provocar a formação de um novo azeótropo, pois o solvente tem apenas a função de quebrar o azeótropo existente (Reis, 2002).

Segundo Andrade (2019), a ocorrência de azeótropos adiciona algumas dificuldades para a separação, pelo fato de as fases líquida e vapor apresentarem a mesma composição, o que faz com que, do ponto de vista de separação, esta mistura se comporte como um componente puro. A “quebra” do azeótropo torna-se inviável do ponto de vista operacional e econômico para a destilação convencional, uma vez que seria necessário operar a uma pressão muito baixa. Por

consequência, tais misturas não podem ser separadas por um processo de destilação convencional, sendo necessário recorrer a outros tipos de destilação. A Figura 3 ilustra o processo de de destilação extrativa proposto por Luyben (2008a).

Figura 3 - Planta do processo de destilação extrativa.



Fonte: Adaptado de Luyben (2008a).

Usualmente, a configuração da destilação extrativa é constituída por duas colunas. A primeira coluna é denominada de extrativa, pois é nela que ocorre a separação da mistura azeotrópica na presença do solvente, obtendo como produto de topo o componente mais volátil com alta pureza, na base o componente de volatilidade mais baixa e o solvente. A segunda coluna é convencional, e é conhecida como coluna de recuperação, que tem a finalidade de recuperar o solvente. O solvente puro saindo pelo fundo da segunda coluna pode ser reciclado, retornando à primeira coluna (Luyben, 2013).

Desse modo, a coluna extrativa deverá conter duas alimentações: a da mistura azeotrópica e a de solvente. O solvente é alimentado mais próximo ao topo da coluna, percorrendo-a em sentido descendente com a finalidade de ir ao encontro do fluxo ascendente de vapor, atingindo um novo equilíbrio com frações das fases líquida e vapor diferentes da mistura original.

De acordo com Van Winkle (2001), para escolha de um solvente alguns critérios devem ser observados:

- O solvente não deve perder suas propriedades com o aumento de temperatura, ou seja, deve ser termicamente estável;
- O solvente deve possuir preço acessível e ser de fácil obtenção;
- O solvente deve possuir baixo calor latente, pois parte dele será vaporizada no processo de destilação;
- O solvente deve ser inerte as espécies da mistura que está sendo adicionado;
- O solvente deve implicar em uma rápida e fácil separação da mistura a qual foi adicionado;
- O solvente não pode ser tóxico nem corrosivo evitando, assim, acidentes indesejados.

O Quadro 1 ilustra alguns exemplos de solventes líquidos simples comumente usados na destilação extrativa.

Quadro 1 - Solventes líquidos comumente usados na destilação extrativa.

Componentes a serem separados	Solventes
Álcool (etanol, isopropanol, terc-butanol) e água	Etilenoglicol
Ácido acético e água	Tributilamina
Acetona e metanol	Água, etilenoglicol, DMSO
Metanol/ acetato de metila	Água
Propileno e propano	Acetonitrila
Álcool (etanol, isopropanol) e água	DMF
Hidrocarbonetos C5	DMF
Aromáticos e não-aromáticos	DMF, NMP, NFM

3.3.3 Destilação por Mudança de Pressão (*Pressure-swing Distillation*)

A destilação por variação de pressão, também conhecida como *Pressure-swing distillation* ou *PSD* consiste em duas colunas de destilação operando a diferentes pressões (Knapp; Doherty, 1992). Este processo pode ser utilizado para separação de misturas azeotrópicas homogêneas e já é conhecido para separação de misturas como THF-água, acetonitrila-água, metanol-metiletilcetona e acetona-metanol (Repke, Florian e Klein, 2005). A técnica de

mudança de pressão pode envolver tanto uma como duas colunas. O uso de uma única coluna é conhecido como *Pressure Sensitive Distillation*, enquanto processo envolvendo duas colunas é chamado de *pressure-swing distillation* (Frank, 1997).

O processo de destilação utilizando PSD têm sido notado e estudado nos últimos anos, mas pouco se sabe é que desde 1920 já se fazia conhecimento do mesmo (Lladosa, *et al.*, 2011). A necessidade de novas alternativas, onde não exista a necessidade de adicionar um terceiro componente para promover a separação, torna o processo extremamente atrativo. Configurações são estudadas com o propósito de minimizar o custo energético, recorrentes das cargas térmicas dos *reboilers*. Logo, para que a *pressure-swing distillation* apresente melhor eficácia perante aos demais métodos, ambas as colunas do processo necessitam ser integradas termicamente. Dependendo da mistura a ser utilizada, essa integração pode ocorrer de forma parcial ou total.

O interesse pelo processo PSD se deve, principalmente, pela ausência da necessidade de adicionar um terceiro componente para promover a separação, o que torna o processo ambientalmente amigável. Entretanto, para ser competitiva com a destilação extrativa ou a destilação azeotrópica, é necessário integrar termicamente 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). A integração pode ser realizada de duas formas: a primeira coluna operando à baixa pressão e a segunda coluna operando à alta pressão (LP-HP), ou vice-versa (HP-LP).

A otimização do ponto de vista energético e econômico de um processo PSD envolve elevado número de variáveis de decisão, incluindo variáveis discretas e contínuas: composição da corrente de topo, posição dos pratos de alimentação, composição de topo, pressão e número de estágio; para as colunas de alta e baixa pressão; num total de 9 variáveis. A função objetivo, na maioria das vezes, é o custo anual total (TAC). Em alguns casos, porém, há mais de uma função objetivo a ser otimizada além do TAC, como por exemplo, o consumo específico de energia (SEC), as emissões de CO₂ (You *et al.*, 2016a) ou a eficiência termodinâmica (Ortiz e Oliveira, 2014). O Quadro 2 apresenta exemplos de misturas binárias que formam azeótropos sensíveis à pressão e teoricamente podem ser separados por *PSD*.

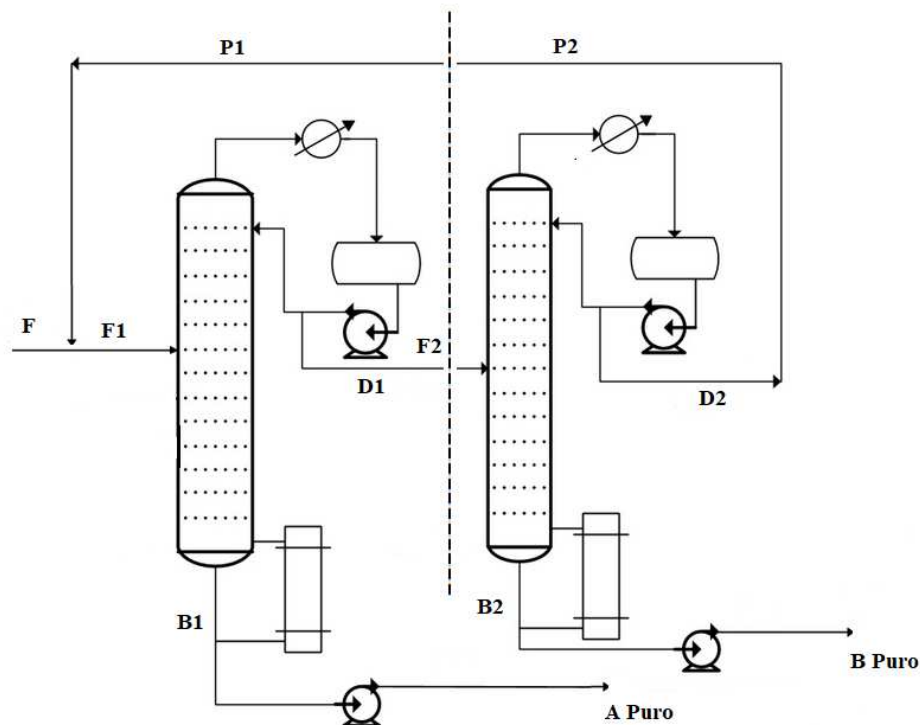
Quadro 2 - Exemplos de misturas azeotrópicas binárias sensíveis a pressão (Horsley, 1952).

Componentes	Componentes
Dióxido de Carbono / Etileno	Metanol / Benzeno
Ácido hidrocloreídrico / Água	Metilamina / Trimetilamina
Água / Ácido fórmico	Etanol / Dioxano
Água / Ácido acrílico	Etanol / Benzeno
Água / Acetona	Etanol/ Heptano
Água / Óxido de propileno	Etanol /Metil-etil-cetona (MEK)
Água / Acetato de metila	Dimetilamina / Trimetilamina
Água / Ácido propiônico	Isopropanol / Benzeno
Água / 2-metoxi-etanol	Propanol / Benzeno
Água / Etanol	Propanol / Ciclohexano
Água / MEK (Metil-etil-cetona)	Propanol / Metil-n-propil-cetona
Água / Tetrahidrofurano (THF)	Metil-etil-cetona (MEK) / Benzeno
Tetracloroeto de carbono / Etanol	Metil-etil-cetona (MEK) / Ciclohexano
Tetracloroeto de carbono / Acetato de etila	Metil-etil-cetona (MEK) / 2-propanol
Tetracloroeto de carbono / Benzeno	Alcool Isobutílico / Benzeno
Metanol / Acetona	Benzeno / Ciclohexano
Metanol / Metil-etil-cetona (MEK)	Benzeno / Hexano
Metanol / Metil-propil-cetona	Fenol / Acetato de butila
Metanol / Acetato de metila	Anilina / Octano
Metanol / Acetato de etila	Etanol / Metil-n-propil-cetona
Água / Acetonitrila	

A Figura 4 ilustra de forma simplificada a *pressure-swing distillation*, representada para uma mistura binária que constitui um azeótropo homogêneo de mínimo ponto de ebulição, a alimentação bruta (F) é misturada com a corrente de reciclo proveniente da coluna 2 formando a corrente de alimentação (F1) para a coluna 1 à pressão P1. Como a composição de F1 está à direita do azeótropo à pressão P1, o componente A puro (B1) é obtido no fundo da coluna 1 e uma mistura próxima da composição do azeótropo à pressão P1 é obtido no destilado (D1). A corrente D1 então é bombeada à pressão P2, passando a ser a alimentação da coluna 2 (F2). A composição de F2 está à esquerda do azeótropo à pressão P2 e assim é obtido o componente B puro (B2) no fundo da coluna 2 e uma corrente de composição próxima a do azeótropo à

pressão P2 (D2) é obtida no topo e reciclada para a coluna 1.

Figura 4 - Processo simplificado de destilação Pressure-Swing.



Fonte: Autor (2021).

Luyben (2008b) comparou o design e o controle dos dois processos na separação do binário acetona-metanol. O autor utilizou regras heurísticas para definir o número de estágios e a posição das alimentações das colunas, além de fixar a composição do produto de topo em 2,5% abaixo do ponto azeotrópico. O autor concluiu que a destilação extrativa apresenta menor custo total anual (TAC) do que o processo PSD com integração térmica (LP-HP). As simulações foram realizadas usando o Aspen Plus™, e para representação do equilíbrio líquido-vapor (ELV) foi usado o modelo termodinâmico UNIQUAC, levando em consideração apenas a não-idealidade da fase líquida do sistema.

Lladosa *et al.* (2011) avaliaram a separação da mistura binária di-n-propil éter e n-propil álcool usando destilação extrativa e PSD. As simulações foram realizadas usando o software Aspen Hysys®, e o modelo termodinâmico UNIQUAC, que no referido software considera a fase vapor ideal. No caso do processo PSD, as variáveis de decisão na otimização foram o número de estágios de cada coluna, a vazão de reciclo e a composição do destilado da LP. Um

procedimento *short-cut* foi usado para determinação do número de estágios das colunas. Os autores concluíram que o processo PSD é muito mais atrativo em termos de TAC.

Luyben (2012), avaliou sistemas utilizando PSD aplicados em misturas azeotrópicas para pontos de ebulição de mínimo e máximo. Duas configurações foram estudadas onde, para o ponto de ebulição mínima, os fluxos de destilados são reciclados. Já para o ponto de ebulição máxima, o reciclo ocorre através dos fluxos de fundo das colunas. De forma empírica, esperava-se que em termos de consumo de energia, o fato da corrente de reciclo que sai do topo da coluna necessitar de aquecimento, tornaria a configuração menos favorável. O autor retifica a importância de se utilizar integração de calor, já que as colunas operam à diferentes pressões. O autor concluiu que o efeito da pressão sobre o deslocamento do ponto azeotrópico tem pouco impacto no consumo de energia das duas separações.

Wang *et al.* (2014), simularam um processo em *pressure-swing distillation* da mistura tetrahydrofurano-metanol. Os autores consideraram dois tipos de configurações LP-HP e HP-LP, e propuseram um procedimento do tipo sequencial iterativo de otimização do processo, utilizando o TAC como função objetivo. Especificações como do topo das colunas de alta e baixa pressão não foram consideradas variáveis. Concluíram que a melhor opção de otimização depende fortemente da composição da alimentação.

Hosgor *et al.* (2014) avaliaram o *design* e o controle do processo do processo PSD, com e sem integração térmica, na separação da mistura metanol-clorofórmio. Uma comparação com a destilação extrativa foi realizada e a conclusão é de que o processo PSD se mostrou economicamente mais atrativo, e possível de ser operado com uma estrutura de controle relativamente simples. Na otimização do processo PSD foi usado um procedimento sequencial, e considerou cinco variáveis de decisão.

A separação da mistura tolueno-etanol usando o processo PSD foi estudada por Zhu *et al.* (2015), cujo estudo avaliou o *design* e o controle do processo. A pressão de operação das colunas foi escolhida com base no deslocamento do ponto azeotrópico, para um range de pressão entre 0.4 e 12 atm. Um procedimento de otimização sequencial foi usado para avaliar a performance do processo PSD, usando como função objetivo o TAC.

Fulgueras *et al.*, (2016), também avaliaram o processo de PSD dos sistemas com e sem

integração térmica para separação da mistura acetona-metanol. Os autores utilizaram o *software* PRO/II e o modelo termodinâmico diferente do proposto por outros autores em seus trabalhos, quando relacionados a mistura citada acima. O modelo escolhido através de procedimentos experimentais foi o NRTL, representando a fase líquida e para fase vapor, foi considerado como sendo ideal. Para otimização, realizou-se um procedimento chamado de *short-cut* que determina o número mínimo de estágios, bem como as razões de refluxos requeridas. A função objetivo para este caso, foi a soma dos consumos energéticos dos revedores das duas colunas. O número de estágios ótimos foi encontrado através da criação do gráfico número de estágios *versus* razão de refluxo. Quando comparados com os resultados do Luyben (2008), os resultados obtidos apresentaram um consumo de energia menor.

