

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO CLOROFÓRMIO-METANOL POR BALANÇO DE PRESSÃO: EFEITO DO MODELO TERMODINÂMICO.

G. F. Silva¹, T. M.dos Anjos Martin¹, P. H. L. Mendonça de Faria¹, A. L. O. Ferreira¹

¹Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, João Pessoa, Brasil (giovanilton@ct.ufpb.br)

Este trabalho modela a destilação com a oscilação da pressão da mistura de clorofórmio/metanol. Foi estudado o efeito da modelagem termodinâmica da fase de vapor. As simulações foram realizadas com base na lei de Raoult modificada (fase de vapor ideal) e na formulação $\gamma-\phi$ (fase de vapor Peng-Robinson), utilizando o software de simulação COCO/ChemSep. Os resultados indicam que a formulação $\gamma-\phi$ altera o ponto de azeotrópia das misturas investigadas de 2,62% até 6,18%,

Palavras-chave: Balanço de pressão; COCO/ChemsSep; Modelagem termodinâmica.

INTRODUÇÃO

As misturas azeotrópicas são tipicamente separadas por destilação azeotrópica homogênea (inclui destilação extrativa), destilação azeotrópica heterogênea, destilação usando efeitos salinos ou destilação por oscilação de pressão (Knapp e Doherty, 1992). A destilação com oscilação (alternância) da pressão (PSD) é uma alternativa aos métodos citados, fundamentada na diferença de pressão que altera o equilíbrio líquido-vapor de algumas misturas azeotrópicas, deslocando, assim, o ponto de azeotropia e possibilitando a separação. Para demonstrar viabilidade, é fundamental que a mistura (Cui *et al.*, 2019; Gholami *et al.*, 2024; Kadam e Yadav, 2024; Mulia-Soto e Flores-Tlacuahuac, 2011; Muñoz *et al.*, 2006; Shi *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2023)

A não inserção de um terceiro componente no sistema é uma das vantagens em comparação aos métodos de DA e DE, possibilitando assim a redução nos custos e evitando utilizar algum componente não sustentável ambientalmente (Liang *et al.*, 2017; Muñoz *et al.*, 2006). Essa técnica vem sendo aplicada para separação de misturas como THF-água (Ghuge, Mali e Joshi, 2017), etanol-água (Mulia-Soto e Flores-Tlacuahuac, 2011), acetona-metanol (Fulgueras, Kim e Cho, 2016).

O sistema PSD inclui uma, duas ou mais unidades de separação, caracterizando-o como um processo que demanda energia, porém a integração energética da planta possibilita uma redução considerável dos gastos, além da otimização das variáveis do projeto (Liang *et al.*, 2017). Para sistemas que apresentam

azeótropos de mínimo, os produtos saem na base da coluna. Para sistemas com azeótropos de máximo, os produtos são retirados pelo topo.. A sequência das colunas pode ser invertida a depender da composição de alimentação ou da viabilidade do processo (Fulgueras, Kim e Cho, 2016). A coluna de baixa pressão é abreviada por LP, a de alta pressão abrevia-se por HP. Estudada tenha uma variação de, no mínimo, 5% no ponto de azeotrópia com a variação da pressão. (Cui *et al.*, 2019; Gholami *et al.*, 2024; Kadam e Yadav, 2024; Luyben, 2008, 2013).

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

MATERIAL E MÉTODOS

A Figura 1 ilustra as configurações de ambos os modelos, incluindo o equilíbrio líquido-vapor para o azeótropo de mínimo em diferentes pressões.

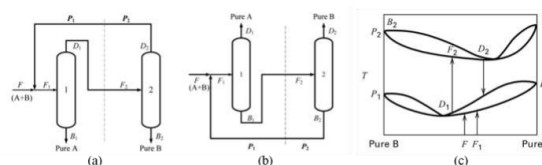


Figura 1. Configuração PSD para azeótropos de mínimo (a) e de máximo (b), (c) o equilíbrio líquido-vapor em diferentes pressões para o azeótropo de mínimo, (Fulgueras, Kim e Cho, 2016).

