

Lancar

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Este exemplar
corresponde a re-
lação final da tese
defendida por V^{ia}
Vânia Regina Nicoletti
Tells e aprovada pela
comissão julgadora em
28.02.91.
Campinas, 08 de fevereiro
de 1991.

Vânia Regina Nicoletti Tells

Engenheira Química

Orientador

Prof. Dr. Antônio José de Almeida Meirelles m.t.

A. J. Meirelles

+ TELIS

EFEITO DO SOLVENTE NA EFICIÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA
DE MASSA NA DESTILAÇÃO EXTRATIVA
EM COLUNAS RECHEADAS

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de
Alimentos da Universidade Estadual de Campinas
para a obtenção do Título de Mestre em
Engenharia de Alimentos.

01/91

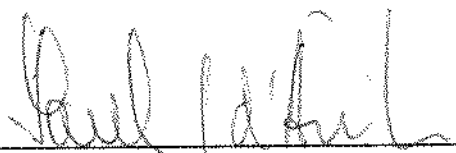
Campinas - SP - 1991

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

BANCA EXAMINADORA



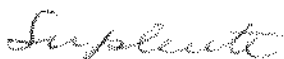
Prof. Dr. Antônio José de Almeida Meirelles
(Orientador)



Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila
(Membro)



Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto
(Membro)



Prof.ª Dr.ª Maria Angela de Almeida Meireles Petenate
(Membro)

Campinas, 08 de fevereiro

de 1991.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antônio José de Almeida Meirelles, pela orientação e estímulo durante a realização deste trabalho.

A Prof^a Dr^a Maria Angela de Almeida Meireles Petenate, pelo apoio no início do meu mestrado.

Ao técnico especializado Ariovaldo Astini, pelo valioso auxílio durante o desenvolvimento experimental deste trabalho.

Ao técnico especializado Vinilton César Pereira de Souza pela confecção dos desenhos apresentados na tese.

A UNICAMP, CNPq E CAPES pelo apoio financeiro.

A ABIA pela doação das cópias deste trabalho.

Aos professores e funcionários do DEA (FEA - UNICAMP), colegas da pós-graduação e a todos os que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

*A meus pais, Theodoro e Alzira,
pela oportunidade de chegar até
aqui.*

INDICE

RESUMO	viii
ABSTRAC	ix
NOMENCLATURA	x
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
I.1 - Destilação Extrativa	8
I.2 - Destilação em Colunas de Recheio	20
I.2.1 - Transferência de Massa em Colunas de Recheio	23
CAPÍTULO II - DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL	33
II.1- Descrição do Equipamento Utilizado	33
II.2 - Procedimento Experimental	37
II.3 - Material Utilizado	44
II.4 - Determinação da Composição das Amostras	45
CAPÍTULO III - RESULTADOS E TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS	47
III.1 - Resultados Experimentais	47
III.1.1 - Influência da Razão Solvente/Alimentação e da Taxa de Refluxo na Pureza do Destilado	49
III.1.2 - Perfis de Concentração e Temperatura Característicos da Destilação Extrativa	53
III.1.3 - Coeficientes de Transferência de Massa	60
III.2 - Correlações Empíricas para o Cálculo de Coeficientes de Transferência de Massa	72
III.2.1 - Área Interfacial Efetiva	72
III.2.2 - Coeficientes de Transferência de Massa para o Filme Gasoso	78

III.2.3 - Coeficientes de Transferência de Massa para o Filme Líquido	82
III.3 - Desenvolvimento de uma Equação para o Cálculo do Coeficiente de Transferência de Massa para o Filme Líquido	87
CAPÍTULO IV - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	109
IV.1 - Influência do Número de Reynolds das Fases Líquida e Vapor na Transferência de Massa	109
IV.2 - Influência da Concentração de Etileno Glicol na Transferência de Massa	113
IV.3 - Influência da Viscosidade, Difusividade e Tensão Superficial da Fase Líquida no Produto $k_L a_e$	116
CONCLUSÕES	122
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	127
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	129
APÊNDICE A - DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO PRODUTO DE FUNDO	135
APÊNDICE B - RESULTADOS E CONDIÇÕES DE CADA EXPERIMENTO	141
APÊNDICE C - DEFINIÇÃO DOS COEFICIENTES GLOBAIS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA	153
APÊNDICE D - PROGRAMA PARA O CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA	160
APÊNDICE E - CÁLCULO DAS LINHAS DE OPERAÇÃO DO EQUIPAMENTO	173
APÊNDICE F - DETERMINAÇÃO DA CURVA DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA	185
APÊNDICE G - ESTIMATIVA DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO SISTEMA	189
APÊNDICE H - COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA	

CALCULADOS PELAS CORRELAÇÕES DE BOLLES E FAIR (1982), SHERWOOD E HOLLOWAY (1940), NORMAN (1961) E ONDA ET AL. (1968)	206
APENDICE I - SIMULAÇÃO DE UMA OPERAÇÃO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA EM COLUNA DE PRATOS	210

RESUMO

O objetivo deste trabalho é estudar o efeito do solvente na eficiência de transferência de massa na destilação extrativa em colunas recheadas.

Os experimentos foram realizados em uma coluna de vidro com dimensões variando entre 4,0 - 4,5 cm de diâmetro interno e 0,9 - 1,5 m de altura, recheada com anéis de Raschig de vidro de 0,5 cm, utilizando o sistema etanol-água-etileno glicol.

Durante a realização dos experimentos foram variadas as velocidades superficiais do líquido e do vapor e a concentração de etileno glicol no leito recheado que, por sua vez, provocou a variação das propriedades físicas da fase líquida do sistema.

A partir dos resultados experimentais foram determinados os coeficientes de transferência de massa pelo método pseudobinário.

Os coeficientes de transferência de massa experimentais possibilitaram a obtenção de uma correlação empírica para o cálculo do produto do coeficiente de transferência do filme líquido pela área interfacial efetiva em função dos números de Reynolds, Schmidt, Weber e Froude.

Os resultados são discutidos em termos da influência das velocidades superficiais do líquido e do vapor, do efeito da concentração do agente extrativo e da influência da viscosidade, difusividade e tensão superficial da fase líquida na magnitude dos coeficientes de transferência de massa do sistema.

ABSTRACT

The purpose of this work is to study the influence of solvent on mass transfer efficiency of extractive distillation in packed columns.

The experiments were carried out in a glass column whose dimensions varied between 4,0 - 4,5 cm inside diameter and 0,9 - 1,5 m height, packed with 0,5 cm glass Raschig rings. The test system was the mixture ethanol-water-ethylene glycol.

During the experiments were varied the liquid and vapor superficial velocity and the ethylene glycol concentration in packed bed, what accounted for the change in the liquid phase physical properties.

Mass transfer coefficients were obtained from the experimental results by the pseudobinary method.

The experimental mass transfer coefficients made it possible to obtain an empirical correlation for the product of the liquid film mass transfer coefficient by the effective interfacial area as a function of the Reynolds, Schmidt, Weber and Froude numbers.

The results are discussed with respect to the influence of the liquid and vapor superficial velocity, the effect of extractive agent concentration and the influence of the liquid phase viscosity, diffusivity and superficial tension in the magnitude of mass transfer coefficients.

NOMENCLATURA

A	área da seção transversal do leito, m^2
a_t	área superficial específica do recheio seco, m^2/m^3
a_v	área específica molhada, m^2/m^3
a_e	área efetiva de transferência de massa, m^2/m^3
B	vazão molar de produto de fundo, kmol/h
Cp	calor específico, kcal/kmol.°C
D	vazão molar de destilado, kmol/h
$\mathcal{D}$	difusividade, m/h^2
d	diâmetro do leito recheado, m
dp	diâmetro nominal das partículas do recheio, m
F	vazão molar de alimentação da mistura etanol/água, kmol/h
f	fugacidade, atm
Fr	número de Froude, $(G^2 a_t / \rho g)$
G^E	energia de Gibbs em excesso, kcal
g^E	energia livre de Gibbs em excesso por mol de mistura, kcal/kmol
g	constante gravitacional, $1,27 \times 10^8 \text{ m}^2/h$
Δg	parâmetro da equação NRTL, kcal/kmol
G	parâmetro da equação NRTL, kcal/kmol
G	velocidade superficial molar, kmol/h.m ²
Gm	velocidade superficial mássica, kg/h.m ²
H_o	altura de uma unidade global de transferência de massa baseada nas concentrações da fase vapor, m

H_L	altura de uma unidade global de transferência de massa baseada nas concentrações da fase líquida, m
h	altura de uma unidade de transferência de massa de cada fase do sistema, m
ΔH_{vap1}	calor latente de vaporização da mistura com composição igual à da fase gasosa na altura da introdução do refluxo, kcal/kmol
ΔH_{vap2}	calor latente de vaporização da mistura com composição igual à da fase gasosa na altura da introdução do solvente, kcal/kmol
ΔH_{vap3}	calor latente de vaporização da mistura com composição igual à da fase gasosa na altura da introdução da mistura etanol/água, kcal/kmol
k	coeficiente de transferência de massa de cada fase do sistema, $\text{kmol}/\text{h.m}^2$
K_G	coeficiente global de transferência de massa baseado nas concentrações da fase gasosa, $\text{kmol}/\text{h.m}^2.\Delta y$
K_L	coeficiente global de transferência de massa baseado nas concentrações da fase líquida, $\text{kmol}/\text{h.m}^2.\Delta x$
L	vazão molar da fase líquida no interior da coluna, kmol/h
L_t	vazão molar de refluxo, kmol/h
L_{a1}	número de moles condensados pela introdução do refluxo por unidade de tempo, kmol/h
L_{a2}	número de moles condensados pela introdução do solvente por unidade de tempo, kmol/h

L_{a3}	número de moles condensados pela introdução da mistura etanol/água por unidade de tempo, kmol/h
M	massa molecular, kg/kmol
m_{eq}	inclinação média da curva de equilíbrio
N	número de unidades de transferência de massa
n	número de moles
N	taxa de transferência de massa por unidade de altura do leito, kmol/h.m
P	pressão, atm
P_{vp}	pressão de vapor, atm
R	razão de refluxo
R	constante dos gases ideais, $0,08205 \text{ m}^3 \cdot \text{atm}/\text{kmol} \cdot \text{K}$ ou $1,987 \text{ kcal}/\text{kmol} \cdot \text{K}$
Re	número de Reynolds, $(G/a_l \mu)$
S	vazão molar de alimentação de solvente, kmol/h
Sc	número de Schmidt, $(\mu/\rho D)$
T	temperatura, °C ou K
V	vazão molar da fase vapor no interior da coluna, kmol/h
x	fração molar na fase líquida
y	fração molar na fase vapor
We	número de Weber, $(G^2/\rho a_l)$
z	altura do leito recheado, m

Letras Gregas

α	volatilidade relativa
α	parâmetro da equação NRTL
γ	coeficiente de atividade
μ	viscosidade, kg/h.m
ν	viscosidade cinemática, m ² /h
ρ	densidade, kg/m ³
σ	tensão superficial, kg/h ²
τ	parâmetro da equação NRTL
ϕ	coeficiente de fugacidade

Subscritos

E	seção de esgotamento
B	produto de fundo
D	destilado
F	alimentação da mistura etanol/água
G	fase vapor
i	componente i
i	interface
j	componente j

k	componente k
L	fase líquida
R	seção de retificação
S	solvente
1	etanol
2	água
3	etileno glicol

Superescritos

G	fase gasosa
L	fase líquida
O	estado padrão
*	equilíbrio
'	base livre de solvente

CAPITULO I

INTRODUÇÃO

A destilação extrativa é uma operação adequada à separação de misturas cujos componentes apresentam volatilidade relativa muito próxima da unidade ou exibem um ponto azeotrópico.

Essa modalidade de destilação, assim como a destilação azeotrópica, fundamenta-se na adição de uma substância estranha aos componentes originais da mistura, cujo papel é modificar o equilíbrio de fases líquido/vapor, possibilitando a separação. Essa substância é conhecida como agente extrativo ou solvente.