Ghuge *et al.* (2017) realizaram a comparação entre a destilação extrativa com o processo PSD, com e sem integração térmica na separação da mistura tetrahidrofurano-água. Foi considerado a otimização de ambos os processos de separação. Para representação do equilíbrio líquido-vapor (ELV) foi usado o modelo termodinâmico NRTL. Usando o TAC como função objetivo, os resultados indicaram pequena vantagem para a destilação extrativa. A otimização do processo PSD foi iniciada na observação da influência da pressão sobre o deslocamento do ponto azeotrópico, e usando uma análise de sensibilidade para determinar a razão mínima de refluxo para a alcançar a especificação desejada nos extremos das colunas. A partir desse resultado, o número de estágios das duas colunas foi definido.

Silva (2020) avaliou o comportamento do processo de separação por meio de mudança de pressão (*pressure-swing distillation*) do sistema acetona-metanol, utilizando colunas com diâmetro fixo e colunas com diâmetro variado. Os dois casos foram comparados, em termos de controle, utilizando o *software* Aspen PlusTM em estado dinâmico para obter respostas dos controladores, diante distúrbios dados na alimentação das colunas. O autor concluiu que o uso de colunas com diâmetro variado traz benefícios no controle do processo em geral, pois verificou-se uma redução no tempo de resposta necessário para os controladores levarem a composição, tanto da acetona quanto do metanol, a um novo estado estacionário após distúrbios na alimentação.

3.4 Espécies Químicas da Mistura

3.4.1 Acetona

A acetona, nome popular dado à propanona, é um líquido incolor, inflamável e que evapora facilmente. É um composto orgânico de fórmula química $CH_3(CO)CH_3$, miscível em água e possui peso molecular de 58,08g/mol e ponto de ebulição de 56,14°C (Weber *et al.*, 2014).

Diversas são suas aplicações, sendo a mais conhecida popularmente como removedora de esmalte de unha. Além desta, a acetona é utilizada das seguintes maneiras: como solvente; como reagente – mistura de acetona, CrO_3 e H_2SO_4 , dita reagente de Jones – para oxidação de álcool secundário na produção de cetonas (Wade, 2006); como um dos componentes da mistura de solventes em adesivos de uretano e neoprene, sendo o solvente principal em resinas adesivas; para extração de gorduras, óleos, ceras, resinas de produtos naturais, óleos essenciais; para extração de vitaminas do complexo B, antibióticos e enzimas na indústria farmacêutica; na produção de explosivos (Cheremisinoff, 2003); como matéria-prima na produção de outros solventes, em sua maioria empregados na indústria de tintas, sendo o mais importante a metil-isobutil-cetona (MIBK); como matéria prima para produção de bisfenol A, resinas epóxi e policarbonato (Wittcoff *et al.*, 2004), entre outras.

A exposição à acetona durante um longo período pode causar irritação na cavidade nasal, garganta e olhos e a inalação dos vapores pode causar dores de cabeça, fadiga, náusea, irritação nos brônquios e, caso a concentração seja elevada, produz um efeito anestésico. O contato prolongado com a pele acarreta em ressecamento local, podendo causar dermatite e a exposição aos olhos causa irritação e, em caso de altas concentrações, pode levar a lesões na córnea. Apesar dos potenciais riscos supracitados decorrentes do manuseio da acetona, esta substância não é classificada ou avaliada como carcinogênica (Luttrell, 2014).

3.4.2 Metanol

Álcool metílico, popularmente conhecido como metanol, é um líquido incolor, inflamável e que possui chama invisível. É um álcool de fórmula química CH_3OH , miscível em água e possui peso molecular de 32,04 g/mol e ponto de ebulição de 64,7°C (Ott *et al.*, 2012). É bastante utilizado nas unidades de olefinas em plantas petroquímicas, na produção de biodiesel e éter dimetílico e na preparação de produtos na indústria química, como por exemplo, na preparação de formaldeídos, ácido acético, uma grande variedade de éteres, como o éter metil

terciário butílico (MTBE) (Wittcoff et al., 2004), corantes e ésteres via reações de esterificação de Fischer e transesterificação (Wade, 2006).

A absorção do metanol é rápida, tanto pela pele, via oral e por inalação, espalhando-se facilmente pelos tecidos e órgãos do corpo. Quando inalado, o metanol pode causar irritação no trato respiratório, 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, se não houver tratamento. Há ainda a possibilidade de sequelas neurológicas permanentes como rigidez da musculatura e hipocinesia. A exposição à pele e aos olhos causa irritação local. Apesar dos severos danos causados devido à exposição a esta substância, não se trata de um composto carcinogênico (Luttrell, 2011).

O metanol é amplamente utilizado na indústria como solvente, principalmente em reações de importância farmacológica, como no preparo de colesterol, vitaminas e hormônios. Ademais, atualmente tem recebido maior importância na sua utilização como uma fonte combustível alternativa aos hidrocarbonetos por ser menos inflamável e poluente e apresentar um alto índice de octanagem (Hilmen, 2000; Wade, 2006).

3.5 Modelagem Matemática do Equilíbrio de Fases

3.5.1 Equilíbrio Líquido-Vapor

Para que o processo de destilação aconteça, é necessário existir o equilíbrio entre as fases líquida e vapor do sistema químico. Ao longo da coluna, considera-se que em cada estágio há um equilíbrio entre as fases. O conceito da energia livre de Gibbs é o ponto inicial. Uma outra forma de expressar o equilíbrio termodinâmico é através da igualdade dos potenciais químicos ou das fugacidades. Logo, o equilíbrio da fase líquida e vapor são representadas de acordo com as equações:

$$f_i^L = f_i^V \quad (\text{Eq.1})$$

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

f_i^V = fugacidade do componente i na fase vapor;

Através da fugacidade consegue-se determinar as duas variáveis que representam a não-idealidade: da fase líquida (coeficiente de atividade) e da fase vapor (coeficiente de fugacidade). Para a fase vapor, a equação simplificada é:

$$f_i^V = \varphi_i^V y_i P \quad (\text{Eq.2})$$

y_i = Fração molar do componente i na fase vapor;

φ_i^V = Coeficiente de fugacidade do componente i , na fase vapor;

P = Pressão total do sistema.

Sistemas que operam em baixas ou moderadas pressões, são considerados como um sistema ideal. Assim, φ_i^V é próximo da unidade, sendo igual à 1. Para esta situação a Equação 3 se reduz a pressão parcial do componente i :

$$f_i^V = y_i P \quad (\text{Eq.3})$$

Devido à pressão de operação de uma das colunas de destilação, neste trabalho, a fase vapor foi considerada não-ideal, de modo que a Equação 3 não pode ser aplicada. Utilizou-se uma equação de estado para esta abordagem que é descrita mais adiante.

A equação que representa a fase líquida é dada por:

$$f_i^L = \gamma_i x_i P_i^{vap} \quad (\text{Eq.4})$$

Onde,

γ_i = Coeficiente de atividade do componente i ;

x_i = Fração molar do componente i na fase líquida;

P_i^{vap} = Pressão de vapor do componente i na temperatura do sistema.

Considerando como soluções ideais (as espécies químicas são semelhantes), γ_i é próximo da unidade, sendo igual à 1. Assim, a Equação 4 se reduz a:

$$f_i^L = x_i f_i^{L*} \quad (\text{Eq.5})$$

A Equação (5) também não tem utilidade para este trabalho, pois o sistema em estudo apresenta formação de azeótropo. Portanto, substituindo as Equações (2) e (4) em (1):

$$\varphi^V y_i P = \gamma_i x_i P_i^{\text{vap}} \quad (\text{Eq.6})$$

Variáveis como φ^V e γ_i precisam ser calculadas por esse sistema não apresentar idealidade de fases, bem como, a pressão de vapor P_i^{vap} podem ser calculadas através de uma extensão da equação de Antoine:

$$\ln P_i^{\text{vap}} = C_{1i} + \frac{C_{2i}}{T + C_{3i}} + C_{4i}T + C_{5i} \ln T + C_{6i} T^{C_{7i}} \quad (\text{Eq.7})$$

Para $C_{8i} \leq T \leq C_{9i}$

Onde C_{1i} a C_{7i} são os parâmetros do modelo e C_{8i} e C_{9i} são os limites de temperatura em que a equação tem validade.

Sistemas em que a fase líquida não apresenta comportamento ideal (formando azeótropos), o coeficiente de atividade deverá ser estimado. Para determinar o modelo mais adequado, as condições do sistema químico em estudo precisam serem levados em consideração. Os modelos mais conhecidos são: Wilson, *Non-Random-Two-Liquid* (NRTL) e *Universal Quase Chemical* (UNIQUAC), onde se utilizam o conceito de composição local e envolvem os parâmetros de interação binária baseados em ajustes a partir de dados experimentais (Smith *et al.*, 2007). Nesses modelos, a energia de interação entre as moléculas é considerada na forma de parâmetros de interação binária, dos quais depende a exatidão da predição do equilíbrio e, portanto, a confiabilidade dos processos simulados (Figuerola, 2011).

Mas, antes de discretizar os modelos termodinâmicos adotados, faz-se necessário abordar sobre a razão do equilíbrio de fases, mais conhecida como valor-K (*K-value*), em que corresponde à razão entre as composições da fase vapor e líquida de um componente:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (\text{Eq.8})$$

Onde:

K_i = constante de equilíbrio para o componente i ;

y_i = fração molar do componente i na fase vapor;

x_i = fração molar do componente i na fase líquida.

Cada componente em uma mistura que esteja em equilíbrio, possui um valor- K . Sendo dependente de parâmetros fundamentais como temperatura, pressão e composição, esses parâmetros são essenciais nos simuladores de processos químicos, como o Aspen Plus. Definido o valor- K , uma outra definição surge, a volatilidade relativa entre dois componentes, representada por:

$$\alpha_{ij} = \frac{\frac{y_i}{x_i}}{\frac{y_j}{x_j}} \quad (\text{Eq.9})$$

A volatilidade relativa significa a dificuldade ou facilidade em separar dois componentes. Dessa forma, para altos valores de α supõe-se que não exista grandes dificuldades em separar os componentes em questão.

3.5.2 Modelos Termodinâmicos

O modelo termodinâmico para representar a não idealidade da fase líquida deverá prever corretamente as propriedades da mistura sob determinadas condições e, portanto, a escolha por esse modelo é a primeira decisão, e talvez a mais importante, na modelagem de um processo químico. Os modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC são aplicáveis a sistemas com miscibilidade parcial, sistemas moderadamente não ideais e sistemas multicomponentes líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor (Seader *et al.*, 2011).

3.5.3 Modelo Termodinâmico UNIQUAC

Abrams e Prausnitz (1975) apresentaram o modelo UNIQUAC (“*universal quasi-*

chemical”), que utiliza dois parâmetros binários ajustáveis, podendo ser utilizado tanto para o cálculo de equilíbrio líquido-vapor como para o líquido-líquido-vapor. O modelo UNIQUAC utiliza a mecânica estatística e a teoria quase-química de Guggenheim para representar a estrutura líquida. Estende-se para misturas de moléculas de diferentes tamanhos e aspecto. Assim como no modelo NRTL, são utilizadas composições locais. Porém, além de frações volumétricas ou molares locais, o modelo UNIQUAC usa a fração de área local (θ_{ij}) como variável de concentração primária.

A equação do modelo UNIQUAC pode ser aplicada para misturas contendo água, álcoois, nitrilos, aminas, ésteres, cetona, aldeídos, hidrocarbonetos halogenados e hidrocarbonetos. Para uma mistura líquida multicomponente, o modelo UNIQUAC calcula o coeficiente de atividade da fase líquida como:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\varphi_i}{X_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{X_i} \sum_{j=1}^c X_j l_j - q_i^0 \left[\ln \left(\sum_{j=1}^c \theta_j^0 \tau_{ji} \right) - 1 + \sum_{j=1}^c \frac{\theta_j^0 \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^c \theta_j^0 \tau_{kj}} \right] \quad (\text{Eq.10})$$

Onde:

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^c x_j q_j} \quad (\text{Eq.11})$$

$$\varphi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^c x_j r_j} \quad (\text{Eq.12})$$

$$\ln \tau_{ij} = -\frac{u_{ij}}{RT} \quad (\text{Eq.13})$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - r_i + 1 \quad (\text{Eq.14})$$

u_{ij} = parâmetro de energia entre os componentes i e j, não dependente de T (cal/kgmol) ;

q_i = parâmetro de área de van der Waals ;

r_i = parâmetro de volume de van der Waals.

A pressão de saturação dos componentes (P_i^{sat}) pode ser calculada pela equação de Antoine modificada:

$$\ln(P_i^{sat}) = A_i + \frac{B_i}{T + C_i} + D_i * \ln \ln (T) + E_i * T^{F_i} \quad (\text{Eq.15})$$

onde,

P_i^{sat} = Pressão de saturação do componente i, em kPa;

T= Temperatura, em K e A_i , B_i , C_i , D_i , E_i e F_i são os coeficientes da equação.

3.5.4 Modelo Termodinâmico NRTL

O modelo NRTL (*non-random two liquids*) (Renon e Prausnitz, 1968) é aplicável a sistemas multicomponentes líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor. Pode ser aplicado a sistemas ternários ou de ordens superiores, sistemas diluídos e misturas de álcool-hidrocarboneto. A equação do modelo NRTL contém cinco parâmetros ajustáveis (a_{ij} , a_{ji} , b_{ij} , b_{ji} e α_{ij}), alguns dos quais são dependentes da temperatura e outros, independentes. Para um sistema multicomponente, a expressão NRTL para o coeficiente de atividade é:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^C \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^C G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^C \left[\frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^C G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^C x_k \tau_k G_{kj}}{\sum_{k=1}^C G_{kj} x_k} \right) \right] \quad (\text{Eq.16})$$

onde,

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ji}) \quad (\text{Eq.17})$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T \quad (\text{Eq.18})$$

$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij}(T - 273,15K) \quad (\text{Eq.19})$$

$$\tau_{ii} = 0 \quad (\text{Eq.20})$$

$$G_{ii} = 1 \quad (\text{Eq.21})$$

Onde,

α_{ij} = Constante não-aleatória para interação binária;

a_{ij} = Parâmetro de energia de interação entre os pares de moléculas i e j, não dependente da temperatura (cal/gmol);

b_{ij} = Parâmetro de energia de interação entre os pares de moléculas i e j, dependente da temperatura (cal/gmol.K).