Pela análise da Figura 1a, considerando os produtos da base aproximadamente puros, a modelagem matemática dos balanços de massa do sistema para o reciclo pode ser expressa pela Equação 1. Sabe-se que quanto maior a vazão de reciclo, mais a coluna gastará em termos energéticos e, conseqüentemente,

aumentará os custos. Observando a Equação 1, infere-se que D2 depende fortemente das composições do topo (XD1 e XD2). Diante disso, fica evidente a relevância da previsão do equilíbrio líquido-vapor dos sistemas estudados, pois influenciará diretamente as composições dos componentes do processo.

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

Fazendo o balanço de massa para azeótropos de máximo. Pela Figura 1b, a partir de um balanço de massa análogo, a Equação 2 descreve a vazão de reciclo para esse caso:

$$D_2 = FZ_F \frac{1 - X_{B1}}{X_{B1} - X_{B2}} \quad (2)$$

Operar em pressões mais altas é uma das características do processo, sendo assim, os modelos que descrevem o equilíbrio líquido-vapor devem ser escolhidos de forma a retratar o fenômeno com certa precisão. Outro ponto que vale mencionar é a escassez de dados experimentais a pressões mais altas,

mostrando a relevância dos modelos teóricos. Para o sistema PSD, muitos trabalhos da literatura costumam avaliar o equilíbrio líquido-vapor através da lei de Raoult modificada, utilizando o coeficiente de atividade (γ) para corrigir a não idealidade da fase líquida, considerando a fase de vapor ideal (coeficiente de fugacidade (ϕ_i) igual à unidade). A lei de Raoult modificada é expressa pela Equação 3.

$$y_i \phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (3)$$

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

O presente trabalho reuniu como base alguns desses e em seguida analisou a influência da modelagem da fase de vapor no projeto das colunas de destilação. As misturas estudadas, os artigos que motivaram o presente trabalho, modelos termodinâmicos e configurações operacionais estão listados na Tabela 1. As simulações foram refeitas usando as equações de Peng-Robinson e Hayden-O'Connell para a fase.

Tabela 1. Informações e características das misturas investigadas.

Sistema	Modelo termodinâmico	Tipo de azeótropo	LP (atm)	HP (atm)	Arranjo	Ref.
Clorofórmio /metanol	NRTL - Ideal	Mínimo	0,8	11	LP-HP	(Hosgor <i>et al.</i> , 2014)

O software ChemSep, associado ao simulador COCO, é responsável por simular e realizar os cálculos do processo de destilação. Para tal, internamente se faz necessário o uso das equações MESH. Essas equações envolvem um método rigoroso de cálculo relacionando simultaneamente os balanços de massas, balanços de energias, relações de equilíbrios e soma das composições das espécies envolvidas na mistura.

As misturas azeotrópicas comportam-se de forma não ideal, devido às fortes atrações ou repulsões de seus componentes. Desse modo, o simulador COCO/ChemSep implementa a modelagem termodinâmica através do pacote TEA que possui um rico banco de dados das principais propriedades termodinâmicas necessárias para o estudo do equilíbrio líquido-vapor. A partir disso, é realizados os

cálculos das fugacidades, coeficientes de atividades, entropia, entalpia, etc.

As misturas apresentadas na seção anterior foram simuladas utilizando as informações e modelos termodinâmicos da Tabela 1. De um modo geral, as simulações foram executadas mediante o uso dos modelos de coeficientes de atividades para a fase líquida e, para a fase de vapor, o modelo ideal. Em seguida, as simulações foram refeitas mantendo o uso dos coeficientes de atividade para a fase líquida, porém inserindo a equação de estado de Peng-Robinson (PR) para a descrição da fase de vapor, diferindo dos trabalhos já referenciados.

O módulo das colunas de destilação do ChemSep fornece ao usuário duas especificações, uma para o topo e outra para a base da coluna. Para os sistemas com azeótropo de mínimo foram especificadas as

razões de refluxo e as composições desejadas das bases das colunas.

Para o sistema azeotrópico de máximo foram especificados refeedor parcial, para atingir a separação próxima ao ponto de azeótropo, e as composições desejadas do topo da coluna.