O agente extrativo é, geralmente, um composto de baixa pressão de vapor, introduzido próximo ao topo da coluna, de onde escoar em direção ao fervedor. Durante essa trajetória, o solvente praticamente não passa para a fase vapor, sendo totalmente recuperado a partir do produto de fundo da coluna. Também com o produto de fundo é retirado o componente da mistura que apresenta maior afinidade química com o agente extrativo, enquanto que no topo da coluna, o outro componente é obtido com um alto grau de pureza.

A forma mais utilizada de destilação extrativa é aquela em que o componente mais volátil é obtido como destilado e o de menor volatilidade é arrastado pelo solvente para o fundo da coluna. Porém, existem casos em que a volatilidade relativa é revertida, de modo que o componente obtido no topo do equipamento é o que apresenta menor pressão de vapor.

Um requisito importante para que determinada substância possa ser empregada como agente extrativo é a sua facilidade de separação dos outros componentes, seja por destilação convencional, por extração líquido-líquido ou outra operação de separação relativamente simples.

As características físicas apresentadas pelos compostos químicos adequados ao papel de agente extrativo têm algumas implicações na operação do sistema. Em primeiro lugar, o solvente possui uma pressão de vapor muito baixa, quando comparada à dos outros componentes da mistura. Essa propriedade, aliada ao fato de que o agente extrativo está presente na coluna, na maioria dos casos, em altas proporções, faz com que as taxas de escoamento de líquido no interior da coluna tenham um aumento acentuado, sem um correspondente aumento nas taxas de escoamento do vapor. Em segundo lugar, a faixa de temperaturas de operação de uma coluna de destilação extrativa é significativamente inferior à temperatura de ebulição do solvente, fazendo com que a sua viscosidade se mantenha relativamente alta. Por fim, a presença do agente extrativo pode provocar alterações em outras propriedades físicas da fase líquida, tais como o coeficiente de difusão e a tensão superficial.

O resultado final da ação conjunta de todos esses fatores se manifesta na eficiência de transferência de massa dos processos de destilação extrativa. De fato, Gerster (1969) e Weiss e Arlt (1987) afirmam que as eficiências observadas em colunas de destilação extrativa são geralmente inferiores às aquelas observadas em operações de destilação convencional. Gerster justifica a menor

eficiência considerando que as altas taxas de escoamento do líquido diminuem o tempo de contato entre as fases em cada estágio da coluna. Weiss e Arlt atribuem a redução da eficiência à diminuição da área interfacial efetiva causada pela presença do agente extrativo. Essas observações, no entanto, referem-se somente a colunas de pratos, não havendo nenhuma indicação sobre o desempenho de colunas de recheio em operações de destilação extrativa.

Não é recomendável, no entanto, estender simplesmente as hipóteses formuladas a partir de experiências realizadas em colunas de pratos para colunas de recheio, já que a dinâmica de escoamento em cada equipamento é bastante diferenciada, sendo necessária a realização de um estudo experimental específico.

O uso de colunas recheadas no processo de destilação extrativa pode ser vantajoso, já que este tipo de equipamento é indicado quando se opera com taxas de escoamento de líquido elevadas e taxas de escoamento de vapor relativamente menores, ou vice-versa. Outros aspectos positivos da utilização de colunas de recheio em relação às colunas de pratos são a sua aplicabilidade a sistemas corrosivos e a facilidade do projeto e da construção de unidades de pequenas dimensões.

Existem referências quanto ao uso da destilação extrativa para a separação de diversos sistemas, como por exemplo, propileno/propano utilizando acrilonitrila como solvente (Hafslund, 1969). Weiss e Arlt (1987) utilizaram água e 1,2 propileno glicol como agente extrativo na separação de acetona/metanol. O metilciclohexano pode ser separado do tolueno

pelo uso do fenol como solvente (Gerster, 1969).

O estudo da transferência de massa na destilação extrativa em colunas de recheio pode contribuir para o estabelecimento das condições ótimas de operação, evidenciando a faixa de concentração em que o solvente tem maior influência sobre o equilíbrio de fases sem diminuir significativamente a eficiência da transferência de massa neste tipo de equipamento.

Além da importância deste estudo para a utilização da destilação extrativa de forma generalizada, existe uma aplicação particularmente importante para o Brasil. Nos últimos anos vem crescendo o interesse por parte de pesquisadores pelo emprego da destilação extrativa na separação da mistura azeotrópica etanol-água, com vistas à obtenção do álcool anidro para uso combustível.

Após a implantação do Proálcool em 1975, o Brasil tornou-se o maior consumidor mundial de álcool carburante (Relatório Técnico da Coopersucar, 1988). É certo que a ênfase atual desse programa está na utilização do álcool hidratado, porém, o álcool anidro como aditivo da gasolina também apresenta vantagens.

Desde a sua criação, no auge da crise do petróleo nos anos 70, o Proálcool vem gerando polêmica quanto à sua viabilidade econômica. O moderado progresso tecnológico incorporado às unidades produtoras nacionais não foi suficiente para tornar o álcool hidratado competitivo com os preços do petróleo praticados internacionalmente. Entretanto, sempre que ocorre alguma perturbação política envolvendo os países exportadores de

petróleo, vem à tona o aspecto estratégico do Programa Nacional do Alcool.

Entre críticas e elogios, é indiscutível a enorme quantidade de capital e o grande número de trabalhadores e empresários envolvidos direta ou indiretamente neste Programa, tornando-o praticamente irreversível, já que o desequilíbrio social e econômico desencadeado por sua extinção traria sérias consequências ao país.

Existem caminhos a serem seguidos que seguramente conduziriam a um melhor desempenho econômico do Proálcool. O aumento de produtividade, tanto agrícola quanto industrial e o aproveitamento de subprodutos do processo, como por exemplo, o uso do vinhoto para fertirrigação e o emprego do bagaço de cana para a geração de energia elétrica, associados à otimização do consumo energético das unidades produtoras de álcool são possibilidades de redução do custo final do álcool, tanto anidro quanto hidratado.

O estabelecimento de um maior equilíbrio entre a produção de álcool hidratado e anidro também poderia trazer benefícios para o Proálcool. Em primeiro lugar, a adição do álcool anidro à gasolina é de grande ajuda no controle da poluição ambiental, pois o etanol contribui para o aumento da octanagem deste combustível, substituindo com sucesso o chumbo tetraetila, cuja ação no meio ambiente é altamente danosa. Em segundo lugar, o grande número de carros movidos a álcool hidratado em circulação no país vem fazendo com que a Petrobrás fique com estoques excedentes de gasolina, que é obrigatoriamente gerada pelo refino do petróleo para a produção de óleo diesel.

Alguns dados sobre os custos do álcool hidratado e do álcool anidro reforçam as vantagens deste último. Segundo um Relatório Técnico da Coopersucar publicado em 1988, um barril de gasolina substituído pelo álcool anidro custa ao país o equivalente a US\$ 31. Já o mesmo barril substituído pelo álcool hidratado custa US\$ 37. Considerando o custo do refino do petróleo de acordo com os padrões internacionais, além do custo de transporte, o preço do barril de petróleo que tornaria o álcool competitivo em termos de custo estaria na faixa de US\$ 24 - em referência ao álcool anidro - a US\$ 29 - em referência ao álcool hidratado.

Esses dados referem-se ao álcool anidro obtido por destilação azeotrópica usando benzeno como agente de arraste, que é o método tradicionalmente utilizado nas destilarias nacionais. Nessa modalidade de destilação, o solvente ou agente de arraste deve formar um ponto azeotrópico com pelo menos um dos componentes da mistura original. No caso específico da desidratação do etanol, o benzeno é adicionado em uma primeira coluna de destilação, onde também é introduzida a mistura etanol-água, com composição próxima do ponto azeotrópico binário (96 % de etanol em volume). Forma-se, então, um ponto azeotrópico ternário heterogêneo que é retirado como produto de topo. O produto de fundo é o etanol absoluto. O azeótropo heterogêneo é separado num decantador, a partir do qual a fase orgânica (rica em benzeno) retorna à primeira coluna e a fase rica em água é enviada a uma segunda unidade de destilação. Nessa etapa a água é retirada como produto de fundo e o destilado (concentrado em etanol e benzeno) retorna à primeira coluna. A

destilação azeotrópica garante um produto com concentração de água muito baixa, mas por outro lado, o processo apresenta algumas desvantagens como, por exemplo, a complexidade do sistema, que exige no mínimo duas colunas e um decantador funcionando em perfeita sincronia. A destilação azeotrópica é muito sensível a pequenas perturbações nas condições de operação, sendo frequente a ocorrência de perdas de agente de arraste junto com o etanol anidro devido à má regulação do equipamento. Torna-se, então, necessária a reposição de benzeno na unidade, o que aumenta o custo de produção. Estas perdas podem ser evitadas, mas para isso é necessário um sistema de controle bastante elaborado. Existe ainda, a inconveniência da utilização do benzeno, um produto cancerígeno, como agente de arraste (Meirelles *et alii*, 1988).

A destilação extrativa, por sua vez, apresenta algumas vantagens sobre a destilação azeotrópica. A destilação extrativa se caracteriza pela flexibilidade e simplicidade de operação. As duas colunas necessárias ao processo são largamente independentes uma da outra, independência que é tanto maior quanto maior for o estoque de agente extrativo puro (Meirelles *et alii*, 1988). Além disso, devido à baixa pressão de vapor do solvente é bastante rara a contaminação do destilado pelo mesmo.

Finalmente, a comparação de diversos processos para a obtenção de etanol anidro sob o ponto de vista do consumo energético aponta a destilação extrativa como uma opção bastante viável. Black (1980), comparando diversas alternativas obteve um consumo de 13.071 kJ/(kg de etanol concentrado a 98% em peso) para a destilação a baixas pressões. O mesmo autor considera como

alternativa mais favorável, a destilação azeotrópica com n-pentano como agente de arraste, operação cujo gasto energético é de 10.048 kJ/(kg de etanol anidro). Barba et alii (1985) estudaram a destilação de etanol e água usando cloreto de cálcio como agente extrativo e obtiveram etanol hiperazeotrópico com concentração em torno de 99% em peso, consumindo 5.024 kJ/(kg de etanol). Deve-se considerar, no entanto, que a destilação extrativa com sais apresenta uma série de dificuldades operacionais, sendo a principal delas o fato de que os sais são corrosivos. Por outro lado, Meirelles et alii (1987) demonstraram que, em condições adequadas de operação, a destilação extrativa com etileno glicol consome 5.112 kJ/(kg de etanol concentrado a 99,8% em peso).

A comprovação da viabilidade da destilação extrativa para a desidratação do etanol é a existência de uma planta com capacidade de produção de 22,7 milhões de litros anuais de etanol anidro por meio deste processo, utilizando o etileno glicol como solvente, no estado de Illinois, EUA (Murtagh, 1986).

Tendo em vista o grande potencial de utilização da destilação extrativa é plenamente justificável a realização de um estudo sobre a transferência de massa, visando esclarecer o papel do agente extrativo neste fenômeno.

1.1) DESTILAÇÃO EXTRATIVA

Como foi mencionado anteriormente, a destilação extrativa é um método especial de destilação adequada à separação de misturas com volatilidade próxima de um (1) ou que apresentem

azeótropo. Esse processo faz uso de uma substância estranha à mistura original, denominada solvente ou agente extrativo, que ao ser introduzido na coluna de destilação altera o equilíbrio de fases líquido-vapor e possibilita a separação dos componentes iniciais.

Na destilação extrativa, o solvente é quase sempre um composto de alto ponto de ebulição, que tem maior afinidade por um dos componentes da mistura a ser separada. Devido à sua baixa volatilidade, o agente extrativo permanece quase que exclusivamente na fase líquida, escoando em direção ao fundo da coluna, onde aparece acompanhado pelo componente com o qual tem maior interação. Sendo assim, é importante que a introdução do solvente seja feita no ponto mais alto possível da coluna, de modo que o mesmo esteja presente na maioria dos estágios.

A Fig. (I.1) apresenta o esquema de uma instalação para destilação extrativa.

A primeira questão a ser abordada no projeto de uma unidade de destilação extrativa é a seleção do agente extrativo. Essa escolha é baseada, principalmente, no efeito causado no equilíbrio líquido-vapor do sistema em consideração.