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. Os parâmetros binários para cada espécie química foram obtidos a partir do banco de dados do Aspen Plus®, que tem como base, o banco de dados do Dechema.

3.5.5 Equação de Estado de Redlich-Kwong

Um conjunto de equações foram desenvolvidas por estudiosos e pesquisadores para estimar e prever a não-idealidade das fases ELV, por exemplo. Conhecidas como equações de estado (EOS), tem como finalidade descrever o comportamento dos sistemas termodinâmicos para as mais variadas faixas de temperatura, pressão e composição. São bastante utilizadas em estimativas, modelagem e projetos. Estas contribuem na escolha correta de solventes, no alcance de sequências de operações mais vantajosas e otimização de dimensões das operações unitárias (Oliveira *et. al*, 2015).

As constantes de uma equação de estado para uma substância particular podem ser avaliadas por um ajuste aos dados PVT disponíveis. Entretanto, para equações de estado cúbicas, estimativas adequadas são normalmente efetuadas a partir das constantes críticas T_c e P_c (Smith *et. al*, 2007). Desse modo, são consideradas significativas para os engenheiros químicos. As equações de estado cúbicas mais usadas são: PengRobinson (PR), Redlich-Kwong(RK) e Soave-Redlich-Kwong (SRK), todas provenientes da teoria de van de Waals. Elas são muito utilizadas em processos reais, devido principalmente a sua simplicidade matemática (Medeiros e Arredondo, 2008).

Modelos termodinâmicos convencionais, tais como equações de estado cúbicas e modelos de coeficiente de atividade, muitas vezes não são satisfatórios quando se trabalha com sistemas multifásicos ou de multicomponentes. Outra característica das equações de estado cúbicas, é o fato delas serem capazes de descrever sistemas em uma extensa faixa de pressão, incluindo

compostos quase ou supercríticos, mas não apresentam desempenho adequado para sistemas contendo moléculas polares. Para esta particularidade, utiliza-se a regra de mistura da energia livre de Gibbs em excesso. Considerado complexo sua utilização, pois torna-se necessário incluir parâmetros de interações binárias dependentes da temperatura, onde estes são obtidos a partir de dados experimentais (Kontogeorgis e Coutsikos, 2012).

A escolha correta da equação de estado dependerá do sistema em questão, podendo-se constatar que uma se torna mais adequada do que outra. Desta forma, cabe ao engenheiro empregar corretamente a equação de estado, para que represente melhor à realidade de cada caso (Elliot e Lira., 1999). Considerando a fase vapor da mistura, estima-se o coeficiente de fugacidade da espécie química através da Equação (22):

$$\ln \varphi_i = Z_i - 1 - \ln (Z_i - \beta_i) - q_i I_i \quad (\text{Eq.22})$$

Onde:

$$\beta_i \equiv \frac{bP}{RT} \quad (\text{Eq.23})$$

$$q_i = \frac{a(T)}{bRT} \quad (\text{Eq.24})$$

$$Z_i \equiv \frac{P}{\rho RT} \quad (\text{Eq.25})$$

$$I = \frac{1}{\theta - \epsilon} \ln \left(\frac{Z + \theta\beta}{Z + \epsilon\beta} \right) \quad (\text{Eq.26})$$

Onde,

φ_i = Coeficiente de fugacidade do componente i da mistura;

Z_i = Fator de compressibilidade = PV/RT 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.

A pressão da Equação (25) é calculada através da utilização de uma EOS. Para esta

situação utilizou-se a de Redlich-Kong. Sua escolha se deu a partir das espécies químicas em estudo, representada pela equação abaixo:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b)} \quad (\text{Eq.27})$$

$$a(T) = \frac{\psi R^2 T_c^2}{P_c} \quad (\text{Eq.28})$$

Onde,

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.

4 METODOLOGIA

A mistura binária acetona-metanol foi utilizada como estudo de caso para esse trabalho. Nessa mistura ocorre a formação de azeótropo de mínimo ponto de ebulição, de modo que, a uma pressão de 1 atm e temperatura de 55°C, tem-se a ocorrência do azeótropo com composição de 77,6% em mol de acetona. Os pontos de ebulição dos componentes do azeótropo diferem em menos de 10°C, sendo o da acetona 56,14 °C e do metanol 64,7 °C.

Para este trabalho, estudos do equilíbrio líquido-vapor foram realizados. Foram considerados os modelos termodinâmicos: UNIQUAC, o mesmo utilizado por Luyben (2008b) e NRTL utilizado por Fulgueras *et. al* (2016); a correção da fase vapor foi utilizada apenas para o modelo NRTL, corrigido através da equação de estado Redlich-Kwong (RK). Para o UNIQUAC, foi considerado a fase vapor como sendo ideal. O abordagem escolhida para a representação do ELV foi a gama-phi. Foram considerados nas simulações, os mesmos parâmetros de vazão, composição e temperatura de alimentação da mistura azeotrópica utilizados em trabalhos publicados pelos autores citados.

O estudo tem como foco simulações para a mistura acetona-metanol utilizando a *pressure-swing distillation*, todas em estado estacionário, com e sem integração térmica. As simulações foram realizadas nos laboratórios LARCA e LABFREN da UFG, utilizando como ferramenta o simulador comercial *Aspen PlusTM*, na versão 11.0. O objeto de estudo tem como premissa o fato de que para esse método de destilação, o gasto energético é elevado. Assim, metodologias de otimização que utilizem função objetivo com o intuito de minimizar o consumo de energia dos refeeders são bastante atrativas, tornando a PSD uma excelente opção para utilização em cenários industriais.

4.1 Equilíbrio Líquido Vapor para a Mistura Acetona-Metanol

De acordo com a teoria do gás ideal, moléculas de gases submetidas à baixas pressões praticamente não colidem por causa da distância entre elas (volume tende ao infinito). À medida que a pressão aumenta as moléculas passam a colidir com maior frequência, de modo que a partir de certo valor o comportamento não pode ser mais considerado ideal. Entretanto, a literatura não estabelece um limite até onde um gás pode ser considerado ideal.

Tomando como referência os dados experimentais da Tabela 1, várias combinações de

modelos termodinâmicos foram testadas para correção da não idealidade das fases líquida e vapor, usando os modelos UNIQUAC e NRTL para cálculo do coeficiente de atividade, e as EOS de RK, PR e HOC para cálculo do coeficiente de fugacidade. Os testes incluíram o uso de parâmetros binários para os modelos UNIQUAC, NRTL e NRTL-RK de diferentes bancos de dados: literatura, Aspen e NIST.

A Tabela 1 apresenta dados experimentais de azeotropia para a mistura acetona-metanol, onde é possível observar o efeito da pressão sobre a temperatura e composição do ponto azeotrópico. As Tabelas 2 e 3 exibem as informações sobre o ponto azeotrópico usando os modelos termodinâmicos UNIQUAC e NRTL disponibilizados pelo Aspen Plus™.

Tabela 1 - Dados experimentais para o azeótropo da mistura acetona-metanol.

Pressão (atm)	Acetona (%mol)	Temperatura (°K)	Referência
1.000	77.60	328.35	<i>You et al.</i>
3.000	60.00	362.15	(2017)
4.004	54.00	372.80	<i>Wilsak et al.</i>
7.723	41.80	397.70	(1986)
13.826	26.00	422.60	

Tabela 2 - Dados para o azeótropo da mistura acetona-metanol previsto pelo modelo UNIQUAC (Aspen Plus™).

Pressão (atm)	Acetona (%mol)	Temperatura (°K)
1	77.74	328.39
3	59.90	362.19
4.004	54.76	372.18
7.723	42.51	396.92
13.826	31.08	421.39

Comparando os dados das Tabelas 2 e 3 com a Tabela 1, é possível perceber que a diferença entre o valor previsto pelos modelos UNIQUAC e NRTL com o dado experimental cresce com o aumento da pressão, chegando a mais de 5% mol para a pressão de 13.826 atm. Nesse sentido, pela grande influência do ELV sobre o consumo energético do processo PSD, a consideração da idealidade para a fase vapor da coluna de alta pressão deve ser avaliada com rigor. É importante enfatizar que a composição de topo de ambas as colunas do processo PSD são

variáveis de decisão do processo de otimização do consumo energético.

Tabela 3 - Dados para o azeótropo da mistura acetona-metanol previsto pelo modelo NRTL (Aspen Plus™).

Pressão (atm)	Acetona (%mol)	Temperatura (K)
1.000	77.90	328.43
3.000	60.30	362.22
4.004	55.30	372.22
7.723	43.20	396.98
13.826	31.60	421.51

No Aspen Plus™ os modelos UNIQUAC e NRTL levam em consideração a não-idealidade da fase líquida e, conforme citado anteriormente, assumem a fase vapor como sendo ideal. Para correção da não-idealidade da fase vapor, o Aspen Plus™ dispõe de várias equações de estado, tais como Redlich-Kwong, Peng-Robinson e Hayden-O'Connell. Entretanto, a maior parte dos artigos sobre o processo PSD considera comportamento ideal para a fase vapor nas colunas de baixa e de alta pressão, o que pode influenciar na análise da performance energética do processo, visto que o deslocamento do ponto azeotrópico influencia o consumo de energia dos reatores das colunas, principalmente da coluna de alta pressão.

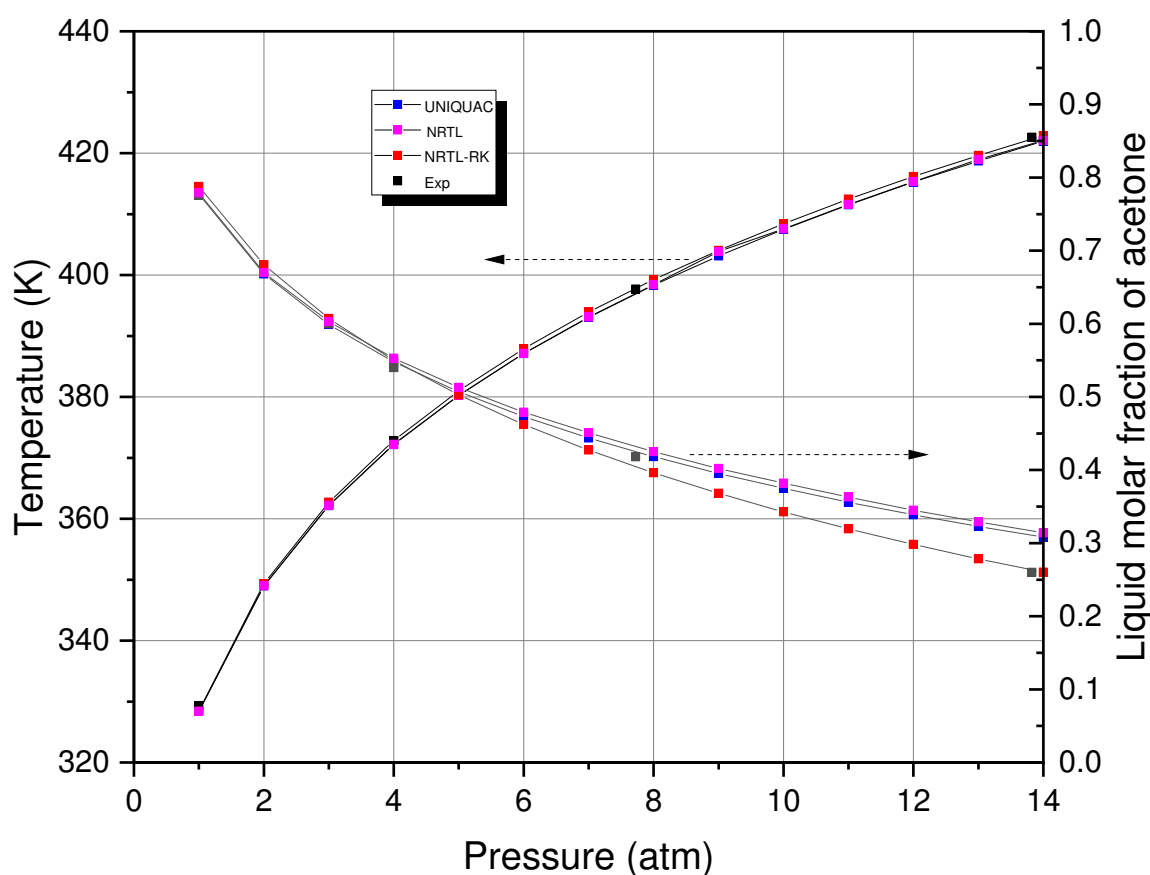
A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos a partir do modelo NRTL-RK, o qual usa a equação do NRTL para correção dos desvios da idealidade da fase líquida, e a equação de estado (EOS) de Redlich-Kwong para correção dos desvios da idealidade da fase vapor. Os parâmetros binários do modelo NRTL usado para obtenção dos dados da Tabela 4 foram obtidos a partir do banco de dados NIST que considera a EOS de Redlich-Kwong para representação da fase vapor.

O efeito da pressão sobre a composição e a temperatura do azeótropo da mistura acetona-metanol é mostrado na Figura 5, onde é possível visualizar que a composição muda significativamente com o aumento da pressão. Também é possível observar que os valores previstos pelos modelos UNIQUAC e NRTL-RK se distanciam para pressões acima de 5 atm.

Tabela 4- Dados para o azeótropo da mistura acetona-metanol previsto pelo modelo NRTL-RK (Aspen Plus™).

Pressão (atm)	Acetona (% mol)	Temperatura (°C)
1	78.77	328.52
3	60.72	362.73
4.004	54.97	372.86
7.723	40.44	397.83
13.826	26.33	422.35

Figura 5 - Efeito da pressão sobre a temperatura e composição do ponto azeotrópico da mistura acetona-metanol.