Inicialmente, o sistema clorofórmio-metanol foi modelado utilizando a equação de estado de Peng-Robinson, sem a determinação do parâmetro de interação binária e depois com o kij com valor igual a aproximadamente 0,061. Esse parâmetro foi implementado no simulador COCO e, a partir disso, foram obtidos os gráficos do equilíbrio líquido-vapor. Tais gráficos estão apresentados na Figura 5.1 sendo

confrontados com os dados experimentais de (Hiak, Kurihara e Kojima, [1994]).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta o gráfico de equilíbrio líquido-vapor para o sistema clorofórmio/metanol. Analisando a Figura 2, observa-se que a equação de Peng-Robinson não consegue descrever fielmente o sistema estudado, mesmo após a inserção do kij. A imprecisão desse resultado está intimamente ligada com as regras de misturas da equação de Peng-Robinson, pois o simulador COCO realiza os cálculos utilizando as regras empíricas de van der Waals. Essas regras têm uma certa limitação em seu campo de aplicação devido à simplicidade do modelo.

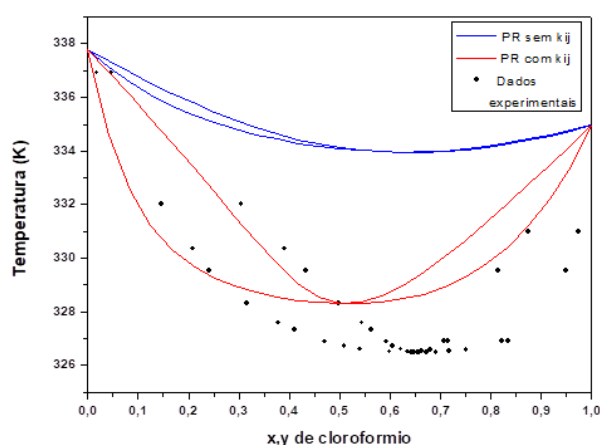


Figura 2. — Curvas Txy do sistema clorofórmio-metanol usando a equação de Peng Robinson comparadas com os dados experimentais a 1 atm

A Figura 3 apresenta as curvas Txy do sistema clorofórmio-metanol usando o modelo NRTL (fase líquida) variando o modelo da fase vapor (ideal, Peng-Robinson e Hayden-O'Connell) comparadas com os dados experimentais a 1 atm. Observa-se que ambos

os métodos são representativos e estão de acordo entre si e com os dados experimentais a 1 atm. O ponto de azeotropia é aproximadamente igual a 66,1%.

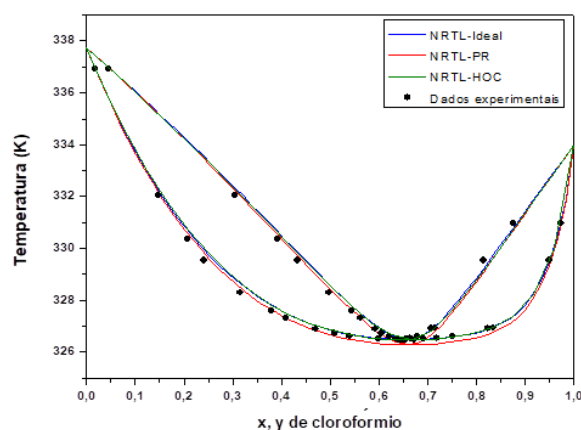


Figura 3. Curvas Txy do sistema clorofórmio-metanol usando o modelo NRTL (fase líquida) variando o modelo da fase vapor (ideal, Peng-Robinson e Hayden-O'Connell) comparadas com os dados experimentais a 1 atm.

O equilíbrio de fases para a pressão de 10 atm, usando os mesmos métodos, está apresentado na Figura 4. Observa-se na Figura 4 um perfil semelhante nas curvas com diferenças relacionadas especialmente ao ponto azeotrópico. Para o modelo NRTL-ideal, esse ponto é de 43,45%; já o modelo NRTL-PR é igual a

46,76% (diferença $\Delta = 3,31\%$) e NRTL-HOC é igual a 45,62% ($\Delta = 2,17\%$). Essa diferença do ponto de azeotrópia pode afetar projetos de destilação e será discutida mais adiante. Na Figura 5 observa-se essa diferença vista no equilíbrio de fases. O deslocamento observado é devido à pressão de 10 atm, justificado pela não-idealidade da fase de vapor.