Em uma coluna de destilação, se considerarmos que a eficiência dos processos de transferência de calor e massa é a máxima possível, então as composições do vapor e do líquido que deixam um estágio da coluna estão em equilíbrio termodinâmico, o qual pode ser representado da seguinte forma:

$$f_i^G = f_i^L \quad (I.1)$$

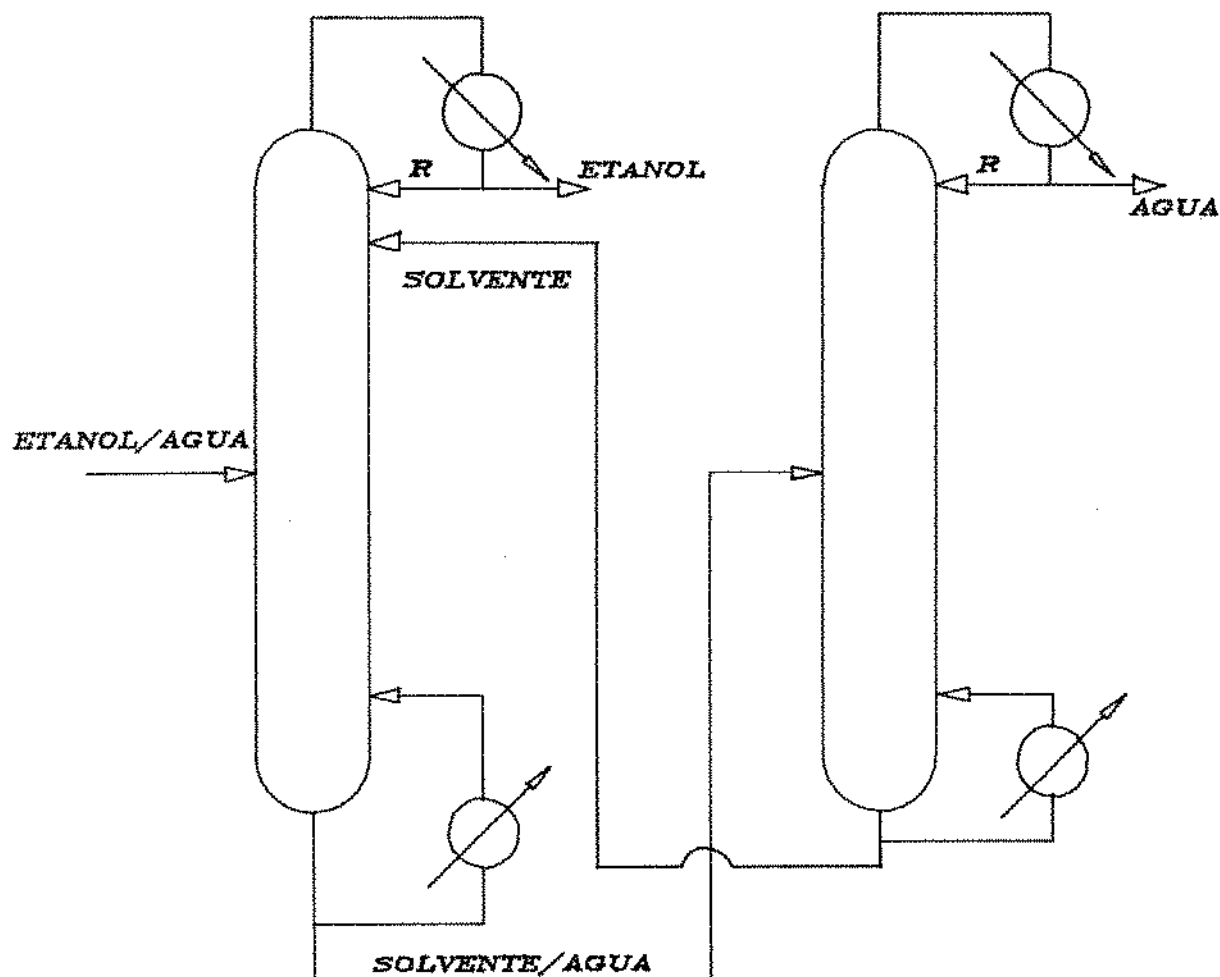


Fig. I.1 - Esquema de uma instalação para destilação extrativa

onde f_i^G e f_i^L são as fugacidades do componente i nas fases vapor e líquida, respectivamente, calculadas nas composições das respectivas fases e na pressão e temperatura do sistema.

As seguintes equações relacionam as fugacidades com as frações molares de cada componente em cada fase:

$$\phi_i = \frac{f_i^a}{y_i P} \quad (I.2)$$

$$\gamma_i = \frac{f_i^L}{x_i f_i^o} \quad (I.3)$$

O coeficiente de fugacidade, ϕ_i , é, por definição, normalizado de forma que à medida que $P \rightarrow 0$, $\phi \rightarrow 1$ para todo i . Na destilação extrativa, onde o efeito do solvente ocorre na fase líquida e a pressão de operação é atmosférica, pode-se considerar, com alguma segurança, que a fase vapor apresenta comportamento ideal e, portanto, que ϕ tem valor unitário.

A fugacidade padrão, f_i^o , é a fugacidade do componente i na temperatura do sistema e a pressão e composição arbitrariamente escolhidas. Habitualmente, escolhe-se como padrão, a fugacidade do líquido i puro na pressão e temperatura do sistema, que, a pressões suficientemente baixas e temperaturas bem abaixo da crítica, pode ser igualada à pressão de vapor do componente i calculada na temperatura do sistema. Em muitos casos essa fugacidade padrão refere-se a um estado hipotético, já que o componente i pode não existir como um líquido puro na pressão e temperatura do sistema.

Substituindo as eqs. (I.2) e (I.3) na eq. (I.1) e considerando as hipóteses simplificadoras mencionadas no parágrafo anterior obtemos:

$$y_i P = \gamma_i x_i P_{vpi} \quad (I.4)$$

Assim, no caso particular da destilação extrativa, em que a fase líquida é altamente não ideal, a equação que determina a distribuição dos componentes entre as fases líquida e vapor no equilíbrio é a eq. (I.4).

Em destilação, um conceito largamente utilizado é a *Volatilidade Relativa*, que é uma medida da "facilidade" de separação de dois componentes. A volatilidade relativa é definida por:

$$\alpha_{ij} = \left(\frac{y_i}{x_i} \right) / \left(\frac{y_j}{x_j} \right) = \frac{\gamma_i P_{vpi}}{\gamma_j P_{vpj}} \quad (I.5)$$

A volatilidade relativa de duas substâncias pode ser modificada através da alteração da pressão de trabalho na coluna de destilação, como por exemplo, na destilação a vácuo. Nesse caso, a pressão de vapor de cada componente é afetada de maneira diferente, fazendo com que a relação entre elas seja modificada. Alternativamente à destilação em pressões diferentes da atmosférica, a volatilidade relativa de uma mistura pode ser alterada por meio dos coeficientes de atividade que, por sua vez, são muito sensíveis a mudanças na composição da fase líquida e são altamente influenciáveis pela presença de um terceiro componente no sistema.

Portanto, no momento da seleção de solventes adequados a um processo de destilação extrativa, o que deve ser analisado em

primeiro lugar é de que forma são influenciados os coeficientes de atividade dos componentes (Null e Palmer, 1969).

Para o cálculo dos coeficientes de atividade em uma mistura, emprega-se o conceito de Energia de Gibbs em Excesso G^E , relacionando-os através da seguinte equação:

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j(i)}} \quad (1.6)$$

onde $n_{j(i)}$ indica que todos os números de moles (exceto n_i) são mantidos constantes durante a diferenciação.

Para que seja possível resolver a eq. (1.6) é necessária a adoção de um modelo termodinamicamente adequado para G^E , em função da composição da fase líquida.

Várias expressões relacionando g^E (G^E por mol de mistura) foram propostas, sendo que as mais utilizadas são a de Wilson, a NRTL e a UNIQUAC. Essas equações apresentam parâmetros ajustáveis, cuja determinação é baseada em dados de equilíbrio experimentais. Essas constantes ajustáveis podem ser determinadas com base, apenas, em dados de cada binário constituinte da mistura e empregadas com boa exatidão para predizer o equilíbrio de fases em sistemas multicomponentes.

No presente trabalho, a equação escolhida para o cálculo do equilíbrio de fases foi a NRTL, apresentada a seguir para um sistema de N componentes.

- Energia Livre de Gibbs Molar em Excesso

$$\frac{G^E}{RT} = - \sum_i^N x_i \frac{\sum_j^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^N G_{ki} x_k} \quad (I.7)$$

- Coeficiente de atividade para o componente i

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^N G_{ki} x_k} + \sum_j^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^N G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_k^N x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k^N G_{kj} x_k} \right] \quad (I.8)$$

onde

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad \tau_{ji} = \frac{\Delta g_{ji}}{RT} \quad (I.9)$$

$$\ln G_{ij} = - \alpha_{ij} \tau_{ij} \quad \ln G_{ji} = - \alpha_{ji} \tau_{ji} \quad (I.10)$$

Os parâmetros ajustáveis da equação NRTL são Δg_{ij} , Δg_{ji} e $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$.

Qualitativamente, um solvente efetivo para a destilação extrativa é aquele que tem interações moleculares preferenciais com um dos componentes do sistema, reduzindo a sua volatilidade. Na maioria das vezes, a redução da volatilidade ocorre na direção natural, isto é, o solvente tem maior interação com o componente menos volátil da mistura original. Porém, esta não é a regra única para o comportamento do solvente. Muitas separações são efetuadas

com o componente mais leve sendo atraído pelo solvente e removido como produto de fundo (Holland, 1981).

Na tentativa de estabelecer regras úteis à busca de solventes adequados tanto para a destilação extrativa, quanto para a destilação azeotrópica, Berg (1969) classificou vários líquidos de acordo com seu comportamento em solução. A formação de pontes de hidrogênio parece ser um dos fatores importantes para o sucesso de determinadas substâncias como solventes para destilação extrativa.

Para a separação de etanol e água, os glicóis são as substâncias mais indicadas como agentes extrativos. Lee e Pahl (1985) realizaram um trabalho experimental com o objetivo de analisar o desempenho de vários compostos na desidratação de etanol. Onze diferentes substâncias foram testadas. Os autores concluíram que os glicóis são mais seletivos que outras substâncias orgânicas, com a glicerina apresentando maior seletividade e o etileno glicol aparecendo como o segundo agente mais efetivo.

Mesmo sendo a glicerina a substância de maior influência no equilíbrio de fases, o etileno glicol foi selecionado como agente extrativo mais adequado ao presente trabalho. Esta escolha foi baseada, em primeiro lugar, na temperatura normal de ebulição dos dois compostos. Enquanto o etileno glicol ferve a 198°C , a glicerina tem ponto de ebulição de 290°C . As desvantagens da utilização de uma substância com temperatura de ebulição tão elevada se fazem sentir tanto na coluna de recuperação do solvente quanto na coluna principal, as quais deverão operar em

temperaturas significativamente maiores, exigindo vapor de aquecimento em pressões mais altas. Em segundo lugar, a viscosidade da glicerina é muito maior - por exemplo, a 100 °C, a viscosidade do etileno glicol é de, aproximadamente, 2 centipoise e a da glicerina à mesma temperatura é de 13 centipoise (Perry e Chilton, 1980). Esta propriedade física está diretamente relacionada com a eficiência da transferência de massa em uma coluna de recheio, como será detalhado em capítulos posteriores deste trabalho.

Além dos fatores citados, o etileno glicol tem a vantagem de já ter sido utilizado com sucesso em trabalhos anteriores (Lee e Pahl, 1985; Meirelles *et alii*, 1987).

Shealy *et alii* (1987) estudaram o equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol/água/dimetilformamida, com o objetivo de verificar a possibilidade desta ser utilizada em substituição ao etileno glicol. Embora apresente a vantagem de uma temperatura normal de ebulição mais baixa do que a do etileno glicol, a dimetilformamida tem tendência a sofrer hidrólise, o que impediria a sua utilização como solvente na destilação extrativa. Além disso, esta só é efetiva quando a concentração de etanol na mistura a ser separada já é elevada, passando a provocar a diminuição da volatilidade relativa em soluções ricas em água.