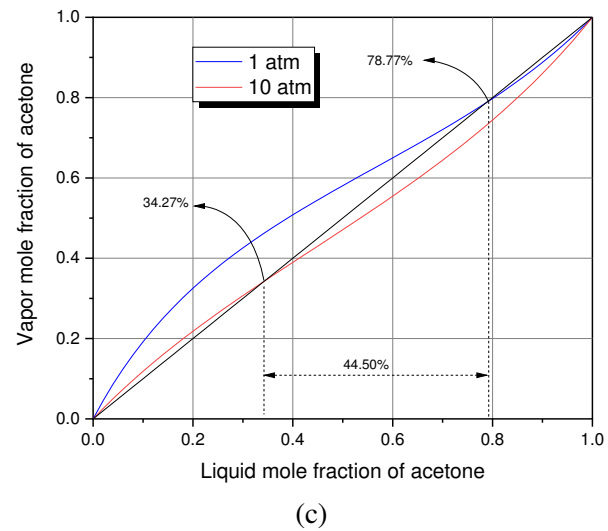
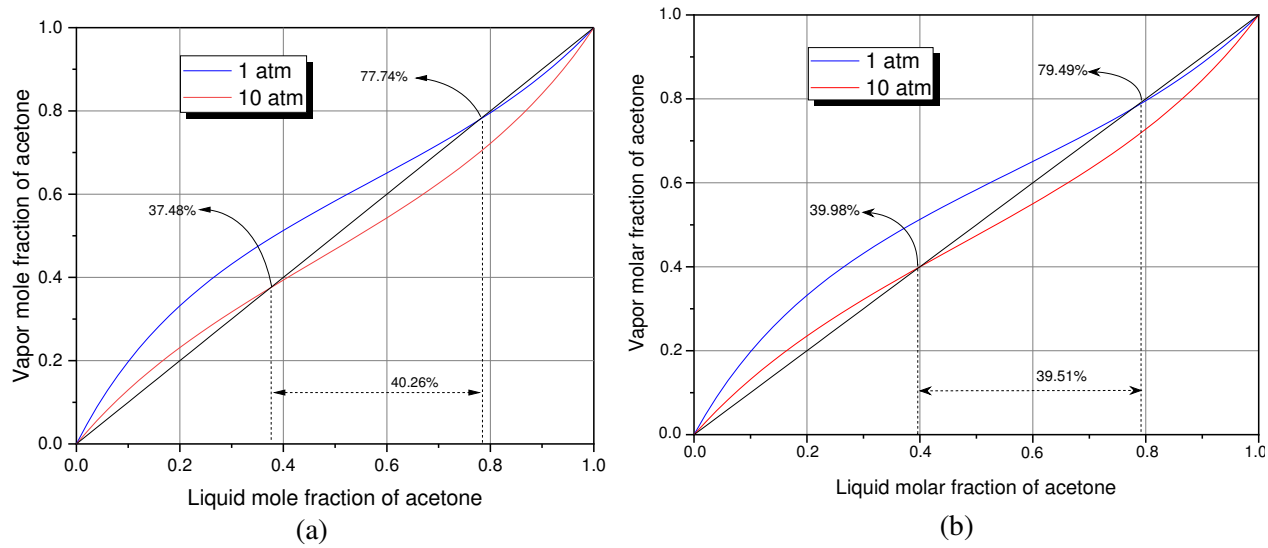


Fonte: Autor (2021).

A Figura 6 mostra os diagramas xy da mistura acetona-metanol construídos usando os modelos UNIQUAC, NRTL e NRTL-RK, respectivamente. A acetona possui menor ponto de ebulição do que o metanol, e se comporta conforme esperado até o ponto azeotrópico ser alcançado; quando o metanol passa a se comportar como o componente com menor ponto de

ebulição. Esse comportamento é observado para as pressões de 1 e 10 atm, entretanto, à medida que a pressão aumenta o ponto azeotrópico se desloca e a fração molar de acetona diminui.

Figura 6 - Diagrama yx da mistura acetona-metanol: a) UNIQUAC; b) NRTL; c) NRTL-RK.



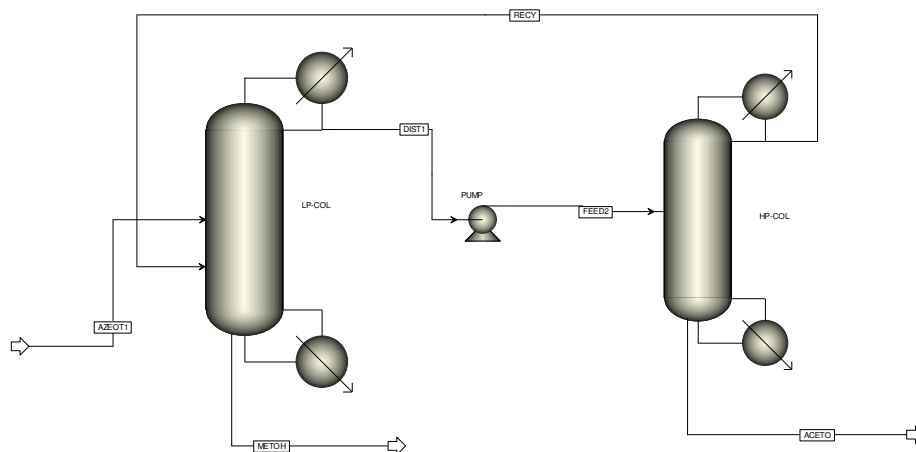
Fonte: Autor (2021).

A Figura 6 mostra que o deslocamento do ponto azeotrópico é maior quando o modelo NRTL-RK é usado para cálculo do equilíbrio líquido-vapor (ELV). A Figura 6.c também mostra que curva de equilíbrio à 10 atm está mais próxima da diagonal; à direita e à esquerda do ponto azeotrópico, o que significa maior dificuldade na separação (maior consumo energético ou maior número de estágios da coluna de alta pressão). Dessa forma, se por um lado o modelo NRTL-RK prevê maior diferença entre os pontos azeotrópicos calculados à 1 e 10 atm, o que favorece a separação, por outro, a previsão de dados ELV pelo referido modelo dificulta a separação. Nesse trabalho, optou-se pelo uso do modelo NRTL-RK para as colunas de alta e baixa pressão.

4.2 Simulação e Otimização do Processo de Destilação por Mudança de Pressão Sem Integração Térmica

A Figura 7 apresenta o fluxograma do processo PSD, simulado no Aspen PlusTM, sem integração térmica. No topo da primeira coluna (de baixa pressão) é obtido uma mistura próxima do ponto azeotrópico da mistura acetona-metanol na referida pressão de operação, enquanto na base é obtido metanol de elevada pureza. Na segunda coluna (de alta pressão), no topo é obtido uma mistura próxima do ponto azeotrópico da mistura acetona-metanol na pressão de operação da referida coluna, enquanto acetona de alta pureza é obtida 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 PSD sem integração térmica.



Fonte: Autor (2021).

A rotina *RadFrac* foi utilizada para simular as duas colunas, com eficiência de Murphree igual a 100%. Conforme descrito anteriormente, na reprodução dos fluxogramas, os modelos termodinâmicos UNIQUAC e NRTL foram utilizados para esta primeira parte deste trabalho para calcular os coeficientes de atividade e fugacidade, representando a não-idealidade das fases líquida. Os fluxogramas com e sem integração térmica foram reproduzidos a partir dos dados operacionais encontrados nos trabalhos de Luyben (2008) e Fulgueras *et al.*, (2016), conforme mostram as Tabela 5 e 6. Vale salientar que para esse primeiro momento, a ênfase é no procedimento de otimização proposto neste trabalho. Sendo assim, foram mantidas as mesmas configurações dos autores, bem como os modelos termodinâmicos.

Tabela 5 - Informações sobre a corrente azeotrópica das Colunas.

Componente	Composição (% mol)
Acetona	50%
Metanol	50%
Vazão de Alimentação (kmol/hr)	540
Temperatura (K)	320
Pressão corrente de alimentação do azeótropo (atm)	1,5

Tabela 6 - Dados das colunas de baixa e alta pressão (LP e HP).

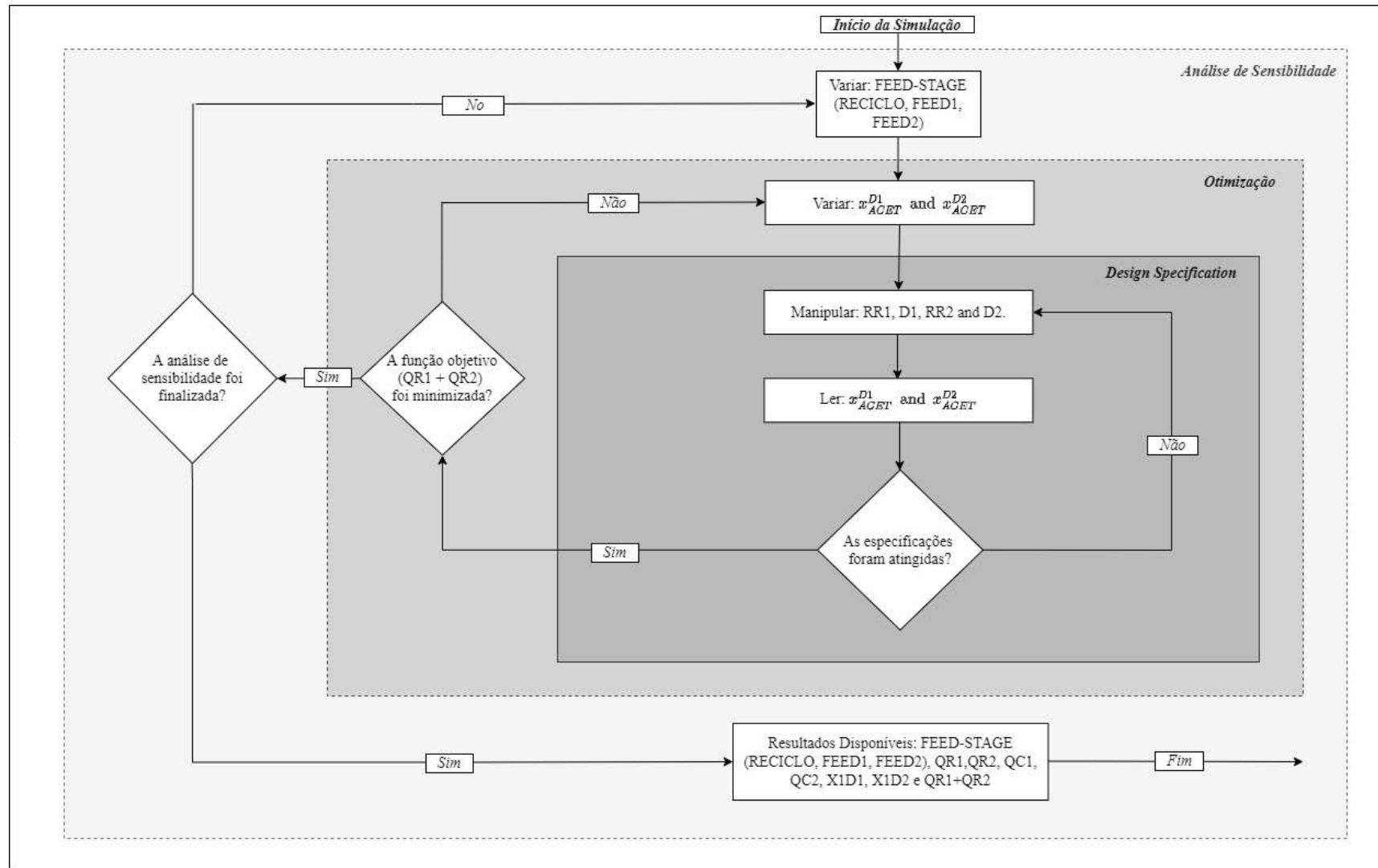
Especificação das colunas	Luyben (2008)		Fulgueras <i>et. al</i> (2016)	
	Baixa Pressão (LP)	Alta Pressão (HP)	Baixa Pressão (LP)	Alta Pressão (HP)
Corrente de Base (%mol)	99,5	99,4	99,5	99,4
Destilado (%mol)	75	40	69,25	40,17
Tipo do Condensador	Total	Total	Total	Total
Pressão (atm)	1	10	1	10
Razão de Refluxo	2	3,0	2	3,0
Taxa de Destilado (kmol/hr)	450	180	460	188
Número de estágios das colunas	52	62	34	29
Estágio de alimentação nas colunas	42	41	18	19

Estágio de alimentação do Reciclo	37	-	18	-
Razão de Refluxo	2,84	3,11	1,72	4,13
Modelo Termodinâmico	UNIQUAC		NRTL	

A Figura 8 apresenta o fluxograma do procedimento usado para a otimização energética do PFD da Figura 7, uma vez definido o número de estágios de cada coluna. 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 acetona no topo de cada coluna). Ao final do procedimento é gerado uma matriz cuja dimensão depende do número de variáveis de decisão e da quantidade de resultados que se deseja analisar.

A função objetivo usada no bloco de otimização foi definida como sendo a soma das cargas térmicas dos refeedores (QR1+QR2) das colunas LP e HP. Entretanto, qualquer tipo de informação referente ao processo pode ser obtido, definindo-se quais as variáveis necessárias para o processo e desta forma como resultado, aumenta-se o número de colunas da referida matriz resultante; por exemplo, o comportamento das cargas térmicas dos refeedores das duas colunas, em função da posição dos estágios de alimentação de cada uma.

Figura 8 - Procedimento usado para otimização do fluxograma da Figura 7.



Fonte: Autor (2021).

A Tabela 7 apresenta parte dos resultados gerados pela matriz resultante da aplicação do procedimento de otimização proposto neste trabalho a partir da reprodução do fluxograma do autor Luyben (2008) utilizando o modelo termodinâmico UNIQUAC, o mesmo procedimento foi realizado para Fulgueras *et al.* (2016). Uma vez que as simulações sejam concluídas, a matriz resultante pode ser usada de modo a extrair o que se deseja: o estágio de cada alimentação e a fração de acetona no topo de cada coluna que resultam no menor consumo de energia pelos refeedores das colunas LP e HP; o que pode ser obtido pelo ordenamento dos valores da coluna que mostra o consumo dos dois refeedores.

A partir da Tabela 7, é possível perceber que para todos os cenários simulados (cada linha da matriz representa um cenário operacional diferente) a carga térmica do refeedor da coluna LP é maior do que a do condensador da coluna HP. Também é possível, através da matriz, selecionar em ordem crescente ou decrescente as condições de operação das colunas que representam os melhores cenários otimizados. Ou seja, é possível visualizar o cenário que apresenta o menor valor do somatório das cargas térmicas dos refeedores das colunas.