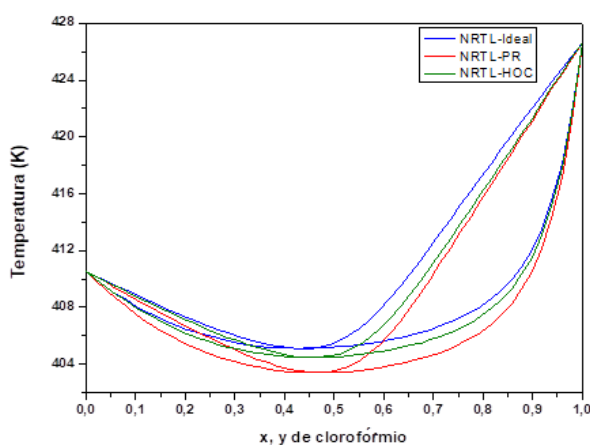


Figura 4. Curvas Txy do sistema clorofórmio-metanol usando o modelo NRTL (fase líquida) variando o modelo da fase vapor (ideal, Peng-Robinson e Hayden-O'Connell) a 10 atm.

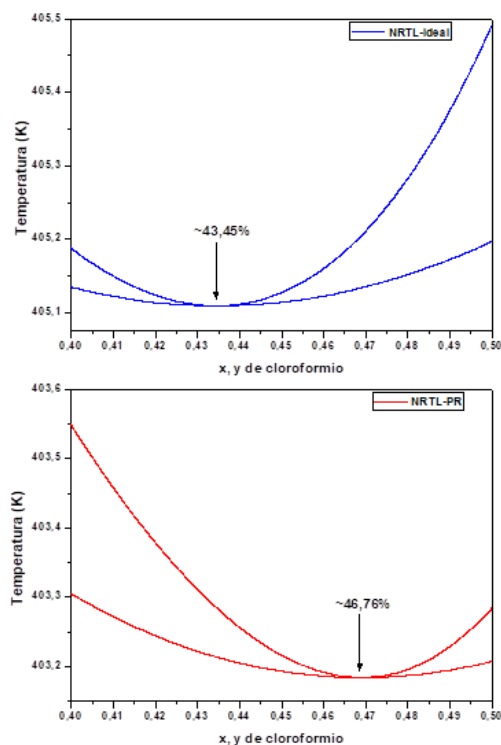


Figura 5. Diferenças dos pontos de azeotrópia modificando o método da fase vapor.

Para comprovar a viabilidade do processo, o gráfico apresentado na Figura 6 apresenta a sensibilidade do ponto azeotrópico da mistura clorofórmio-metanol com relação a mudanças na pressão. Felizmente, os resultados são satisfatórios e mostram relevantes efeitos. De um modo geral, a fração molar azeotrópica de clorofórmio é reduzida com o aumento da pressão. Por apresentar essa sensibilidade, o processo PSD é possível e recomendado, ou seja, o aumento da

pressão desloca o ponto de azeotrópia da mistura favorecendo a separação dos componentes. Também é interessante observar que o aumento da pressão faz com que a diferença do ponto azeotrópico entre a modelagem ideal e as equações de Peng-Robinson e Hayden-O'Connell cresça, reafirmando a não idealidade da fase vapor.

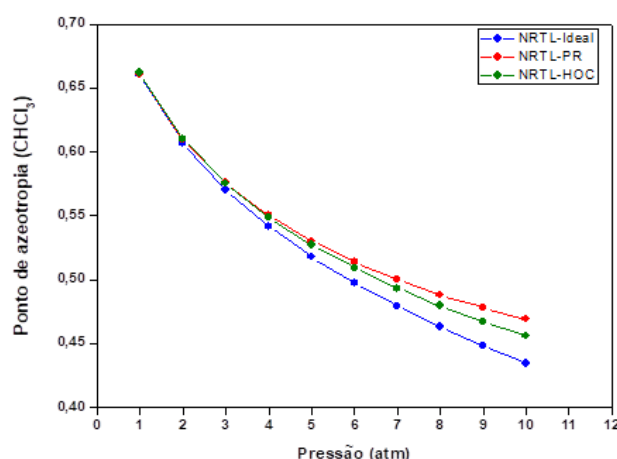


Figura 6. Efeito da pressão (sensibilidade) na composição azeotrópica da mistura clorofórmio-metanol.