A Fig. (I.2) mostra a influência do agente extrativo sobre a curva de equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol/água.

Além da eficiência na separação desejada, um outro ponto importante a ser observado na escolha de um agente extrativo é a facilidade com que este é recuperado a partir do produto de fundo

da coluna de destilação extrativa. Na maioria dos casos essa etapa não apresenta problemas, sendo facilmente efetuada por destilação simples devido à baixa pressão de vapor do agente extrativo. Quando isso não é possível, pode-se usar processos de extração líquido-líquido e, nos casos em que as substâncias são miscíveis apenas parcialmente, uma alternativa pode ser o resfriamento abaixo do limite de solubilidade, de modo que ocorra a formação de duas fases (Van Winkle, 1967).

Após a seleção do solvente, o próximo passo no projeto da destilação extrativa é a determinação das condições nas quais as unidades (coluna principal e coluna para recuperação do solvente) serão operadas. Nesse item devem ser definidas variáveis comuns à destilação convencional, como pressão, número de estágios, posição das alimentações, taxa de refluxo e, particularmente, a razão solvente/alimentação. Em relação a esse ponto, a regra geral é que quanto maior a proporção do solvente, maior será o efeito sobre o equilíbrio de fases, com exceção dos casos onde o aumento de temperatura (temperatura do ponto de bolha) provocado pela presença do solvente aja em sentido contrário (Van Winkle, 1967).

Em grande parte dos casos, os perfis de concentração e temperatura numa coluna de destilação extrativa possuem um aspecto bem característico, diferente daqueles encontrados na destilação convencional. Na seção de retificação (entre a introdução do solvente e a da alimentação) a fração molar do solvente assume um valor quase constante, mais alto que na seção de esgotamento, onde a introdução da alimentação provoca a diluição do mesmo. Essa distribuição peculiar do solvente acaba por influenciar a

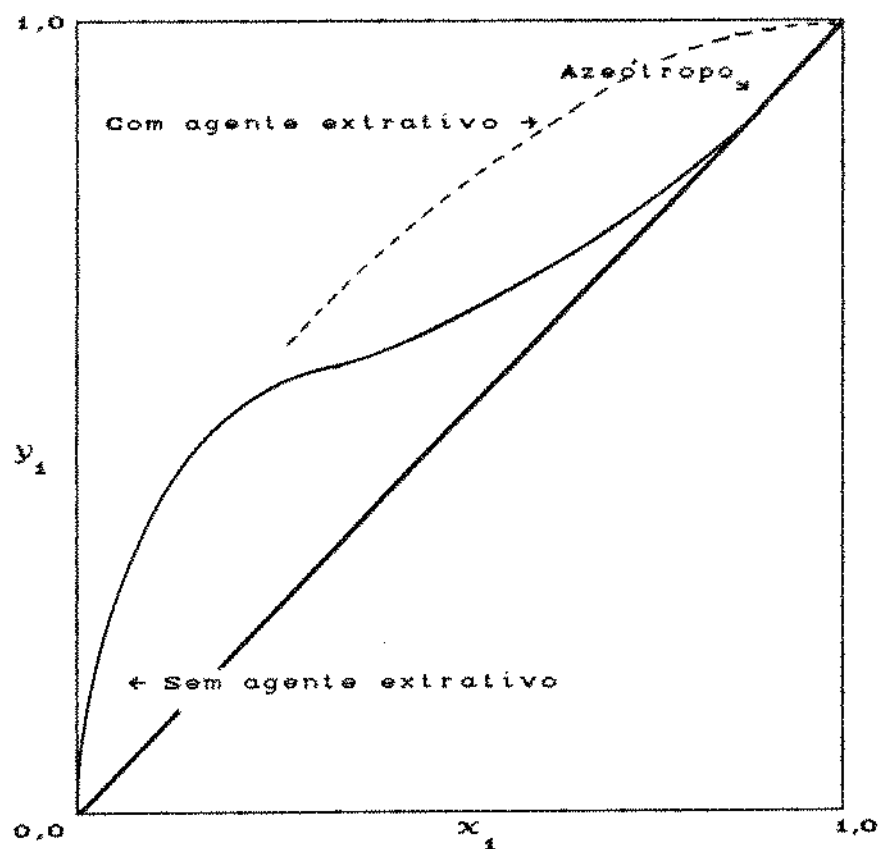


Fig. 1.2 - Influência do agente extrativo sobre a curva de equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água.

temperatura, criando uma região de máximo entre as duas alimentações.

As propriedades típicas das substâncias adequadas ao uso como agentes extrativos podem trazer problemas à aplicação prática da destilação extrativa. Em primeiro lugar, o fervedor atinge, em consequência da grande quantidade de solvente, altas temperaturas, o que pode exigir vapor de aquecimento a pressões relativamente mais elevadas. Um outro aspecto a ser observado é a influência do agente extrativo na transferência de massa ao longo da coluna.

Gerster (1969) indica, em linhas gerais, os efeitos esperados. A baixa volatilidade do solvente aumenta, de forma acentuada, a vazão de líquido na coluna, sem um correspondente aumento na vazão de vapor. Por isto é necessário, segundo ele, maior cuidado no projeto dos contactores líquido-vapor, de forma a assegurar uma operação estável e eficiente. Outra consequência das altas taxas de escoamento do líquido é a redução do tempo de contato entre as fases em cada estágio da coluna, prejudicando a eficiência do processo. Além disso, frequentemente, o agente extrativo é, comparativamente, mais viscoso que os outros componentes do sistema, por encontrar-se bem abaixo de sua temperatura normal de ebulição. A alta viscosidade pode afetar significativamente a eficiência da transferência de massa, principalmente em uma coluna de recheio.

Mais recentemente, Weiss e Arlt (1987), observando que várias medidas efetuadas em colunas de destilação extrativa industriais revelaram eficiências menores que 50% - inferiores àquelas obtidas em destilação comum -, realizaram um trabalho experimental com o objetivo de avaliar o efeito dos fatores pelos quais a destilação extrativa difere essencialmente da destilação convencional na eficiência de transferência de massa do processo. Esses autores estudaram o sistema acetona-metanol utilizando água e 1-2 propileno glicol como solventes, afim de obter condições de viscosidade variadas. Quando o 1-2 propileno-glicol foi utilizado, observaram que a eficiência diminuiu com o aumento da concentração do solvente. Concluíram que o efeito do agente extrativo na eficiência da transferência de massa pode ser explicado da

seguinte maneira:

- ao contrário da água, o 1-2 propileno glicol não se transfere entre as fases, permanecendo apenas no líquido. Dessa forma, pode ser considerado como um componente marginal à transferência de massa. Além disso, dependendo de sua concentração no líquido, ocupa uma determinada parte da área interfacial. A transferência de massa na destilação depende dos processos de evaporação/condensação, o que só ocorre em pontos não ocupados pelo solvente que, nas condições de operação da coluna, não evapora. Portanto, a fração de área interfacial ocupada pelo solvente está bloqueada à transferência de massa.
- A área interfacial decresce com o aumento da viscosidade do líquido.

Estes resultados foram obtidos em colunas de pratos. A questão que se coloca agora é, de que forma a presença de um componente com propriedades físicas características de um agente extrativo, afeta a transferência de massa em uma coluna de recheio. Mais ainda, como o fato das vazões de líquido na destilação extrativa serem significativamente maiores que as vazões de gás pode influenciar na magnitude dos coeficientes de transferência de massa. Contribuir para o esclarecimento de tais questões é um dos objetivos do presente trabalho.

1.2) DESTILAÇÃO EM COLUNAS DE RECHEIO

As colunas de recheio são largamente utilizadas como contactores gás-líquido para transferência de massa nas operações

de destilação, absorção e dessorção. Por vários anos, seu uso foi confinado a aplicações muito corrosivas - onde recheios cerâmicos eram vantajosos - ou a colunas de pequeno diâmetro - onde era inconveniente a instalação de pratos. Ultimamente, porém, o uso das colunas de recheio tem se estendido a todos os tipos de operações de contato líquido-vapor em grande escala, graças às suas vantagens econômicas e de operação, como por exemplo, baixas quedas de pressão. Na verdade, as colunas recheadas devem ser consideradas como uma alternativa importante para qualquer aplicação em destilação, absorção e dessorção (Bolles e Fair, 1982).

Em linhas gerais, as condições mais adequadas ao uso de colunas de recheio em destilação são as seguintes:

- fluxo de líquido elevado em comparação ao fluxo de vapor, ou vice-versa;
- sistema gás-líquido composto de substâncias corrosivas;
- a mistura a ser separada não pode sofrer contaminação de metais;
- alimentos e produtos farmacêuticos;
- o pequeno tamanho necessário torna difícil o projeto e a construção de uma coluna de pratos (Van Winkle, 1967).

Como todos os outros equipamentos de contato entre fases, as colunas recheadas apresentam limitações em sua capacidade de escoamento de líquido e vapor. Na destilação convencional, a razão entre os fluxos das duas fases é fixada pela taxa de refluxo, a qual afeta diretamente a pureza do destilado. As linhas de operação situam-se entre a taxa de refluxo mínima e o refluxo total. Na seção de retificação a razão L/V é menor que um (1),

enquanto que na seção de esgotamento, devido à introdução da alimentação, L/V passa a ser maior que a unidade.

Em adição aos limites de operação impostos pela separação dos componentes desejados, em termos de quantidades de líquido e vapor interrelacionadas, existem outros limites de capacidade. No limite superior das taxas de escoamento de líquido e vapor encontra-se a condição de inundação. Nessa situação, o líquido é forçado a percorrer o caminho contrário - em direção ao topo da coluna - e preenche todos os espaços vazios entre os elementos do recheio. No limite de operação inferior em termos de L e V , o fluxo é insuficiente para cobrir o recheio com líquido, o que faz com que parcelas das duas fases escoem sem entrar em contato (by-pass), prejudicando de modo acentuado a transferência de massa.

Existem, ainda, limites adicionais impostos pela baixa eficiência de contato - quando os fluxos de líquido e vapor são reduzidos - e pela queda de pressão excessiva - em altas taxas de escoamento, os quais devem ser respeitados para que se trabalhe na faixa de operação da coluna em que sua eficiência seja a máxima possível.

É importante salientar que na destilação extrativa é bastante frequente a operação de toda a coluna com a razão L/V característica de uma seção de esgotamento, isto é, com L sendo maior que V devido à presença do solvente na fase líquida.

Um ponto muito importante no projeto de colunas de recheio é a distribuição do líquido. A distribuição inicial uniforme do líquido no topo do recheio é essencial para a operação

eficiente da coluna. Com este objetivo deve-se empregar um distribuidor no topo do leito e, se necessário, alguns redistribuidores instalados ao longo do mesmo.

1.2.1) Transferência de Massa em Colunas de Recheio

A transferência de massa na destilação em colunas de recheio acontece ao longo de todo o leito, através da interface líquido-vapor. As fases escoam em contra-corrente, com o líquido distribuindo-se sobre o recheio como um filme, em direção ao fundo, e o vapor percorrendo os espaços vazios, num movimento ascendente. As composições do líquido e do vapor alteram-se diferencialmente à medida que estes passam pela coluna.

A área efetiva para a transferência de massa apresenta acentuada dependência da taxa de escoamento do líquido, já que maiores velocidades provocam uma melhor molhabilidade do recheio, ondulamento da superfície do filme líquido e uma renovação mais eficiente das porções estagnadas de fluido.

Shulman *et alii* (1955) concluíram, a partir de dados experimentais, que a área interfacial efetiva é função apenas das propriedades da fase líquida e da natureza da superfície do recheio. Trabalhos mais recentes, como o de Bravo e Fair (1982), acrescentam que efeitos adicionais devidos à energia cinética da fase vapor devem ser considerados pela sua influência na ondulação da superfície do filme líquido, na dispersão de gotas de líquido e na formação de bolhas de gás em depósitos de líquido, fenômenos responsáveis pelo aumento da área interfacial.