1

Tabela 7 - Matriz resultante do procedimento de otimização do PFD da Figura 7.

Case	Status	NFazeot	NFRec	NFeed2	QR1 (MW)	QR2 (MW)	QC1 (MW)	QR1+QR2 (MW)	X1D1	X1D2
1	OK	32	38	36	11,7142	7,981359	-12,1961	-6,32575	19,69556	0,730392
2	OK	32	38	38	11,65351	7,96828	-12,1166	-6,33147	19,62179	0,731679
3	OK	32	38	40	11,60556	8,023176	-12,0556	-6,39874	19,62873	0,731811
4	OK	32	38	42	11,57379	8,011507	-12,0281	-6,38324	19,58529	0,731227
5	OK	32	38	44	11,54561	8,061907	-12,0007	-6,43286	19,60752	0,730427
6	OK	32	38	46	11,48138	8,145671	-11,9373	-6,5155	19,62706	0,729686
...										
63	OK	36	38	40	11,78497	7,864228	-12,222	-6,25308	19,6492	0,735467
64	OK	36	38	42	11,81995	7,800698	-12,2552	-6,19095	19,62065	0,736242
65	OK	36	38	44	11,77186	7,907996	-12,195	-6,31072	19,67986	0,736338
66	OK	36	38	46	11,68939	8,003031	-12,1329	-6,38557	19,69242	0,732998
67	OK	36	40	36	11,66982	7,95819	-12,1254	-6,33107	19,62801	0,733005
...										
175	OK	42	46	36	12,37908	7,605184	-12,7884	-6,02109	19,98427	0,743093
176	OK	42	46	38	12,38448	7,566704	-12,7971	-5,97971	19,95119	0,742841
177	OK	42	46	40	12,38542	7,55385	-12,7984	-5,96628	19,93927	0,742841
178	OK	42	46	42	12,30096	7,60415	-12,7029	-6,02757	19,90511	0,742841
179	OK	42	46	44	12,2754	7,630367	-12,6762	-6,05522	19,90576	0,742549
180	OK	42	46	46	12,31515	7,616337	-12,714	-6,0432	19,93148	0,743376

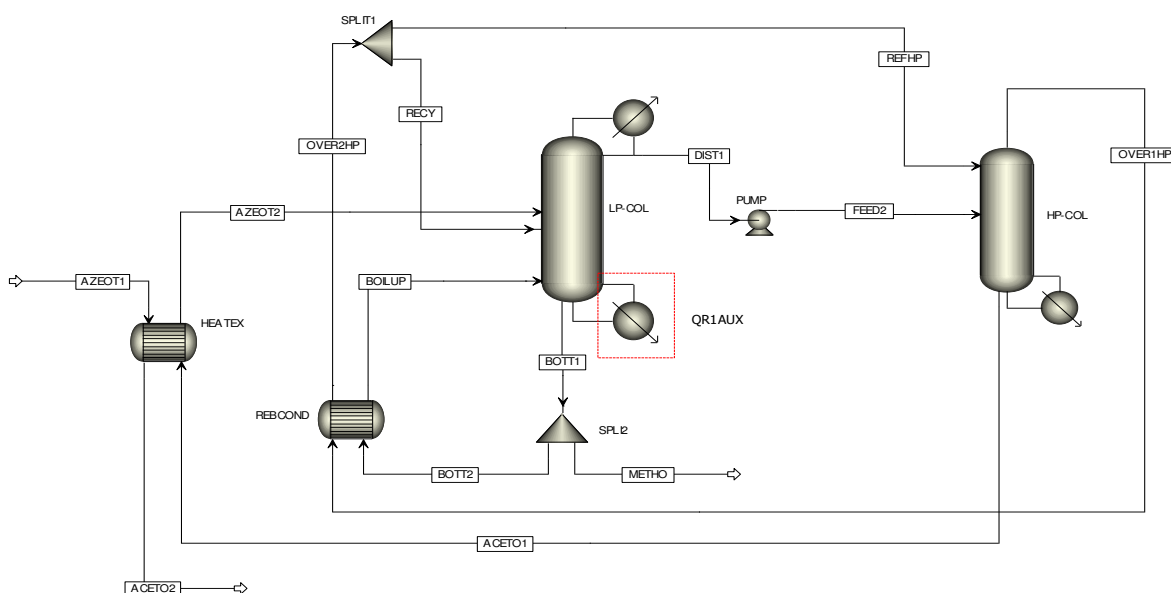
2

4.3 Simulação e Otimização do Processo de Destilação por Mudança de Pressão Com Integração Térmica

A integração térmica entre as duas colunas, através da corrente de topo da HP como fluido de aquecimento do refeedor da coluna LP, pode ser total ou parcial. A integração total é configurada pela utilização de um único trocador de calor que funciona como condensador da coluna HP e refeedor da coluna LP. Neste caso, a energia da corrente de topo da coluna HP é suficiente para produzir o vapor necessário que retorna na base da coluna LP (*boilup*). Na integração parcial, a energia da corrente de topo da coluna HP não é suficiente para promover o *boilup* necessário e, neste caso, um refeedor auxiliar é necessário.

A Figura 9 apresenta o fluxograma do processo PSD com as possíveis integrações térmicas para o processo. O equipamento REBCOND, mostrado na figura, representa o trocador de calor responsável por integrar o topo da coluna HP com a base da coluna LP, ou seja, funciona ao mesmo tempo como condensador da HP e reboiler da LP. A corrente de saída do refeedor/condensador (REBCOND) é líquido saturado e divide-se em refluxo da coluna HP e alimentação (reciclo) da coluna LP. A base da coluna LP é dividida em *boilup* e produto de base. Na mesma figura, está destacado o QR1AUX, que funciona como o refeedor auxiliar nos casos em que a integração térmica é parcial. Para integração total, o QR1AUX não faz parte do processo.

Figura 9 - Fluxograma do processo PSD com integração térmica.

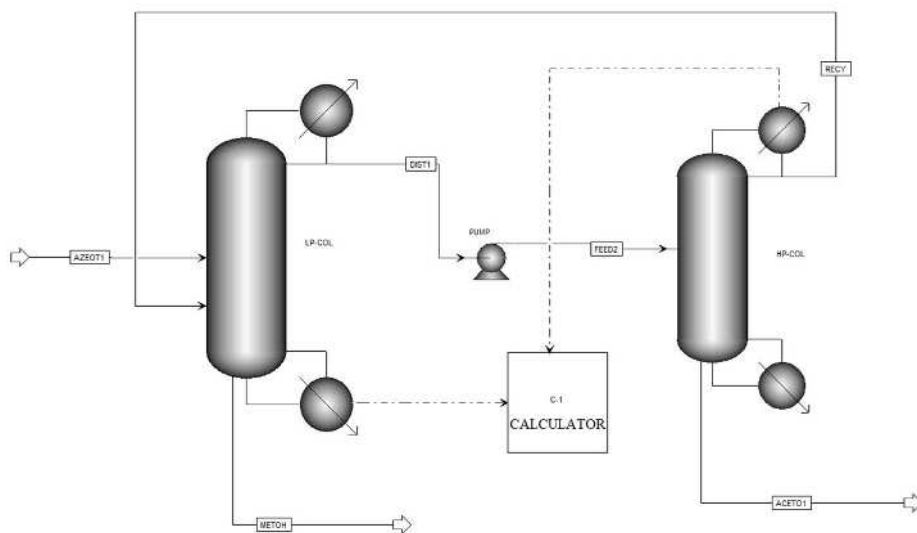


Fonte: Autor (2021).

Em função da quantidade de reciclos, o fluxograma da Figura 9 apresenta maior dificuldade para convergência, tornando o processo de otimização mais dispendioso do ponto de vista computacional, dificultando a busca pelo ponto ótimo do ponto de vista energético.

Para contornar esta dificuldade de convergência, foi utilizado um *Calculator*, ferramenta disponível no *Aspen Plus™*, para calcular a diferença entre a carga térmica do condensador da HP e a do refeedor da LP. Uma função objetivo é definida como sendo a soma da carga térmica do refeedor da coluna HP e um possível uso de refeedor auxiliar da coluna LP (QR1AUX + QR2). A Figura 10 apresenta um fluxograma com integração térmica utilizando um *Calculator*. Vale ressaltar que o fluxograma da Figura 10 não considera a utilização do pré-aquecimento da corrente de alimentação (*fresh*) da mistura azeotrópica.

Figura 10 - Fluxograma do processo PSD com integração térmica utilizando o *calculator*.

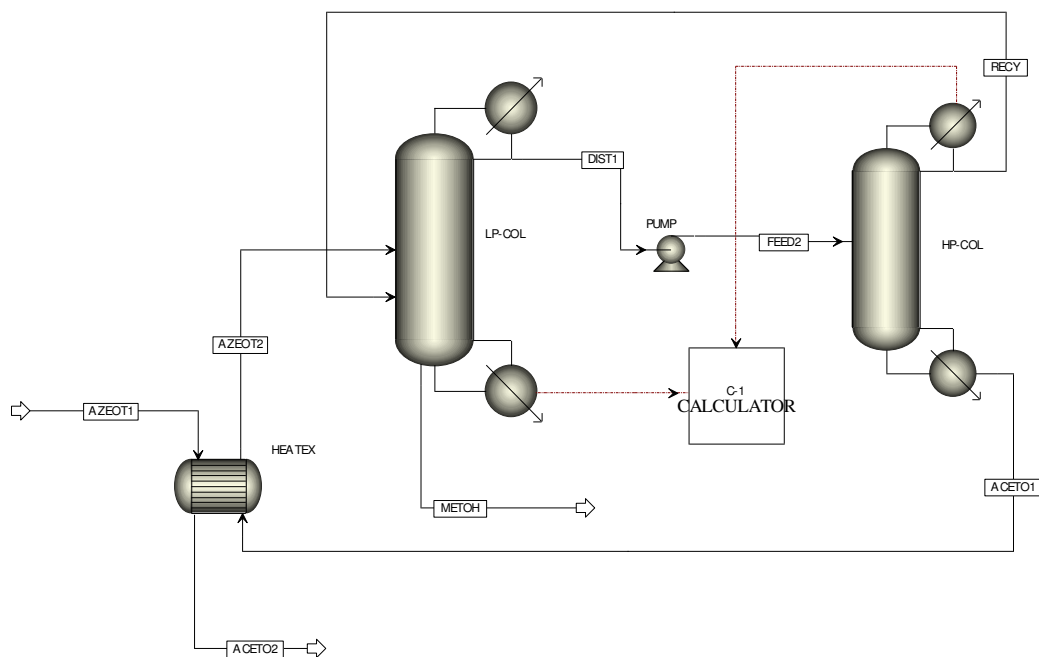


Fonte: Autor (2021).

Conforme discutido no capítulo 4, a temperatura do azeótropo acetona-metanol à 10 atm é próxima de 410 K, enquanto à 1 atm esse valor é da ordem de 330 K. Dessa forma, a corrente de topo da coluna HP pode ser usada como fluido de aquecimento para o refeedor da coluna LP, tornando o processo PSD mais competitivo em relação à outros processos de separação; em especial a destilação extrativa. Também é importante enfatizar que a temperatura resultante no topo das duas colunas do fluxograma da Figura 7 é suficiente para que água possa ser usada como fluido de resfriamento nos condensadores.

A Figura 11 apresenta um fluxograma semelhante a Figura 10, com o uso do *calculator* para a integração térmica condensador/refervedor. A diferença, neste caso, é a estratégia de integração térmica; onde se realiza o pré-aquecimento da corrente *fresh* do azeótropo (AZEOT1) proveniente da corrente de base da coluna de HP (ACETO1) corrente essa com maior temperatura no processo. Foi utilizado um trocador de calor do tipo casco e tubo, o qual foi simulado utilizando a rotina HeateX; a mesma usada para simular o refervedor/condensador que conecta as colunas LP e HP. A Figura 12 apresenta o procedimento de otimização, que foram aplicados para os fluxogramas apresentados nas Figuras 10 e 11.

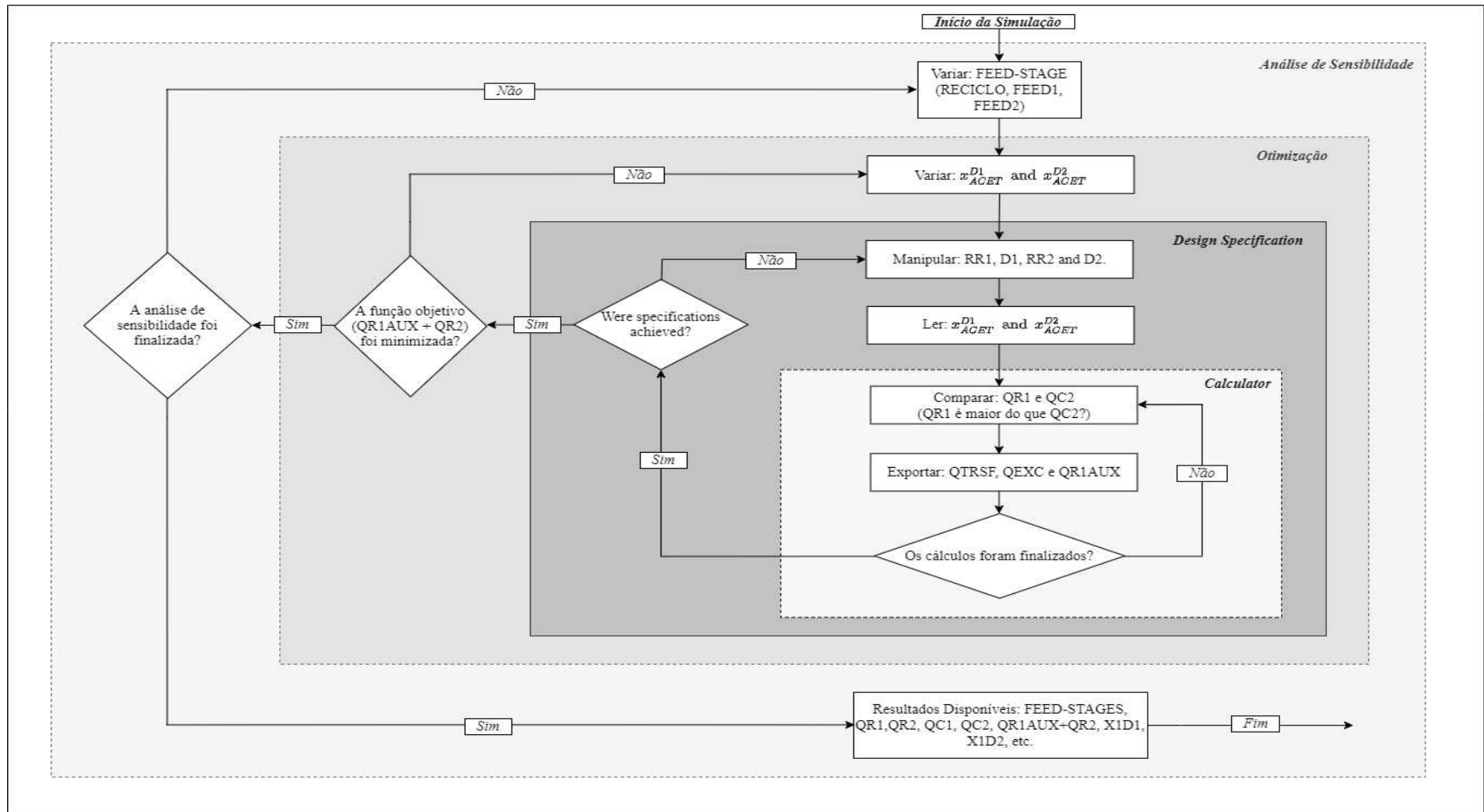
Figura 11 - Fluxograma do processo PSD com integração térmica com o pré-aquecimento da corrente *fresh* AZEOT1 e *calculator*.