A Tabela 2 apresenta a comparação dos resultados utilizando as modelagens NRTL-PR e NRTL-HOC. É observado que, usando as mesmas especificações, houve uma modificação na vazão de reciclo da coluna de alta pressão (que naturalmente altera a outra coluna), devido à mudança no ponto de azeotropia (ver Figura 5) que acaba alterando a composição do topo (X_{D2}). Como o ponto de azeotropia é deslocado, a mesma razão de refluxo não alcança (purifica) a mesma composição de destilado.

A modificação da vazão tem origem na sensibilidade da modelagem matemática do balanço de massa do processo (ver Equação 1). As equações resultantes do

balanço de massa considerando a natureza azeotrópica do sistema (máximo ou mínimo de ebulição) são importantíssimas para compreender as diferenças vistas nos processos.

É visto no denominador da Equação 1 que quanto mais distantes estão as composições do destilado, menor será a vazão de reciclo e, consequentemente, menor a carga térmica do processo (se a razão de refluxo é mantida constante). Ainda sobre a Tabela 5.2, houve um acréscimo nos diâmetros das colunas, nos calores dos refeedores e TAC, causado pelo aumento da vazão de reciclo. A Tabela 3 exhibe o aumento em porcentagem dessas variáveis operacionais.

Tabela 2. Comparação e efeito dos métodos usados na simulação.

Informações das colunas	NRTL-Ideal	NRTL-PR	NRTL-HOC
Coluna de baixa pressão (1 atm)			
Fluxo de alimentação (kmol/h)	100	100	100
Composição de alimentação*	0,5	0,5	0,5
Fluxo do reciclo (kmol/h)	79,01	92,08	87,89
composição do topo de (x_{D1})*	0,6566	0,6570	0,6575
Composição da base (x_{B1})*	0,005	0,005	0,005
Fluxo da base (kmol/h)	50	50	50
Fluxo do destilado (kmol/h)	129,01	142,08	137,90
Número total de pratos	24	24	24
Prato de alimentação	9	9	9
Prato de alimentação do reciclo	18	18	18
Calor do refeedor (MW)	1,6227	1,7572	1,698

Razão de refluxo	0,55	0,55	0,55
Diâmetro (m)	1,03	1,08	1,06
Coluna de alta pressão (10 atm)			
Fluxo de alimentação (kmol/h)	129,01	134,5	137,90
Composição de alimentação*	0,6566	0,6570	0,6575
composição do topo de (xD2)*	0,4425	0,4735	0,4655
Composição da base (xB2)*	0,995	0,995	0,995
Fluxo da base (kmol/h)	50	50	50
Fluxo do destilado (kmol/h)	79,01	92,08	87,89
Número total de pratos	25	25	25
Prato de alimentação	20	20	20
Calor do refeedor (MW)	1,5672	1,7181	1,6403
Razão de refluxo	0,95	0,95	0,95
Diâmetro (m)	0,97	1,04	1,03
Calor total dos refeedores (MW)	3,1899	3,4753	3,3383
TAC (k\$/ano)	770	831	802

*referente a espécie clorofórmio

Tabela 3. Diferenças observadas nas principais variáveis do processo de destilação.