A determinação da área interfacial efetiva para a transferência de massa em colunas recheadas aleatoriamente é bastante difícil e, por isso, muitos pesquisadores determinam o produto do coeficiente de transferência de massa pela área interfacial (ka) ou coeficiente volumétrico ao invés de determiná-la separadamente. Entretanto, vários autores vêm desenvolvendo correlações específicas para a área interfacial, baseadas em hipóteses aceitáveis. Shulman *et alii* (1955) correlacionaram dados obtidos com anéis de Raschig e selas de Berl e observaram que a área efetiva aumenta com o acréscimo das taxas de líquido, sendo pouco dependente das taxas de vapor. Neste mesmo trabalho, a comparação da área molhada com a área efetiva revelou algumas diferenças importantes. A área molhada cresce com a diminuição do tamanho do recheio, enquanto que o efeito na área efetiva é o oposto, o que pode ser explicado pela grande quantidade de líquido estagnado presente nos recheios menores. Os autores apresentam gráficos que permitem estimativas da área interfacial efetiva para anéis de Raschig (0,5 - 2,0 polegadas) e selas de Berl (0,5 a 1,5 polegadas) em função das velocidades superficiais do gás e do líquido, para operações de absorção e dessorção.

Yoshida e Koyanagi (1962) admitem que a área efetiva em uma coluna de destilação é diferente daquela em uma coluna de absorção ou vaporização irrigada por água ou soluções aquosas, devido à diferença na tensão superficial entre a água e líquidos orgânicos. Observaram que a área efetiva determinada experimentalmente era significativamente maior na destilação que

na absorção, o que foi atribuído à menor tensão superficial dos líquidos orgânicos usualmente encontrados na destilação. Ainda com respeito à tensão superficial, Bravo e Fair (1982) consideram que sistemas com menores tensões superficiais deveriam provocar melhor molhabilidade e menores gotas de líquido, aumentando, assim, a área interfacial. Por outro lado, tensões menores fariam com que o líquido se separasse mais facilmente da superfície do recheio em presença de altas taxas de vapor, reduzindo a área efetiva de transferência. Esses autores desenvolveram uma correlação para a área efetiva aplicável a colunas de destilação empacotadas em escala comercial.

A influência da viscosidade da fase líquida na área efetiva durante a absorção de dióxido de carbono em solução aquosa, usando o sistema carbonato-bicarbonato-arseniato como absorvente foi estudada por Rizzuti *et alii* (1981). Os autores usaram diferentes quantidades de açúcar adicionadas ao sistema afim de obter viscosidades variadas sem influenciar a cinética de absorção. O recheio utilizado constituiu-se de anéis de Raschig de vidro (1,0 x 1,1 cm). Os dados experimentais obtidos foram correlacionados por uma única equação, cujas variáveis são a viscosidade e a velocidade superficial do líquido.

Hughmark (1986) mostra a relação entre a área interfacial de dois sistemas (destilação de iso-octano/tolueno e absorção de CO_2 por NaOH aquoso) e a velocidade superficial do líquido em anéis de Pall (5,08 cm). Os dados têm a mesma tendência observada pelos autores citados anteriormente, isto é, a área interfacial aumenta rapidamente com o aumento da taxa de líquido até certo

ponto, tornando-se relativamente constante a taxas de líquido mais altas.

Na destilação extrativa, todos os fatores considerados de grande influência na formação da área de transferência de massa, aparecem ao mesmo tempo. As taxas de escoamento de líquido são frequentemente mais altas que as taxas de vapor devido à presença do agente extrativo. Além disso, o solvente modifica, acentuadamente, as propriedades físicas da fase líquida, tais como viscosidade, tensão superficial e densidade. Tornam-se, então, imprescindíveis esclarecimentos acerca da real influência de tais fatores na eficiência de operação de uma coluna de recheio, de modo que a viabilidade da aplicação desse tipo de equipamento à destilação extrativa possa ser avaliada.

Dados de eficiência de colunas recheadas são, usualmente, expressos em termos de parâmetros resultantes da aplicação da teoria da transferência de massa através da interface de dois filmes adjacentes. Considera-se, nesse caso, que tanto a fase líquida como a fase gasosa, apresentam concentrações homogêneas, exceto em uma fina película, próxima à interface. Através dessas películas (líquida e gasosa), a transferência de massa ocorre por difusão. Duas hipóteses são aceitas como verdadeiras:

- a) os processos controladores da taxa de transferência são a difusão desde o seio de uma fase, através da película, até a interface e a subsequente difusão da interface para o seio da outra fase, novamente através de uma película. Admite-se que as duas fases estejam em equilíbrio na interface.
- b) As equações que expressam essa taxa de transferência de massa

têm a mesma forma daquelas apropriadas à difusão através de uma camada finita de fluido, se a razão entre a difusividade média e a espessura da camada é substituída por um coeficiente determinado pelas variáveis de operação e propriedades físicas das fases em contato (Deed et alii, 1947).

Dessa forma, as taxas de transferência de massa podem ser expressas da seguinte maneira:

$$N_1 = k_g a_e A(y_1 - y_{1i}) = k_L a_e A(x_{1i} - x_1) = K_g a_e A(y_1 - y_1^*) = K_L a_e A(x_1^* - x_1) \quad (I.11)$$

onde

N_1 = Taxa de material transferido, kmol/h.m.

a_e = Área efetiva de transferência de massa, m²/m³.

A = Área da seção reta do leito recheado, m².

k_g = Coeficiente de transferência de massa do filme gasoso, kmol/h.m².Δy.

k_L = Coeficiente de transferência de massa do filme líquido, kmol/h.m².Δx.

K_g = Coeficiente global de transferência de massa baseado nas concentrações da fase vapor, kmol/h.m².Δy.

K_L = Coeficiente global de transferência de massa baseado nas concentrações da fase líquida, kmol/h.m².Δx.

x_1, y_1 = Frações molares do componente 1 nas fases líquida e gasosa, respectivamente.

x_{1i}, y_{1i} = Frações molares do componente 1 nas fases líquida e gasosa na interface, respectivamente.

x_1^*, y_1^* = Frações molares do componente 1 nas fases líquida e gasosa que estariam em equilíbrio com as fases gasosa e líquida, respectivamente.

A ausência de estágios discretos de contato entre as fases, determina que as colunas de recheio sejam tratadas de forma a considerar a natureza diferencial da transferência de massa. O conceito mais adequado, neste caso, é o de unidades de transferência de massa, definido pela equação abaixo:

$$N_G = \int_{y_1(z=0)}^{y_1(z=z)} \frac{dy_1}{(y_1^* - y_1)} \quad (1.12)$$

e

$$N_L = \int_{x_1(z=0)}^{x_1(z=z)} \frac{dx_1}{(x_1 - x_1^*)} \quad (1.13)$$

onde

N_G = Número de unidades de transferência de massa baseado nas concentrações da fase vapor, adimensional.

N_L = Número de unidades de transferência de massa baseado nas concentrações da fase líquida, adimensional.

z = Altura do leito recheado, m.

Dividindo-se a altura total do leito recheado pelo número de unidades de transferência de massa obtém-se a altura de uma unidade de transferência:

$$H_G = \frac{Z}{N_G} \quad (I.14)$$

e

$$H_L = \frac{Z}{N_L} \quad (I.15)$$

onde

H_G = Altura de uma unidade de transferência de massa baseada nas concentrações da fase gasosa, m.

H_L = Altura de uma unidade de transferência de massa baseada nas concentrações da fase líquida, m.

Por sua vez, os coeficientes de transferência de massa relacionam-se com a altura de uma unidade de transferência da seguinte forma:

$$K_G a_G = \frac{(V/A)}{H_G} \quad (I.16)$$

$$K_L a_L = \frac{(L/A)}{H_L} \quad (I.17)$$

onde

V = Vazão molar de vapor no leito recheado, kmol/h.

L = Vazão molar de líquido no leito recheado, kmol/h.

A dificuldade do cálculo dos coeficientes de

transferência de massa reside no fato de que estes dependem da natureza da operação, das propriedades das fases em contato e das características do recheio.

A determinação dos coeficientes de transferência de massa é feita, usualmente, através de correlações empíricas ou por experimentação. Frequentemente, as correlações fornecem, como resultado, o produto do coeficiente de transferência de massa pela área específica de transferência, pois, como já foi dito, a determinação da mesma envolve um grau elevado de dificuldade. A maioria das correlações existentes fornece coeficientes de transferência de massa para cada um dos filmes (líquido e gasoso), que podem ser transformados em coeficientes globais aplicando-se a hipótese da aditividade das resistências (o inverso dos coeficientes de transferência de massa). Tal hipótese considera que a resistência à transferência de massa se concentra nos filmes líquido e gasoso, enquanto que a resistência na interface é desprezível. Em alguns casos, pode-se comprovar que a transferência em uma das fases é a etapa controladora da taxa de transferência de massa e que, portanto, a resistência da outra fase é insignificante para o processo. No entanto, quando se trata de destilação, vários autores afirmam que as resistências de ambas as fases são importantes, devendo ser consideradas (Onda et alii, 1968; Bolles e Fair, 1982).

Os fatores que afetam os coeficientes de transferência de massa em cada uma das fases são a taxa de escoamento, a densidade, a viscosidade e a difusividade (Yoshida et alii, 1954).

A influência da viscosidade na resistência à

transferência de massa no filme líquido foi estudada por Mangers e Ponter (1980). Estes autores apresentam uma tabela onde é possível verificar a grande discordância existente entre as correlações publicadas para o cálculo de coeficientes de filme líquido no que se refere à influência de propriedades como a velocidade superficial do líquido, densidade e viscosidade. Apenas em relação à difusividade verifica-se que a dependência é praticamente a mesma na maioria das equações, isto é, grande parte das correlações mencionadas no trabalho de Mangers e Ponter apresentam o coeficiente k_L como função de $D^{0,5}$. Baseados nesta constatação e a partir de dados experimentais, os autores indicam que a viscosidade pode afetar a transferência de massa de duas maneiras distintas:

- o aumento da viscosidade provoca a diminuição da mistura do líquido, aumentando a resistência à transferência de massa;
- o sistema estudado - glicerol/água em anéis de vidro - apresenta um aumento na molhabilidade para altas proporções de glicerol, melhorando a transferência de massa.

Bolles e Fair (1982), depois de organizar um extenso banco de dados acerca da eficiência de colunas recheadas, obtidos por diversos autores, desenvolveram um modelo para o cálculo das alturas de unidades de transferência de massa. No mesmo trabalho, os autores resumem os fatores a serem observados no projeto de colunas de destilação empacotadas.

Uma revisão das correlações publicadas entre 1940 e 1983 para estimativas de coeficientes de transferência de massa para filmes líquidos em colunas empacotadas foi publicada por Au-Yeung

e Ponter (1983). Os autores fazem uma série de recomendações a respeito do uso de cada equação, considerando o tipo de operação, tamanho do equipamento e sistema a que se destina. Observam que embora o uso de líquidos orgânicos, tanto em operações de absorção, quanto em destilação seja muito comum, o efeito da tensão superficial na transferência de massa em colunas de recheio ainda não foi explicitado, nem tampouco estudado intensamente. O mesmo acontece com a viscosidade, já que pouquíssimos trabalhos publicados procuram esclarecer o seu efeito.

CAPÍTULO II

DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

II.1) DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO UTILIZADO

A coluna de destilação utilizada para a realização dos experimentos foi construída em vidro pyrex (Fig. II.1). Ela foi confeccionada em blocos, os quais são conectados por juntas esmerilhadas, de forma que a altura das seções de esgotamento e retificação pode ser alterada de acordo com a necessidade. Foram construídos, inicialmente, três blocos de 45 cm e um bloco de 15 cm de altura, além de três partes apropriadas para a introdução das alimentações e do refluxo. O diâmetro interno da coluna é de 40 mm. Também faz parte do conjunto, uma peça no topo da coluna, com saída para o condensador e local adequado para a colocação de um termômetro. Como recheio foram utilizados anéis de Raschig de vidro, com diâmetro externo de 5 mm e comprimento de 8 mm.