Fonte: Autor (2021).

Na literatura consultada até o presente momento, não foi encontrado nenhum trabalho em que é considerado o pré-aquecimento da corrente *fresh* do azeótropo com a corrente que apresente maior energia no processo; neste caso, como sendo a base da coluna de HP. A utilização desta abordagem tem como finalidade promover também uma redução na carga térmica do refervedor da coluna de LP.

Figura 12 - Procedimento usado para otimização dos fluxogramas das Figuras 10 e 11.



Fonte: Autor (2021).

A função objetivo foi escolhida como sendo $(QR2+QR1AUX)$ de modo a minimizar o consumo de vapor no reboiler da coluna HP e eliminar/mitigar o uso de um refeedor auxiliar (QR1AUX) na coluna LP. OS valores são expressos nas Tabelas 8 e 9 e ao analisar tais valores, foi possível observar que o menor consumo energético do processo não corresponde ao menor valor dessas variáveis, simultaneamente. Dessa forma, existe um *trade-off* entre operar com menor consumo de energia e usar um reboiler auxiliar, ou consumir mais energia no reboiler da coluna HP sem usar um reboiler auxiliar.

As Tabelas 8 e 9 apresentam de forma resumida os resultados para reprodução do fluxograma proposto por Fulgueras *et al.* (2016) que utiliza o modelo termodinâmico NRTL, gerados pela matriz resultante da aplicação do procedimento de otimização proposto neste trabalho, que é mostrado na Figura 12, fazendo referência ao fluxograma da Figura 11. Vale ressaltar que o mesmo procedimento descrito acima também foi testado na reprodução dos dados propostos por Luyben (2008).

Conforme pode ser observado na Tabela 8, para alguns cenários o valor de QR1AUX é pequeno, tornando a integração térmica parcial do fluxograma. A integração será total se a carga térmica do refeedor QR1AUX for zero; nesse caso, o vapor da coluna HP suprindo a energia requerida e passa a ser o refeedor da coluna LP. Assim, após o ordenamento dos valores em ordem crescente da referida coluna da matriz resultante, são observados cenários cujo valor para carga térmica é zero, tornando a integração térmica do sistema total. Dessa forma, foi escolhido e considerado um cenário como sendo o ótimo com o QR1AUX sendo zero.

Tabela 8 - Matriz resultante do procedimento de otimização do fluxograma da Figura 11.

Case	Status	Nfazeot	NFRec	NFeed2	QR1 (MW)	QR2 (MW)	QC2 (MW)	X1D1	X1D2	QEXC (MW)	QR1AUX (MW)
1	OK	14	14	14	12,55175	10,68012	-8,71444	23,23187	0,695047	0,442393	0
2	OK	14	14	16	13,01075	10,13232	-8,22771	23,14307	0,705355	0,444584	0
3	OK	14	14	18	13,25795	10,19732	-8,3248	23,45527	0,710355	0,444548	0
4	OK	14	14	20	12,94447	11,27954	-9,44088	24,22401	0,708727	0,431573	0
5	OK	14	14	22	13,08538	12,95805	-11,1877	26,04343	0,714455	0,419495	0
6	OK	14	14	24	13,81202	17,09091	-15,408	30,90294	0,725852	0,407326	1,596027
...											
87	OK	18	18	18	12,94806	9,923113	-8,09837	22,87118	0,716609	0,441686	0
88	OK	18	18	20	12,90878	10,69877	-8,93166	23,60755	0,720026	0,428922	0
89	OK	18	18	22	12,9036	12,43169	-10,6985	25,33529	0,722287	0,420758	0
90	OK	18	18	24	13,61189	16,31828	-14,6738	29,93017	0,734489	0,407553	1,061877
91	OK	18	20	14	12,16544	10,81417	-9,02856	22,97961	0,712991	0,422111	0
...											
173	OK	22	22	22	13,03859	11,9752	-10,2793	25,01379	0,72974	0,420584	0
174	OK	22	22	24	13,42344	15,98396	-14,3607	29,4074	0,738689	0,406036	0,93726
175	OK	22	24	14	12,53711	9,897066	-8,02171	22,43417	0,709967	0,444659	0
176	OK	22	24	16	13,1203	9,112819	-7,32809	22,23312	0,725949	0,44617	0
179	OK	22	24	18	12,97095	9,526951	-7,76148	22,4979	0,72572	0,439175	0
180	OK	22	24	20	12,86068	10,3276	-8,57819	23,18828	0,725758	0,433522	0

Tabela 9 - Continuação dos dados gerados através da matriz resultante do procedimento de otimização do fluxograma da Figura 11.

Case	Status	QTRSF (MW)	QR1AUX + QR2 (MW)	REFHP (KMOL/HR)	DIST1 (KMOL/HR)	RECY (KMOL/HR)	BOIULUP1 (KMOL/HR)
1	OK	8,714437	14,51743	845,7325	590,0573	319,7748	1282,984
2	OK	8,227714	14,91535	801,7509	569,4243	299,1445	1329,901
3	OK	8,324801	15,13047	825,4529	558,6994	288,4358	1355,169
4	OK	9,440879	14,78313	981,7707	548,4592	278,1833	1323,126
5	OK	11,18774	14,85569	1233,346	526,4341	256,1705	1337,529
6	OK	15,40805	17,09091	1818,875	497,7951	227,5184	1411,803
...							
87	OK	8,09837	14,77281	810,2729	542,9587	272,6777	1323,494
88	OK	8,931656	14,6759	937,0037	524,6406	254,3669	1319,478
89	OK	10,69852	14,63677	1181,177	513,8277	243,5601	1318,949
90	OK	14,67377	16,31828	1734,432	484,8076	214,5349	1391,346
91	OK	9,028558	13,95106	941,5484	531,3884	261,1249	1243,487
...							
173	OK	10,27927	14,73452	1137,823	501,2988	231,027	1332,754
174	OK	14,3607	15,98396	1699,37	477,7126	207,4439	1372,089
175	OK	8,021714	14,41246	783,9953	559,6338	289,3689	1281,49
176	OK	7,328085	14,90504	721,887	529,2162	258,9433	1341,1
179	OK	7,761479	14,73642	784,3615	523,3097	253,0304	1325,831
180	OK	8,578186	14,6101	897,1926	518,3515	248,0761	1314,553

5 RESULTADOS

5.1 Avaliação de Desempenho Energético sem Integração Térmica

O procedimento de otimização proposto neste trabalho foi testado e avaliado com base nos mesmos parâmetros e modelos termodinâmicos usados pelos autores Luyben (2008) e Fulgueras *et al.* (2016). A ideia inicial consistiu em reproduzir os fluxogramas a partir dos dados das Tabelas 5 e 6, e avaliar a aplicabilidade da metodologia em termos de convergência, bem como no desempenho e no consumo energético total dos fluxogramas, esperando assim uma redução significativa das cargas térmicas dos *reboileres* do processo.

Apesar dos autores utilizarem a mesma mistura azeotrópica, alguns pontos chamam a atenção; como pode ser observado na Tabela 10, o autor Luyben (2008) para a coluna de baixa pressão, fez uso de 18 estágios a mais do que o utilizado por Fulgueras *et al.* (2016), e mesmo assim, o consumo do reboiler da coluna LP do primeiro autor foi quase 65% maior em relação ao segundo autor; esperava-se que para tal cenário, o consumo do reboiler da coluna citada fosse menor devido a utilização de um número maior de estágios.

Um outro fato interessante a ser comentado é em relação ao número de estágios, agora para as colunas de alta pressão HP; Luyben (2008) propôs uma coluna com 33 estágios a mais que o utilizado por Fulgueras *et al.* (2016). Tal discussão pode ser explicada da seguinte forma: enquanto em Luyben (2008) a coluna LP ficou sobrecarregada, em Fulgueras *et al.* (2016) o autor usou a estratégia de compensação de energia, dividindo o esforço da separação entre as duas colunas. É importante destacar que vapor de alta pressão é mais caro, o que significa que concentrar o consumo energético na primeira coluna pode resultar em maior eficiência termodinâmica.

Os resultados obtidos através do procedimento de otimização testado para o número de estágios das colunas LP e LH apresentados na Tabela 10, mostram que, para ambos os casos, em um dos cenários da matriz obtida, o consumo de energia envolvido neste trabalho quando comparados para promover a separação da mistura foi 13.7% e 5.8% menor do que em Luyben (2008) e Fulgueras *et al.* (2016), respectivamente; o que significa que o resultado obtido por esses autores não era o

ótimo global. Vale ressaltar que os resultados apresentados na Tabela 10 tiveram como objetivo avaliar o procedimento de otimização proposto no presente trabalho, visto que o número de estágios das colunas e o modelo termodinâmico foram os mesmos usados nas referências citadas.

Comparando os números das colunas 3 e 4 da Tabela 10, a explicação mais provável para o menor consumo de energia obtido no presente trabalho foi devido à composição no destilado da coluna LP. Por outro lado, pelos números das colunas 5 e 6 da referida tabela, a explicação para o menor consumo de energia obtido no presente trabalho foi devido à composição no destilado da coluna HP. Lembrando que a composição de acetona no topo das colunas LP e HP são variáveis de decisão no procedimento de otimização proposto.

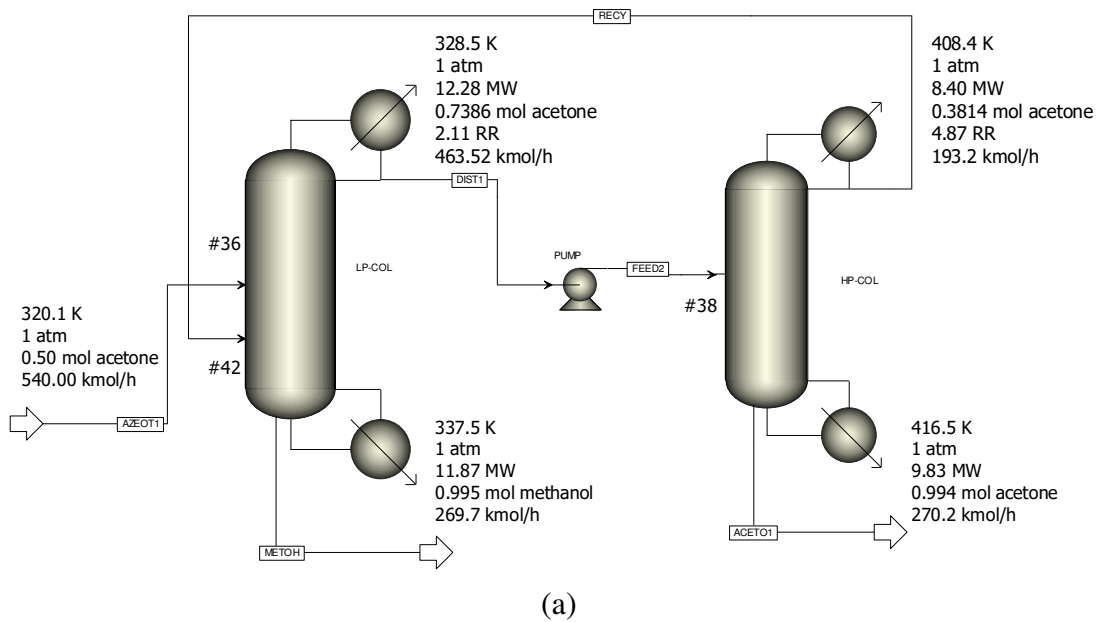
Tabela 10 - Principais resultados otimizados para o processo PSD sem integração térmica.