Informações das colunas	NRTL-Ideal	NRTL-PR	NRTL-HOC	Aumento (%) PR	Aumento (%) HOC
LP (1 atm)					
D1 (kmol/h)	129,01	142,08	137,90	10,13	6,89
Diâmetro (m)	1,03	1,08	1,06	4,85	2,91
Q - refeedor (MW)	1,6227	1,7572	1,6980	8,29	4,64
HP (10 atm)					
D2 (kmol/h)	79,01	92,08	87,89	16,54	11,24
Diâmetro (m)	0,97	1,04	1,03	7,22	6,19
Q - refeedor (MW)	1,5672	1,7181	1,6403	9,63	4,66
Q_T - refeedor (MW)	3,1927	3,4753	3,3383	8,95	4,65
TAC (k\$/ano)	770	831	802	7,92	4,16

A vazão de reciclo, como mostra a Equação 1, aumenta linearmente com a vazão de alimentação. O presente trabalho usa 100 kmol/h, já (Luyben, 2008) (Fulgueras, Kim e Cho, 2016) e Fulgueras et al. (2016), por exemplo, reportam vazões de alimentação iguais a 540 kmol/h e 340 kmol/h, respectivamente. A Figura 57 representa a influência que a vazão de

alimentação tem sobre a vazão de reciclo, fixando as condições apresentadas na Tabela 5.1. Desse modo, é observado que as diferenças entre o modelo ideal e o não ideal crescem proporcionalmente à vazão de entrada.

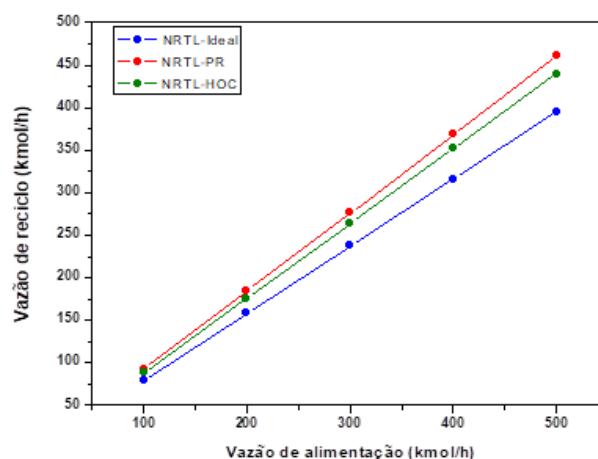


Figura 7. Título da figura. Comparação dos modelos no efeito da vazão de alimentação sobre a vazão de reciclo.

CONCLUSÃO

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

REFERÊNCIAS

CUI, Y. et al. Comparison of pressure-swing distillation and heterogeneous azeotropic distillation for recovering benzene and isopropanol from wastewater. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 122, p. 1–12, fev. 2019.

FULGUERAS, A. M.; KIM, D. S.; CHO, J. Modeling and Optimization Study of Pressure-Swing Distillation for the Separation Process of Acetone–Methanol Mixture with Vapor–Liquid Equilibrium Analysis. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 49, n. 2, p. 84–96, 2016.

GHOLAMI, A. et al. Enviro-economic investigation of Novel heat-integrated configurations for pressure swing distillation. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 204, p. 97–111, abr. 2024.

GHUGE, P. D.; MALI, N. A.; JOSHI, S. S. Comparative analysis of extractive and pressure swing distillation for

separation of THF-water separation. *Computers & Chemical Engineering*, v. 103, p. 188–200, ago. 2017.

HIAK, T.; KURIHARA, K.; KOJIMA, K. Vapor-Liquid Equilibria for Acetone + Chloroform + Methanol and Constituent Binary Systems at 101.3 kPa. [s.d.].

KADAM, R. S.; YADAV, G. D. Pressure Swing Distillation: Heat Integration and Economics. *Separation & Purification Reviews*, v. 53, n. 4, p. 421–447, out. 2024.

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

LUYBEN, W. L. Comparison of Extractive Distillation and Pressure-Swing Distillation for Acetone–Methanol Separation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, n. 8, p. 2696–2707, 1 abr. 2008.

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

MUÑOZ, R. et al. Separation of isobutyl alcohol and isobutyl acetate by extractive distillation and pressure-swing distillation: Simulation and optimization. *Separation and Purification Technology*, v. 50, n. 2, p. 175–183, 15 jun. 2006.

SHI, T. et al. The process control of the triple-column pressure-swing extractive distillation with partial heat integration. *Separation and Purification Technology*, v. 238, p. 116416, maio 2020.

WANG, Y. et al. Economic and entropy production evaluation of extractive distillation and solvent-assisted pressure-swing distillation by multi-objective optimization. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 63, p. 246–259, nov. 2023.