Na extremidade superior das partes da coluna situadas abaixo de cada alimentação foram colocados os distribuidores de líquido, que consistem de um disco de aço inoxidável perfurado, com área livre de 28,7%. Como suportes do recheio foram empregados discos semelhantes, porém com área livre igual a 34,5%. O diâmetro dessas peças é ligeiramente menor que o diâmetro interno da coluna, fazendo com que fiquem apoiados nas saliências de vidro existentes nos locais adequados da coluna. Nesses mesmos pontos foram deixadas saídas apropriadas para a introdução de termopares

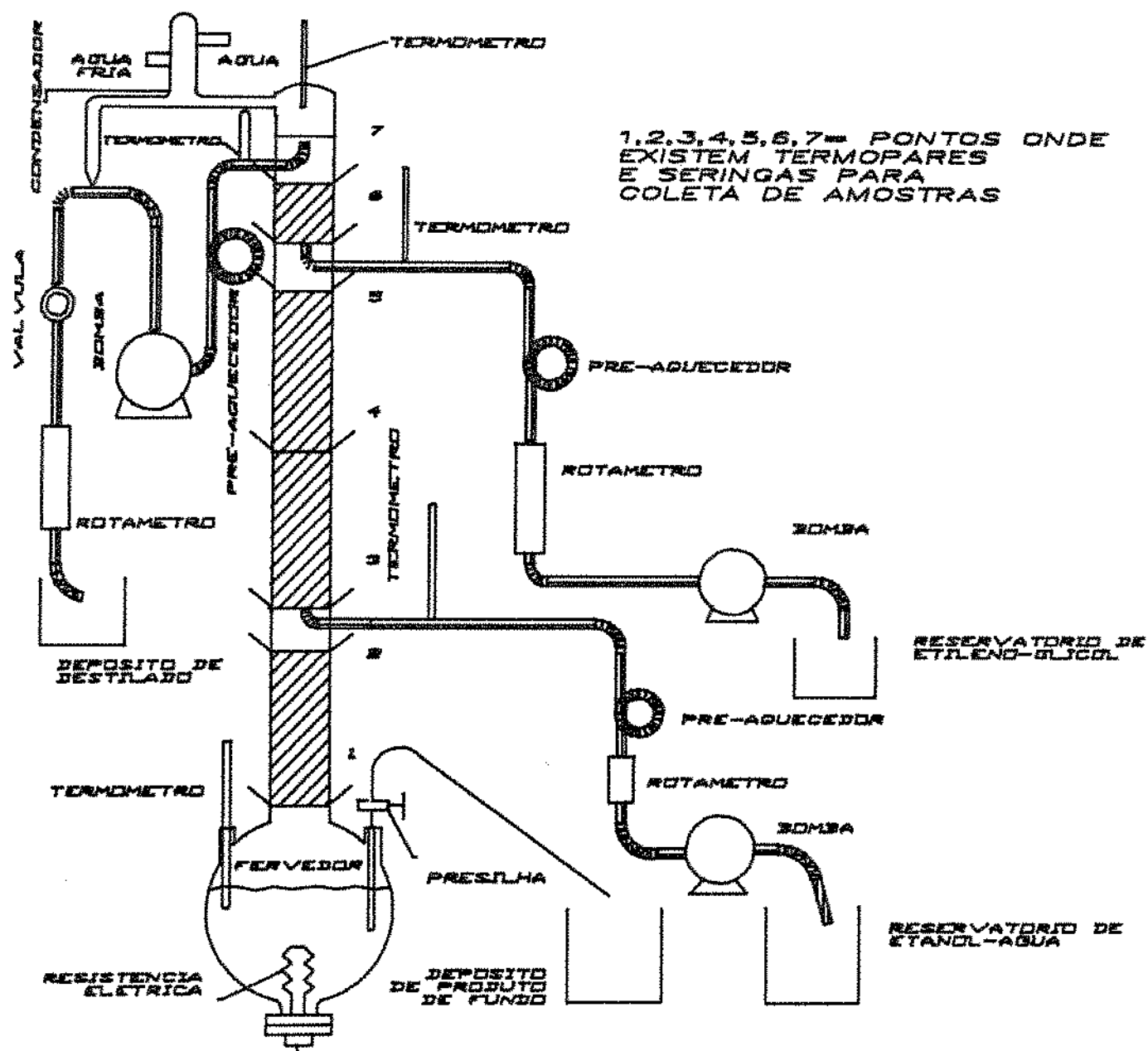


Fig. II.1 - Coluna de laboratório.

no interior da coluna, bem como septos de silicone para a inserção de seringas que permitem a retirada de amostras de líquido. Esperava-se que nesses pontos houvesse a formação de pequenos depósitos de líquido, o que tornaria mais fácil a coleta das amostras.

Na extremidade inferior da coluna fica o fervedor, que consiste em um balão de vidro com capacidade para 6 litros, aquecido por uma resistência elétrica conectada ao fundo do balão por um sistema de flanges. Essa resistência tem 1000 watts de potência, sendo controlada por um variador de voltagem. O fervedor conta, ainda, com uma saída para o produto de fundo e com um termômetro.

O topo da coluna é composto por um condensador total, resfriado com água da rede, e um acumulador de líquido, a partir do qual são geradas duas correntes, a do destilado e a do refluxo.

As correntes de entrada - alimentação de etanol/água (F), alimentação de solvente (S), e refluxo (L_1) - são introduzidas na coluna por meio de bombas peristálticas (Cole Parmer, mod. 7554-30 e Milan mod. 206) equipadas com controladores de velocidade, possibilitando um controle muito bom das vazões. O destilado (D) escoar por gravidade, enquanto que o produto de fundo (B) escoar em função da diferença de pressão existente entre o fervedor e o ambiente.

Todas as vazões, com exceção de B (produto de fundo), são medidas por rotâmetros (Gilmont, n^o 12 e 13 e E845) previamente calibrados. Como o destilado escoar por gravidade, existe uma válvula agulha antes do rotâmetro para o controle da vazão. A taxa

de escoamento do produto de fundo é controlada pela presença de uma presilha regulável no tubo de saída (mangueira de silicone) e pela variação da altura entre o fervedor e a extremidade inferior deste tubo.

As alimentações de etanol/água (F) e solvente (S), bem como o refluxo (L_1) são pré-aquecidas antes de serem introduzidas na coluna. Esse pré-aquecimento é feito por meio de fitas de aquecimento adaptadas a cada uma das tubulações próximo a entrada da coluna. A temperatura de entrada dessas correntes é indicada por termômetros inseridos na tubulação após o pré-aquecimento. As fitas de aquecimento possuem um variador de voltagem individual, de forma que a taxa de aquecimento de cada fluxo pode ser controlada separadamente.

O corpo principal da coluna foi isolado termicamente com lã de rocha e calhas de silicato de cálcio.

Na Fig. (II.1) é apresentado um esquema do equipamento montado em sua forma original.

Depois de realizados vários experimentos, verificou-se que a faixa de vazões em que era possível trabalhar nessa coluna em boas condições de operação, isto é, sem a ocorrência de inundação do leito, era pequena. Isto impedia a obtenção de dados experimentais mais abrangentes e, portanto, decidiu-se pela construção de um segundo equipamento.

Foi, então, confeccionado um bloco adicional para a coluna, com diâmetro interno de 45 mm e altura de 60 cm. As extremidades desse bloco são perfeitamente adaptáveis ao restante da coluna. Essa parte de diâmetro maior foi utilizada na seção de

esgotamento, isto é, abaixo da alimentação da mistura etanol/água, onde as taxas de escoamento do líquido são as mais elevadas da coluna. Dessa forma, tornou-se possível a realização de experimentos com taxas de escoamento de líquido e vapor significativamente superiores.

II.2) PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos realizados tiveram uma duração média de dez horas e a necessidade de que o regime permanente fosse sempre atingido tornou indispensável a adoção de um método padrão de operação da coluna. O procedimento mais adequado foi desenvolvido a partir da experiência adquirida em testes preliminares de operação da coluna.

O primeiro equipamento a ser ligado era a resistência de aquecimento do fervedor. A regulação da mesma era feita de modo cuidadoso, iniciando com taxas de aquecimento mais baixas e crescendo, gradativamente, até a taxa adequada (estimada) para a experiência. Esse cuidado era necessário devido à possibilidade de superaquecimento do líquido, sem a formação de vapor, gerando riscos de explosão. Em seguida, esperava-se que o vapor formado no fervedor aquecesse todo o leito recheado e, ao mesmo tempo, que a temperatura do líquido do fundo se elevasse, indicando que todo o excesso de etanol e água depositados no fervedor desde o final do experimento anterior havia sido eliminado.

O material evaporado era, então, condensado no topo da coluna e se depositava no acumulador de líquido, permitindo que

fosse iniciada a introdução do refluxo na coluna. Antes disso, porém, ligava-se o pré-aquecimento para evitar que o refluxo entrasse frio na coluna, causando a condensação excessiva do vapor ascendente. Em seguida regulava-se a vazão no valor previsto para aquele experimento.

Após alguns minutos de operação em refluxo total, ligava-se o pré-aquecimento da alimentação (F) e iniciava-se a sua introdução na coluna, numa vazão regulada de acordo com o planejamento prévio da experiência. Logo em seguida ao início da alimentação de etanol/água, procedia-se da mesma forma com o etileno glicol (S).

A próxima etapa era a regulação das vazões de saída, primeiro a do destilado e, por fim, a do produto de fundo. As vazões de cada corrente, com exceção da do produto de fundo, eram calculadas antes de cada experimento, obedecendo ao seguinte critério: fixava-se a taxa de alimentação etanol/água e, de acordo com a razão S/F desejada, fixava-se o valor de S . Sendo conhecida a concentração de F e admitindo que o destilado fosse composto apenas de etanol, estabelecia-se que a vazão da corrente D seria igual a 95% do etanol alimentado. A adoção de uma margem de segurança de 5% em relação à alimentação de etanol justifica-se pela possibilidade de erros na regulação das vazões. Meirelles (1987) mostra que a regulação da vazão do destilado em valores superiores à vazão de alimentação do etanol faz com que o perfil de concentração da água ao longo da coluna seja deslocado em direção ao topo da mesma, prejudicando a pureza do etanol. Além desse ajuste inicial, ao longo de todo o experimento realizava-se

o controle da pureza do destilado através de sua densidade, reduzindo-se a vazão do produto de topo sempre que se observava a diminuição da concentração de etanol. A vazão do produto de fundo era controlada de modo a manter constante o nível de líquido no fervedor.

Mesmo tendo sido cuidadosamente planejadas, cada experiência realizada exigia uma série de ajustes iniciais de modo que fosse atingido o regime estacionário. Para isso foram adotados dois procedimentos alternativos de aproximação do estado estacionário, selecionados de acordo com o objetivo do experimento. Quando a razão de refluxo era fixa, buscava-se o regime permanente através da regulação da taxa de evaporação do fervedor, até que o nível de líquido no acumulador permanecesse constante. Nos casos em que a variável fixa era a vazão de destilado, mantinha-se constante a taxa de evaporação no fervedor e ajustava-se a razão de refluxo de modo a atingir uma quantidade constante de líquido no acumulador.

O intervalo de tempo necessário desde o início do aquecimento do fervedor até o momento em que a coluna estivesse funcionando completamente era de, aproximadamente, duas horas. Desse ponto em diante, era feita uma cuidadosa monitoração das vazões e temperaturas da coluna. A intervalos de trinta minutos eram verificados e anotados os valores das vazões (F , S , L_1 , D) nos rotâmetros. As bombas peristálticas utilizadas ofereciam um controle muito bom para as vazões, mantendo-as muito próximas de um valor constante. Apenas o destilado, por escoar por gravidade estava sujeito a variações maiores na vazão. Entretanto, tomava-se

muito cuidado no sentido de manter o nível de líquido no acumulador constante e, assim, obtinha-se um bom controle desse fluxo. Já o escoamento do produto de fundo era um pouco mais difícil de ser mantido constante. Porém, pelo fato de haver uma quantidade considerável de líquido acumulado no fervedor, seu nível era menos sensível a uma eventual variação na vazão de B.

A temperatura de cada uma das alimentações da coluna (F, S e L_1) também tem influência na dinâmica de operação do equipamento, pois a entrada de uma corrente com temperatura inferior à da coluna neste local provoca a condensação de líquido. Sendo assim, no regime estacionário, a temperatura de cada alimentação deve permanecer constante. Entretanto, a taxa de aquecimento a ser empregada depende da vazão de cada corrente. Em se tratando da alimentação etanol/água e etileno glicol, conseguia-se facilmente uma temperatura constante, pois suas vazões eram fixas desde o início do experimento. Entretanto, com relação ao refluxo, cuja vazão sofria variações durante a fase inicial das experiências, era necessário um processo de aproximações sucessivas em busca do regime estacionário, alternando o ajuste da vazão e a adequação da temperatura à nova situação, até atingir valores constantes destas duas variáveis.