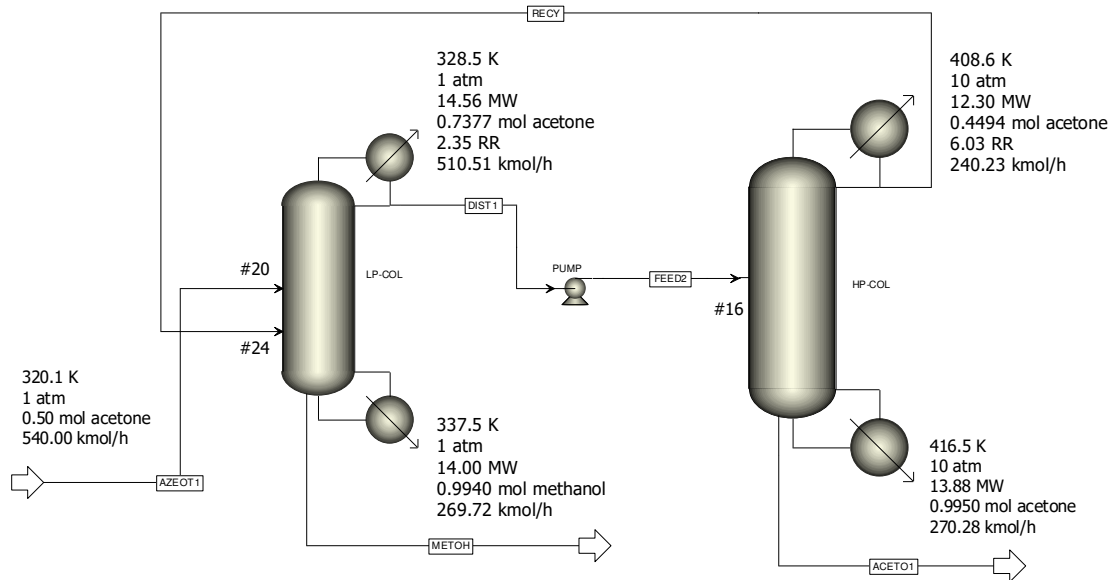
Coluna	Variáveis	Luyben	Presente	Fulgueras <i>et al.</i>	Presente trabalho
		(2008) UNIQUAC	Trabalho UNIQUAC	(2016) NRTL	NRTL
LP	Nstage	52	52	34	34
	RR	2.84	1.95	1.72	1.95
	Qr (MW)	14.77	11.66	12.66	13.44
	Qc (MW)	15.08	12.10	13.14	14.05
	Mol % acetona	0.7500	0.7347	0.6925	0.7218
	Nazeot	37	36	18	20
	Nrecy	42	44	18	24
HP	Nstage	62	62	29	29
	RR	3.11	3.00	4.13	3.14
	Qr (MW)	7.42	7.86	12.48	10.31
	Qc (MW)	5.86	6.24	10.91	8.62
	Mol % acetona	0.4000	0.3954	0.4017	0.4595
	Nfeed	41	42	19	16
Sistema	Qr (MW)	22.19	19.52	25.14	23.75
Total	Qc (MW)	20.94	18.34	24.05	22.67

Conforme citado no capítulo 4, no presente trabalho também foi avaliado o efeito de considerar a não idealidade da fase vapor, principalmente na coluna de alta pressão HP. A Figura 13 mostra

o PFD com o resultado de valores numéricos de algumas variáveis, incluindo as cargas térmicas dos refeedores das colunas LP e HP. Para estes cenários, o equilíbrio líquido-vapor das fases (ELV) foi representado pelo modelo termodinâmico NRTL-RK, usando o procedimento de otimização proposto. A escolha do modelo termodinâmico teve como premissa para validação do modelo, os dados experimentais da Tabela 1 comparados com os dados da Tabela 4 para a mistura acetona-metanol, além de apresentar um maior deslocamento do ponto de azeotropia, promovendo maior facilidade na separação do azeotrópo.

Figura 13 - Resultados otimizados sem integração térmica, considerando a não idealidade da fase vapor: (a) número de estágios de acordo com Luyben (2008) e (b) número de estágios de acordo com Fulgueras et al. (2016).



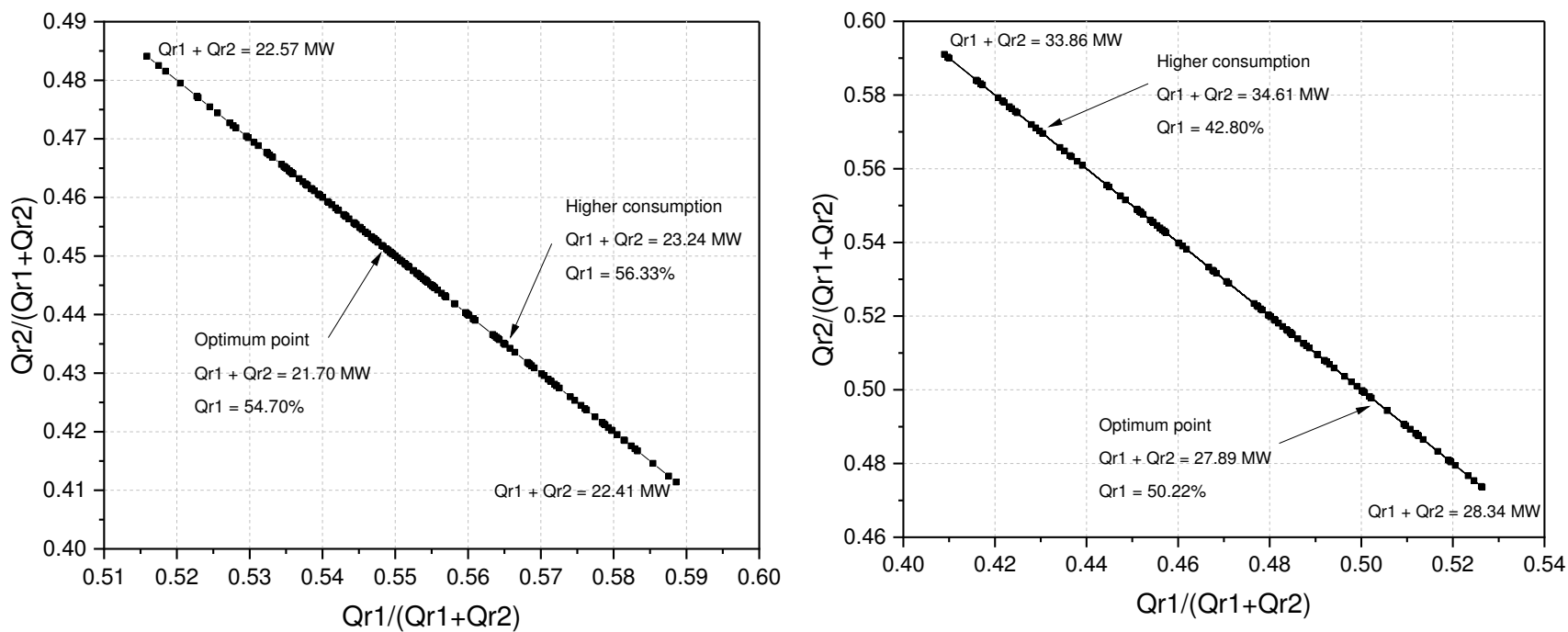


(b)

De acordo com a Figura 13, quando comparado com Luyben (2008), o consumo de energia do processo é 2.2% menor, e 10.9% maior do que o resultado obtido por Fulgueras *et al.* (2016). Esses resultados podem ser explicados a partir da Figura 6c, a qual mostra que a curva de equilíbrio à 10 atm se aproxima mais da diagonal, dificultando a separação dos componentes.

A Figura 14 mostra centenas de cenários operacionais para o processo PSD sem integração térmica e, conforme pode ser observado, para as duas situações, o cenário com menor consumo energético é quando a carga térmica total é distribuída de forma mais ou menos igualitária entre as colunas; semelhante ao observado por Fulgueras *et al.* (2016) e contrário ao encontrado por Luyben (2008). Os números de $(Qr1+Qr2)$ apresentados na Figura 14 também mostram que não existe um padrão para ocorrência do melhor cenário operacional.

Figura 14 - Consumo dos refervedores das colunas LP e HP: (a) número de estágios de acordo com Luyben (2008) e (b) número de estágios de acordo com Fulgueras et al. (2016).



5.2 Avaliação de Desempenho Energético com Integração Térmica

A Tabela 11 apresenta os resultados para o processo PSD com integração térmica, onde é possível observar que, para ambos os casos, Luyben (2008) e Fulgueras *et al.* (2016), o consumo energético do processo é menor quando é utilizado o procedimento proposto na Figura 12. Em relação à Luyben (2008), a redução do consumo energético é explicada principalmente pela menor razão de refluxo da coluna LP. Comparando com Fulgueras *et al.* (2016) a redução se deve principalmente ao menor refluxo na coluna HP. É importante enfatizar que a mudança na razão de refluxo se deve à mudança na composição de topo.

Tabela 11 - Principais resultados otimizados para o processo PSD com integração térmica.

Coluna	Variáveis	Luyben (2008) UNIQUEAC	Presente Trabalho UNIQUEAC	Fulgueras <i>et al.</i> (2016) NRTL	Presente trabalho NRTL
LP	Nstage	52	52	34	34
	RR	2.41	1.02	1.72	1.59
	Qcr (MW)	5.86	9.57	10.91	9.56
	Qraux (MW)	8.93	0.01	1.75	2.12
	Qc (MW)	15.10	10.35	13.14	12.37
	Mol % acetona	0.7500	0.6664	0.6925	0.7021
	Nazeot	37	32	18	14
	Nrecy	42	42	18	22
HP	Nstage	62	62	29	29
	RR	3.13	3.00	4.13	3.53
	Qr (MW)	7.59	11.51	12.48	11.41
	Qc (MW)	-	-	-	-
	Mol % acetona	0.4000	0.3868	0.4017	0.4215
	Nfeed	41	46	19	14
Sistema	Qr (MW)	16.52	11.52	14.23	13.54
Total	Qc (MW)	15.10	10.35	13.14	12.37

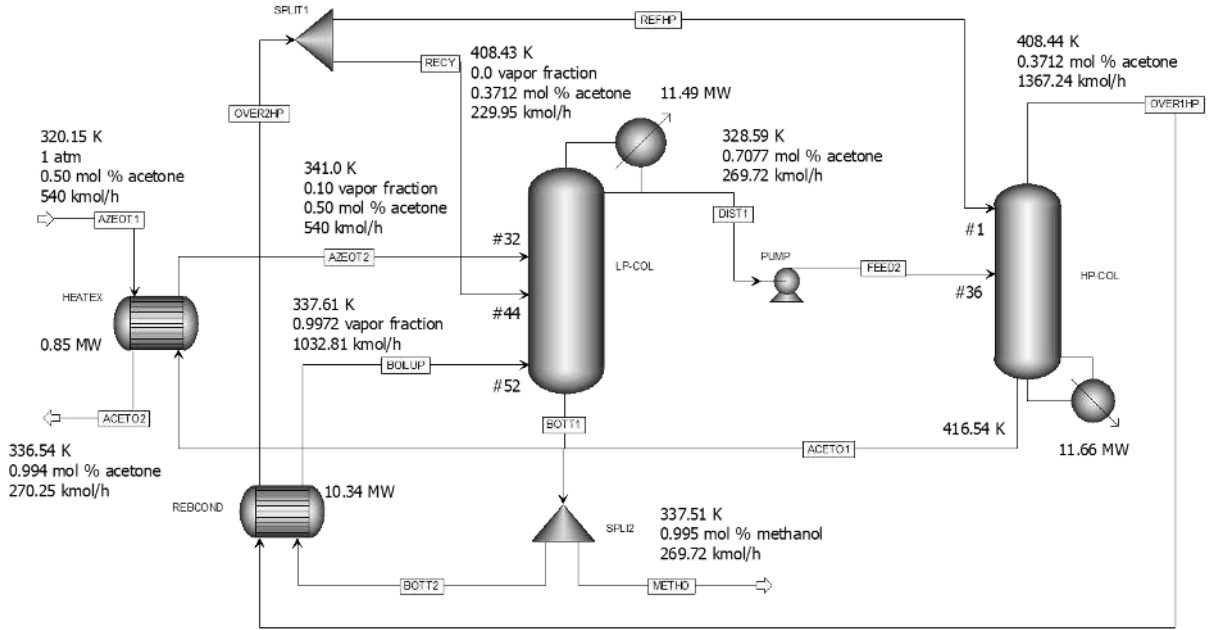
O número de estágios das colunas e o modelo termodinâmico foram os mesmos usados nas referências citadas, e os número da Tabela 11 tiveram como objetivo avaliar o procedimento de otimização proposto no presente trabalho.

Utilizando o procedimento de otimização proposto no presente trabalho, os números da Tabela 11 mostram que a energia do reboiler auxiliar do sistema com números de estágios iguais ao usado por Luyben (2008) representa cerca de 54% do total consumido pelo processo, enquanto para o sistema com números de estágios de Fulgueras *et al.* (2016) o reboiler auxiliar representa cerca de 15%. Conforme mencionado anteriormente, na literatura a presença de um reboiler auxiliar no processo PSD é considerada uma integração parcial, e a ausência de reboiler parcial é chamada de integração total.

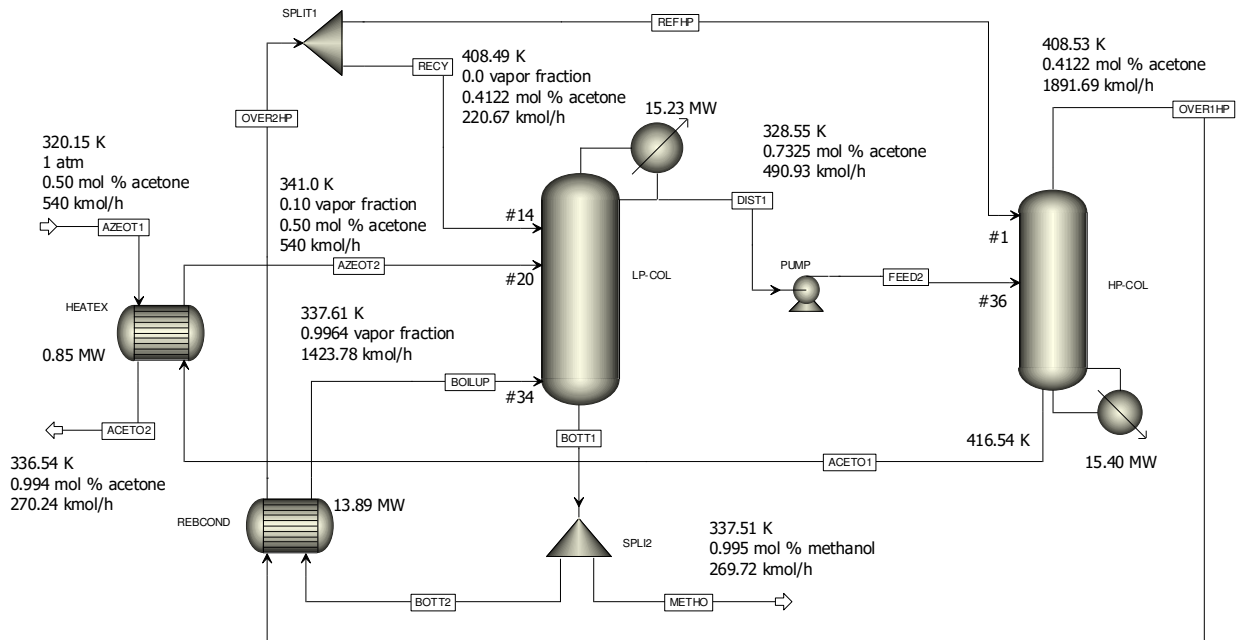
O procedimento apresentado na Figura 8 foi utilizado para otimização do PFD com integração térmica total, considerando a não idealidade da fase vapor utilizando o modelo termodinâmico NRTL-RK e o pré-aquecimento da corrente de azeótropo com a corrente de base da coluna HP. Os resultados obtidos foram usados como estimativa inicial para simulação do PFD mostrado na Figura 15; mais especificamente, foram usadas estimativas para os dois splits e a carga térmica do reboiler da coluna HP. Entretanto, mesmo usando a estimativa inicial bem próxima da solução, é importante explicitar a maior dificuldade de convergência para a simulação com número de estágios utilizados por Fulgueras *et al.* (2016).