Um indicativo muito importante do regime de operação da coluna é o seu perfil de temperatura. Assim, por meio dos termopares instalados ao longo da mesma acompanhava-se a evolução da temperatura em cada ponto em função do tempo. A Fig. (II.2) apresenta o comportamento dessas variáveis durante um experimento, o qual pode ser considerado um representante típico dos outros

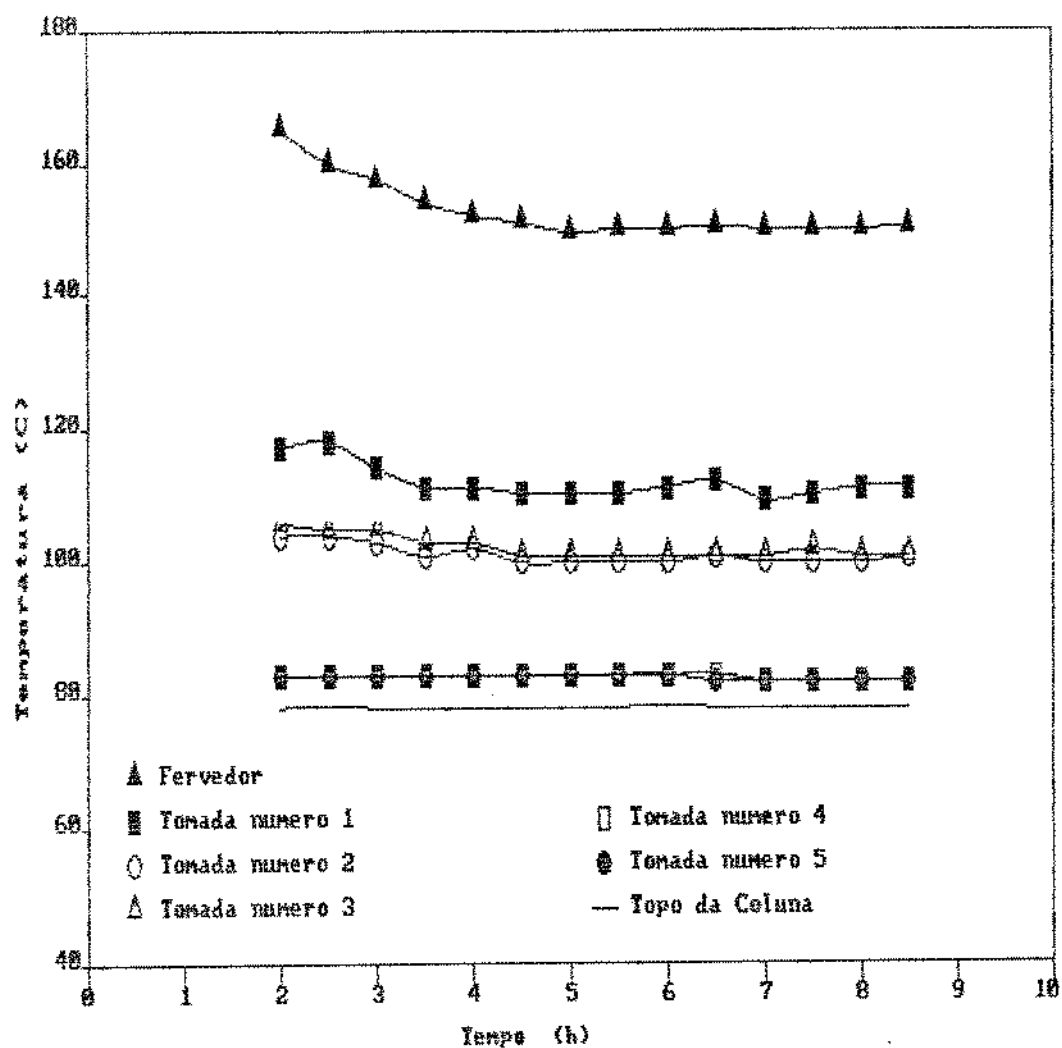


Fig. II.2 - Evolução do perfil de temperatura em função do tempo de um experimento típico (experimento nº 15).

experimentos realizados. A localização correspondente a cada tomada de temperatura encontra-se representada na Fig. (II.1).

Observa-se que nas regiões mais próximas ao topo da coluna, a temperatura apresentava uma variação muito pequena ao longo do tempo. Isso acontecia porque, nesta região as alterações de concentração eram pequenas e, além disso, a temperatura não é muito sensível às variações de concentração ocorridas no produto

de topo da coluna, já que a diferença entre as temperaturas normais de ebulição do azeótropo etanol-água e do etanol anidro é de apenas $0,25^{\circ}\text{C}$. O mesmo não acontecia no fervedor e na porção de leito recheado mais próxima do mesmo. Esta era a região que mais demorava a entrar no estado estacionário. Isso se justifica pela natureza da mistura presente no fervedor, composta em grande parte por etileno glicol. Devido à grande diferença nas temperaturas de ebulição do etanol e do etileno glicol, bastava que uma pequena quantidade de etanol se acumulasse no fervedor para que a sua temperatura sofresse uma alteração significativa. Além disso, pela grande quantidade de líquido presente no fervedor, era necessário um intervalo de tempo razoável para que a sua composição se reajustasse após qualquer perturbação.

Paralelamente ao acompanhamento das vazões e das temperaturas, a cada intervalo de trinta minutos colhia-se uma amostra do destilado e media-se a sua densidade por meio de picnômetros, com a temperatura controlada a 20°C . A densidade era convertida para concentração tomando-se como referência a tabela 3.113 do Manual de Engenharia Química (Perry e Chilton, 1986). Dessa forma fazia-se um acompanhamento contínuo da concentração de etanol no destilado. A confiabilidade da medida de concentrações por meio da densidade foi testada em um experimento, fazendo-se a análise do teor de água em um titulador Karl Fischer das mesmas amostras utilizadas para medir a densidade. O resultado do teste pode ser verificado na Fig. (II.3). Deve-se observar que a escala utilizada na Fig. (II.3) é bastante grande e que as diferenças entre as composições medidas por densidade e por titulação

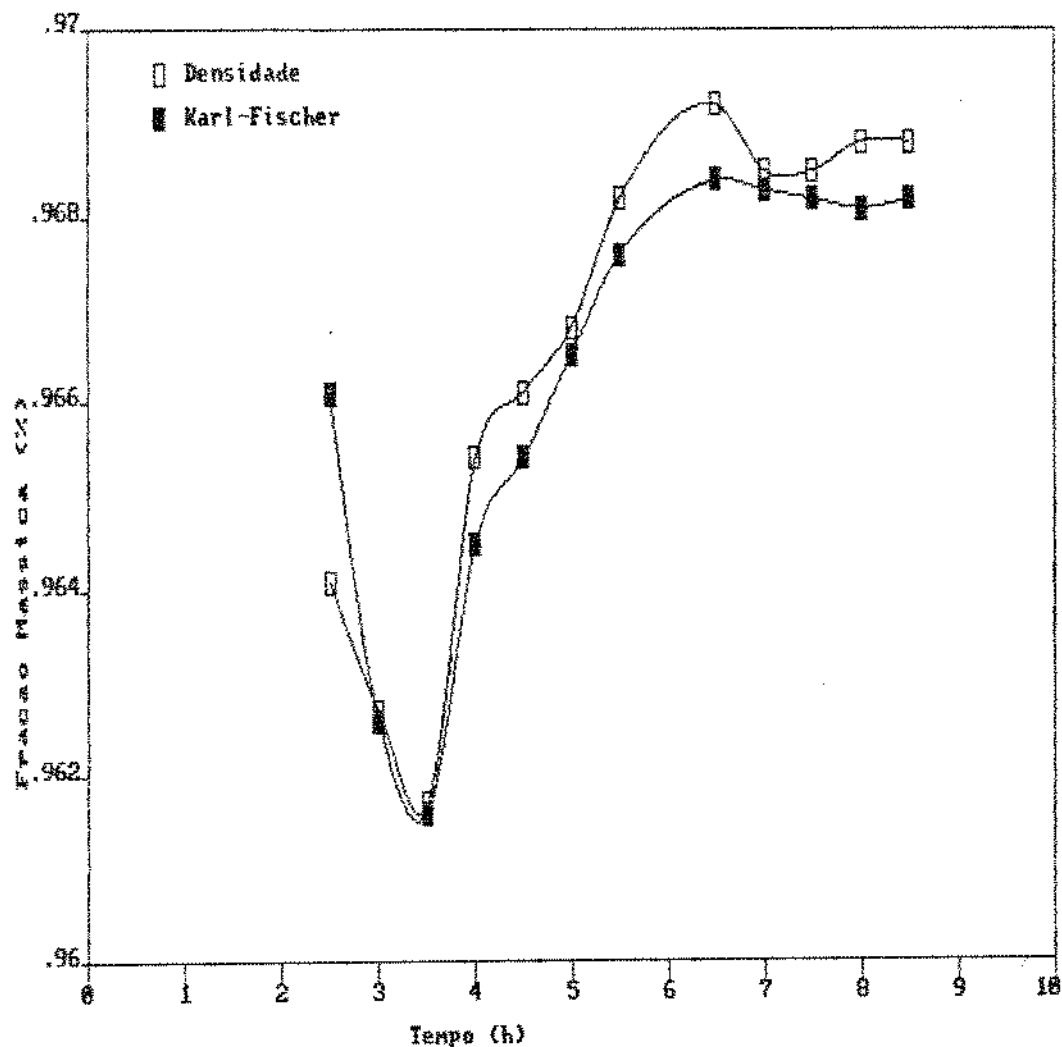


Fig. II.3 - Comparação das análises por titulação Karl-Fischer e por medida da densidade.

Karl-Fischer apresentam uma diferença máxima de 0,2%. O perfil de composições indicado pelas medidas de densidade apresenta maiores oscilações ao longo do tempo quando comparado com o perfil obtido pela titulação Karl-Fischer. Isso pode ser atribuído à sensibilidade das medidas de densidade à temperatura da amostra que, mesmo tendo sido controlada por um banho termostático, pode ter sofrido variações durante a medida. Apesar das pequenas

diferenças observadas entre os dois tipos de análise, conclui-se que, como método indicativo da evolução da composição do destilado, a medida de densidades é bastante satisfatória.

O acompanhamento das vazões, temperaturas e concentrações ao longo de todos os experimentos realizados demonstrava, com segurança, que o regime estacionário era sempre atingido.

Em média, a coluna passava a funcionar em regime estacionário cerca de cinco horas após o início da monitoração e, com o objetivo de garantir a confiabilidade dos dados, estendia-se a experiência por mais algumas horas, sob observação constante.

Ao final de cada experimento, eram coletadas amostras do destilado (D), produto de fundo (B), alimentação (F) e etileno glicol (S) para análise quantitativa. Em algumas corridas foram retiradas amostras de líquido ao longo da coluna.

II.3) MATERIAL UTILIZADO

A solução de etanol/água utilizada para alimentação da coluna era preparada a partir de etanol anidro comercial, diluído até uma concentração abaixo do ponto azeotrópico.

O etileno glicol (solvente) usado era do tipo P.A.. Porém, por serem necessárias grandes quantidades dessa substância e por dispor-se de uma quantidade limitada da mesma, não foi possível utilizar-se reagente P.A. em todas as experiências, havendo necessidade de recuperá-lo para reutilização. Essa recuperação foi efetuada em uma coluna de destilação de pratos, na qual era possível manter um bom controle da operação e obter-se o

etileno glicol com pureza satisfatória.

II.4) DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras recolhidas ao final de cada experimento foram analisadas por dois métodos diferentes, Titulação Karl-Fischer e Cromatografia Gasosa.