As Figuras 15a e 15b mostram que o pré-aquecimento representa cerca de 7.2% e 5.5%, respectivamente, da energia fornecida ao reboiler da coluna HP. Os números dessas figuras mostram que o consumo de energia do processo em que é utilizado o número de estágios de Luyben (2008) é 32% menor. É fundamental destacar que a integração total para o sistema com número de estágios utilizados por Fulgueras *et al.* (2016) não representa o cenário com menor consumo energético; o que só acontece com o uso de um reboiler parcial na coluna LP. Entretanto, mesmo com a integração parcial, o consumo de energia do PFD da Figura 15b sempre foi maior que o da Figura 15a.

Figura 15 - Resultados otimizados com integração térmica total e pré-aquecimento da alimentação da coluna LP, considerando a não idealidade da fase vapor: (a) número de estágios de acordo com Luyben (2008) e (b) número de estágios de acordo com Fulgueras et al. (2016).



(a)



(b)

6 CONCLUSÕES

Nesse trabalho foi avaliado um novo procedimento de otimização energética para o processo por mudança de pressão (PSD), além da influência do modelo termodinamico considerado na correção da não idealidade das fases líquida e vapor. A seguir, são apresentadas as principais conclusões:

- i. Considerando os modelos UNIQUAC e NRTL para correção da não idealidade da fase líquida, e modelo ideal para a fase vapor, os resultados obtidos para o ELV é praticamente o mesmo;
- ii. Considerar a não idealidade da fase vapor (RK) altera significativamente o ELV, aproximando a curva de equilíbrio da diagonal, dificultando a separação;
- iii. A comparação com dados experimentais mostrou a necessidade de considerar a não idealidade da fase vapor;
- iv. O processo PSD somente é viável economicamente se houver integração termica entre as coluna LP e HP;
- v. Para ambas as configurações, com e sem integração térmica, o procedimento de otimização proposto obteve melhor resultado quando comparado aos trabalhos utilizados como referência;
- vi. A simulação da configuração termicamente integrada apresenta grande dificuldade de convergência, principalmente quando o número de estágios é baixo;
- vii. A integração térmica total não representa necessariamente o ponto de menor consumo global de energia do processo, o que depende do número de estágios das colunas LP e HP;
- viii. Os resultados obtidos pelo procedimento proposto é de grande utilidade para a implementação padrão do PFD com integração térmica, o qual é necessário para simulações em regime transiente.

7 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

São três, as principais propostas de continuidade desse trabalho:

- i. Testar o procedimento para outras composições da alimentação azeotrópica;
- ii. Avaliar a eficiência termodinâmica do processo PSD, considerando a integração térmica total e parcial;
- iii. Usar o Matlab® em conjunto com o Aspen Plus™ para otimização do número de estágios das colunas LP e HP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, N. P. **Um novo entendimento da Segunda Lei da termodinâmica para sistemas de destilação extrativa.** 2019. 91 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2019.

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. **Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible systems.** AIChE Journal, v. 21, n. 1, p. 116–128, 1975.

BIDDULPH, M.W. **Distillation in Practice - From Design to Trouble-shooting.** ^International Conference on Distillation and Absorption, Baden-Baden, Germany. 2002.

BLACK, C., DITSLER, D. E. **Dehydration of aqueous ethanol mixtures by extractive distillation. Extractive and Azeotropic Distillation.** Advances in Chemistry series,115, American Chemical Society, Washington, D.C., 1974.

CORDEIRO, G., M. **Análise crítica de estratégias para redução do consumo energético do processo de destilação extrativa.** Tese de Doutorado em Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.

CHEREMISINOFF, N.P. **Handbook of solid waste management and waste minimisation technology.** Elsevier Science, New York, 477, 2003.

ELLIOT J. R.; LIRA C. T. **Introductory Chemical Engineering Thermodynamics.** Upper Saddle River: Prentice Hall PTR, New Jersey, 1999.

FIGUEROA, J.E.J. **Análise e otimização do processo de obtenção de etanol anidro, empregando líquidos iônicos.** Campinas, 2011. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química-UNICAMP.

FULGUERAS, A. M.; KIM.S. D.; CHO. J. **Modeling and Optimization Study of Pressure-Swing Distillation for the Separation Process of Acetone–Methanol Mixture with Vapor–Liquid Equilibrium Analysis.** Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 275 Budaedong, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 330-717, Korea, 2016.

FRANK, T. C. **Break azeotropes with pressure sensitive distillation.** Chemical Engineering Progress. v. 93, n. 4, p. 52-63, 1997.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias.** Volume IV 1998.

GUTIÉRREZ, O. E. E. **Desidratação por destilação azeotrópica da glicerina obtida como subproduto da produção de biodiesel.** Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008.

GHUGE, D. P.; MALI, A. N.; JOSHI. S. S. **Comparative analysis of extractive and pressure swing distillation for separation of THF-water separation.** Joshi Chemical Engineering & Process Development Division, CSIR-National Chemical Laboratory, Dr. Homi Bhabha Road, Pune, Maharashtra, 411008, India, 2017.

HENLEY, E.J., SEADER J.D. **Equilibrium-stage separation operation in chemical engineering.** John Wiley & Sons, Canada, 1981.

HILMEN, E. K., **Separation of Azeotropic Mixtures: Tools for Analysis and Studies on Batch Distillation Operation.** Trondheim, Norway: University of Science and Technology, 2000.

HORSLEY, L. H. Azeotropic Data p. 1-250, 1952.

HORSLEY, L.H., **Azeotropic Data - IIL Advances in Chemistry Series 116,** American Chemical Society, Washington, D.C., 1973.

HOFMAN, E. J.; Azeotropi and extractive distillation. New York/; Interscience Publishers, 1964.

HOSGOR, E; KUCUK, T; OKSAL, I. N; KAYMAK, D. B. **Design and control of distillation processes for methanol–chloroform separation.** Department of Chemical Engineering, Istanbul Technical University, 2014.

KONTOGEORGIS, G. M.; COUTSIKOS, P. **Thirty Years with EoS/G_E Models- What Have We Learned?** Industrial & Engineering Chemistry Research, 51, 4119- 4142, 2012.

KNAPP, J. P.; DOHERTY, M. F. **A new pressure-swing-distillation process for separating homogeneous azeotropic mixtures.** Industrial and Engineering Chemistry Research. v. 31, n. 1, p. 346-357, 1992.

LLADOSA, E.; MONTÓN, J.B.; BURGUET, M. **Separation of di-n-propyl ether and n-propyl alcohol by extractive distillation and pressure-swing distillation: computer simulation and economic optimization,** Chem. Eng. Process. 50, 2011.

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

LUTTRELL, W. E. **Toxic tips Acetone.** Journal of Chemical Health and Safety, Elsevier Inc., May/June, 2014.

LUTRELL, W. E. **Toxic tips Methanol.** Journal of Chemical Health and Safety, Elsevier Inc., September/October, 2011.

LUYBEN, W. L; Yu, C. **Design of Tame Reactive Distillation Systems.** 2008a.

LUYBEN, W. L. **Comparison of Extractive Distillation and Pressure-Swing Distillation for**

Acetone-Methanol Separation. Industrial and Engineering Chemistry Research, 47,2696–2707, 2008b.

LUYBEN, W. L. **Pressure-Swing Distillation for Minimum- and Maximum-Boiling Homogeneous Azeotropes.** Industrial and Engineering Chemistry Research, 51, 10881–10886, 2012.

LUYBEN, W. L. **Comparison of extractive distillation and pressure-swing distillation for acetone/chloroform separation.** Computers and Chemical Engineering, v.50, p.1–7, 2013.

MEDEIROS, M; ARREDONDO, P. T. **Cubic Two-State Equation of State for Associating Fluids.** Industrial & Engineering Chemistry Research, 47, 5723-5733, 2008.

MODLA, G., LANG, P. **Feasibility of New Pressure Swing Batch Distillation Methods.** Chem. Eng. Sci., 63, 2856–2874, 2008a.

MODLA, G. AND P. LANG. **Separation of a Ternary Homoazeotropic Mixture by Pressure Swing Batch Distillation.** Hung. J. Ind. Chem., 36, 89–94, 2008b.

NORILER, D. **Modelagem matemática e simulação numérica do escoamento líquido-vapor num prato de destilação.** Dissertação de Mestrado, Unicamp, Campinas - SP, 2003.

NUNES, I. C. **Procedimentos de partida aplicados a uma coluna de destilação extrativa para obtenção de etanol anidro.** Tese de Doutorado, UFCG– Campina Grande, 2015.

REIS, M. H. M. **Desenvolvimento de um programa para geração de mapas de curvas residuais e aplicação a processos de destilação azeotrópica e extrativa /** Miria Hespagnol Miranda Reis. Campinas, SP: [s.n.], 2002.

REPKE, J.-U.; FLORIAN, F.; KLEIN, A. **Separation of homogeneous azeotropic mixtures by pressure swing distillation: Analysis of the operation performance.** Chemical Engineering & Technology. v. 28, n. 10, p. 1151–1157, 2005.

RENON, H; PRAUSNITZ, J. M. **Local composition in thermodynamic excess functions for liquid mixtures.** AIChE Journal, v. 14, 135-144, 1968.

ROVAGLIO, M.; DOHERTY, M. F. **Dynamics of Heterogeneous Azeotropic Distillation Columns.** AIChE Journal, v.36, n.1, p.39-52, 1990.

PERIOTO, F. R. **Síntese e modelagem do processo de destilação azeotrópica.** Dissertação de Mestrado, UNICAMP-Campinas, 1998.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J.O. **Perry's Chemical engineer's handbook.** 7th ed. New York: McGraw Hill, 1997.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. **Separation Process Principles.** USA: John Wiley & Sons, 1998.

SEADER, J. D., HENLEY, E. J., ROPER, D.K. **Separation Process Principles. Third edition, New York: Wiley,** 2011.

SILVA, M. C. **Controle do Processo de Destilação por Mudança de Pressão Utilizando Colunas com Diâmetro Variável.** 2020. 44 p. Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, PB.

SOARES, R. B. **Estudo da destilação extrativa salina em coluna recheada para a produção de etanol.** Rio de Janeiro, RJ: 2010. 111 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2010.

SOAVE, G.; FELIU, J. A. **Saving energy in distillation towers by feed splitting.** Applied Thermal Engineering, v.22, n.8, p.889-896, 2002

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

OLIVEIRA, M.D.R., DIAS, L.M., SANTOS, B.V., FRANCO JÚNIOR, M.R. **Predição da pressão**

de vapor e do calor de vaporização de compostos relacionados à produção de biocombustíveis.
Revista de Engenharia Química e Química – REQ², v.0, n.0, 2015.

OTT, J.; GRONEMANN, V.; PONTZEN, F.; FIEDLER, E.; GROSSMANN, G.; KERSEBOHM, D.B.; WEISS, G.; WITTE, C. **Methanol**. In: Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2012.

ORTIZ, P. S.; OLIVEIRA, S. **Exergy analysis of pretreatment processes of bioethanol production based on sugarcane bagasse**, 2014.

VAZ MANGILI, P. **Avaliação Da Eco eficiência De Processos De Separação Acetona Metanol Via Simulação**. Graduado. Universidade Federal Fluminense, 2016.

VAN WINKLE, M.; **Distillation Process**. USA: McGraw Hill, 2001.

ZHU, Z.; WANG, L.; MA, Y.; WANG, W.; WANG, Y. **Separating an azeotropic mixture of toluene and ethanol via heat integration pressure-swing distillation**. College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China, 2015.

WADE, L., G. **Organic Chemistry**. 6 ed. Upper Saddle River, New Jersey, Pearson Prentice Hall, 2006. ISBN 0-13-147871-0.

WANG, Y.; CUI, P.; ZHANG, Z. **Heat-Integrated Pressure-Swing-Distillation Process for Separation of Tetrahydrofuran/Methanol with Different Feed Compositions**. College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China, 2014.

WEBER, M.; POMPETZKI, W.; BONMANN, R.; WEBER, M. **Acetone**. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1-19, 2014.

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

WIDAGDO, S.; SEIDER, W. D. Azeotropic distillation. *AIChE Journal*, v.42, n.1, p.96-130, 1996.

WILSAK, R. A.; CAMPELL, S. W.; THODOS, T. **Vapor-Liquid Equilibrium Measurements for Methanol-Acetone System at 372.8 K, 397.7 K and 422.6 K.** Northwestern University, Evanston, IL, 60201 (U.S.A.) (Received September 9, 1985; accepted in final form January 17, 1986).

WITTCOFF, H. A.; REUBEN, B. G.; PLOTKIN, J. S. **Industrial Organic Chemicals.** 2. ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2004. ISBN 0-471-44385-9.

YAMANANISHI, E. **Simulação, análise e otimização das colunas atmosférica e debutanizadora da unidade de destilação de refino de petróleo / Érika Yamanishi.**--Campinas, SP: [s.n.], 2007.

YOU, X.; GU, J.; PENG, C.; SHEN, W.; LIU, H. **Improved design and optimization for separating azeotropes with heavy component as distillate through energy-saving extractive distillation by varying pressure.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, Just Accepted Manuscript • DOI: 10.1021/acs.iecr.7b00687 • Publication Date (Web): 21 Jul 2017.

YOU, X.; RODRIGUES-DONIS, I.; GERBAUD, V. **Reducing process cost and CO₂ emissions for extractive distillation by double-effect heat integration and mechanical heat pump.**, 2016a.