Considerou-se que as correntes do destilado, solvente e alimentação eram compostas apenas de água e etanol, água e etileno glicol e água e etanol, respectivamente. Esperava-se que tais hipóteses fossem verdadeiras pelos resultados obtidos em trabalhos anteriores (Meirelles, 1987) mas, mesmo assim, foram feitas análises cromatográficas afim de obter-se a comprovação das mesmas. Todas as hipóteses adotadas foram confirmadas pela cromatografia, havendo apenas a exceção de quatro experimentos, nos quais foi detectada a presença de pequenas quantidades de etanol - máximo de 0,3% - na alimentação de solvente.

O produto de fundo e eventuais amostras de líquido colhidas ao longo da coluna, apresentavam os três componentes. Sendo assim, determinou-se, por titulação Karl-Fischer, a água presente nas correntes D, B, F e S; conhecido o teor de água, D, F e S estavam completamente caracterizadas, sendo possível a determinação de B por um balanço material. Comparava-se, então, o teor de água medido no produto de fundo da coluna com aquele determinado pelo balanço.

A cromatografia foi utilizada como método de comparação dos resultados e, principalmente, com o objetivo de verificar a

real composição das amostras do produto de fundo e daquelas retiradas de pontos intermediários da coluna.

As titulações Karl-Fischer foram realizadas em um aparelho da marca METROHM, modelo E 408 A-MH, usando solução Karl-Fischer marca Merck (solução única, isenta de piridina, Art. 9258) e metanol anidro, também Merck, como solvente. O título do reagente Karl-Fischer era determinado regularmente com água destilada. As determinações foram feitas por titulação direta, seguindo o procedimento indicado no catálogo do aparelho.

As análises cromatográficas foram feitas em um aparelho da marca CG, modelo CG-500-Master, com uma coluna de aço inoxidável de 3,5 m de comprimento e 1/8 de polegada de diâmetro, recheada com Porapak Q. O detector utilizado era de condutividade térmica e o gás de arraste empregado foi o H_2 .

CAPITULO III

RESULTADOS E TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

III.1) RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A Tab. (III.1) apresenta os principais resultados dos experimentos realizados. Nela estão indicadas as composições da alimentação, do destilado e do solvente medidas por titulação Karl-Fischer, além da composição do produto de fundo calculada pelos balanços de massa global e de cada componente realizados em torno da coluna.

O balanço de massa global é dado pela equação:

$$F + S = D + B \quad \text{(III.1)}$$

O balanço de massa para cada componente é dado pela equação:

$$Fx_{iF} + Sx_{iS} = Dx_{iD} + Bx_{iB} \quad \text{(III.2)}$$

onde:

F = vazão de alimentação da mistura etanol/água, kmol/h.

S = vazão de alimentação do solvente (etileno glicol), kmol/h.

D = vazão do destilado, kmol/h.

B = vazão do produto de fundo, kmol/h.

x_{iF} = fração molar do componente i na corrente F.

Tab. III.1 - Resumo dos resultados de cada experiência.

N ^o do Exp.	conc. da alim. x_{2F}	conc. do etil. x_{3S}	razão S/F	taxa de refl. R	conc. do dest. x_{1D}	concentração do produto de fundo	
						x_{1B}	x_{3B}
1	0,165	0,989	0,624	0,77	0,947	0,209	0,646
2	0,150	0,989	1,050	1,52	0,944	0,062	0,844
3	0,145	0,987	1,191	1,43	0,957	0,083	0,828
4	0,160	0,993	0,991	1,84	0,955	0,099	0,794
5	0,175	0,994	2,039	1,74	0,965	0,038	0,891
6	0,173	0,996	2,039	1,61	0,954	0,014	0,921
7	0,167	0,992	2,200	1,82	0,976	0,018	0,913
8	0,170	0,996	3,038	1,40	0,986	0,009	0,938
9	0,173	0,995	3,513	1,40	0,983	0,008	0,944
10	0,146	0,995	4,359	0,74	0,987	0,001	0,963
11	0,150	0,996	3,076	0,97	0,987	0,012	0,942
12	0,144	0,996	3,011	0,60	0,983	0,017	0,939
13	0,145	0,997	3,043	1,84	0,989	0,003	0,951
14	0,140	0,996	3,000	1,54	0,973	0,004	0,955
15	0,410	0,991	2,118	1,68	0,923	0,025	0,824
16	0,330	0,993	2,466	2,06	0,939	0,011	0,879
17	0,370	0,997	2,495	1,87	0,930	0,044	0,841
18	0,333	0,995	2,604	1,90	0,838	0,050	0,867
19	0,326	0,996	2,546	1,85	0,696	0,052	0,910
20	0,367	0,994	2,638	1,93	0,915	0,021	0,870
21	0,338	0,995	0,504	1,55	0,853	0,044	0,653
22	0,317	0,995	0,475	1,77	0,869	0,214	0,517
23	0,310	0,996	0,512	1,70	0,827	0,161	0,606

x_{1S} = fração molar do componente i na corrente S.

x_{1D} = fração molar do componente i na corrente D.

x_{1B} = fração molar do componente i na corrente B.

A apresentação detalhada da determinação da composição do produto de fundo, juntamente com um exemplo de cálculo é feita no Apêndice A.

A comparação da fração molar de água no produto de fundo, x_{2B} , obtida através da análise por Karl-Fischer com o valor calculado pelo balanço material forneceu erros inferiores a 15% em

todos os experimentos. Em termos percentuais, essa margem de erros pode ser considerada grande. No entanto, quando se leva em conta que a água é um componente que se apresenta em quantidades muito pequenas relativamente ao etanol e etileno glicol presentes na coluna, 15% representa uma quantidade absoluta insignificante, inclusive frente às vazões das várias correntes e às possibilidades de sua medida com precisão. No Apêndice B encontra-se um resumo das condições em que foi realizado cada um dos experimentos, assim como o erro percentual entre x_{2B} calculado e experimental.

III.1.1) Influência da Razão Solvente/Alimentação e da Taxa de Refluxo na Pureza do Destilado

A primeira série de experiências (n^o 1 a 13) teve como objetivo, comprovar a possibilidade de obtenção de etanol anidro na coluna de laboratório, assim como demonstrar a influência da taxa de refluxo (R) e da razão solvente/alimentação (S/F) na pureza do destilado. Os resultados serão apresentados e discutidos a seguir.

Na destilação convencional, a pureza do produto é sempre proporcional à taxa de refluxo (R) utilizada, isto é, quanto maior for a razão R, maior será o grau de pureza obtido na operação.

Essa afirmação não se aplica incondicionalmente à destilação extrativa. Os resultados experimentais mostram (Fig. III.1) que em uma faixa considerável de taxas de refluxo - 0,6 a 2,0 - a concentração de etanol no produto de topo permanece

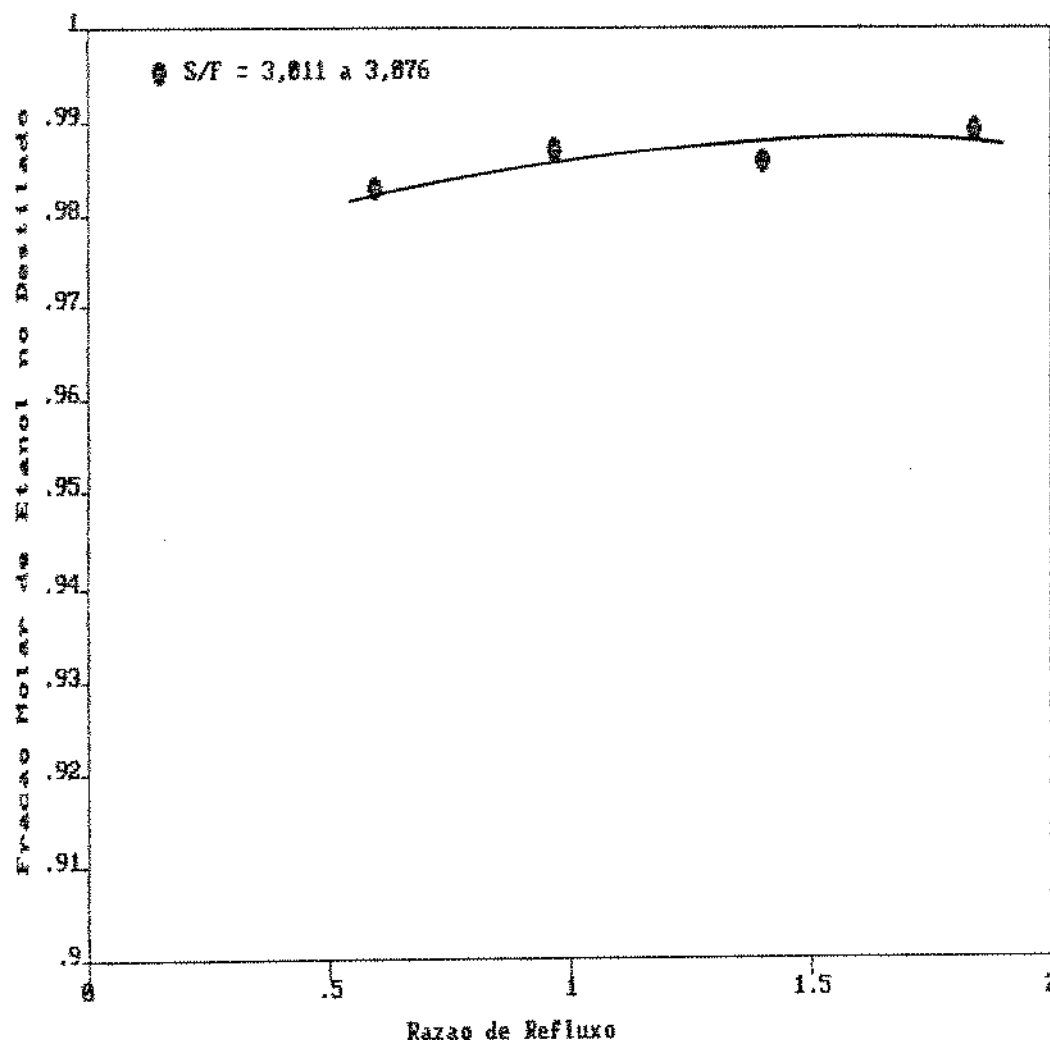


Fig. III.1 - Influência da taxa de refluxo (R) na pureza do destilado.

praticamente constante. Esse resultado vem reafirmar o que foi observado por outros autores (Meirelles *et alii*, 1988) que constatarem, inclusive, uma tendência à queda da pureza de etanol com a elevação da taxa de refluxo acima de 2,0.

Esse comportamento, aparentemente contraditório, pode ser justificado. A concentração do agente extrativo é um fator de grande importância para que o equilíbrio de fases do sistema seja

alterado favoravelmente à separação. Quando a taxa de refluxo é muito elevada, para uma mesma razão S/F, ocorre a diluição do solvente no interior da coluna. Quando essa diluição atinge um valor crítico, o efeito predominante é a redução da concentração do agente extrativo, cuja ação sobre o equilíbrio de fases é diminuída. A extensão da faixa de razões de refluxo em que a concentração do destilado permanece constante depende da razão S/F empregada. Para valores maiores de S/F essa constância é observada em uma faixa mais ampla, que se reduz à medida que S/F diminui.

Na Fig. (III.1) foram incluídos apenas os resultados dos experimentos em que a configuração da coluna permaneceu constante.

A razão etileno glicol/alimentação (S/F) por sua vez, tem caráter decisivo na obtenção de etanol em concentrações elevadas. A Fig. (III.2) mostra que à medida que a proporção de agente extrativo aumenta, o produto de topo torna-se mais concentrado em etanol até que, a partir de S/F ao redor de 3,0, essa concentração passa a ser praticamente constante, em torno de 98,7% (porcentagem molar, equivalente a 99,7% em volume). Essa estabilização indica que o efeito do solvente sobre o equilíbrio de fases não é diretamente proporcional à sua concentração e que a elevação desta acima de um determinado valor não desempenha mais um papel relevante. Além disso, concentrações elevadas de solvente podem diminuir a eficiência de transferência de massa na coluna ou afetar a formação da área efetiva de transferência de massa.

Essas particularidades da destilação extrativa tornam-se muito vantajosas quando examinadas do ponto de vista do consumo energético durante a operação. De um lado, a possibilidade de

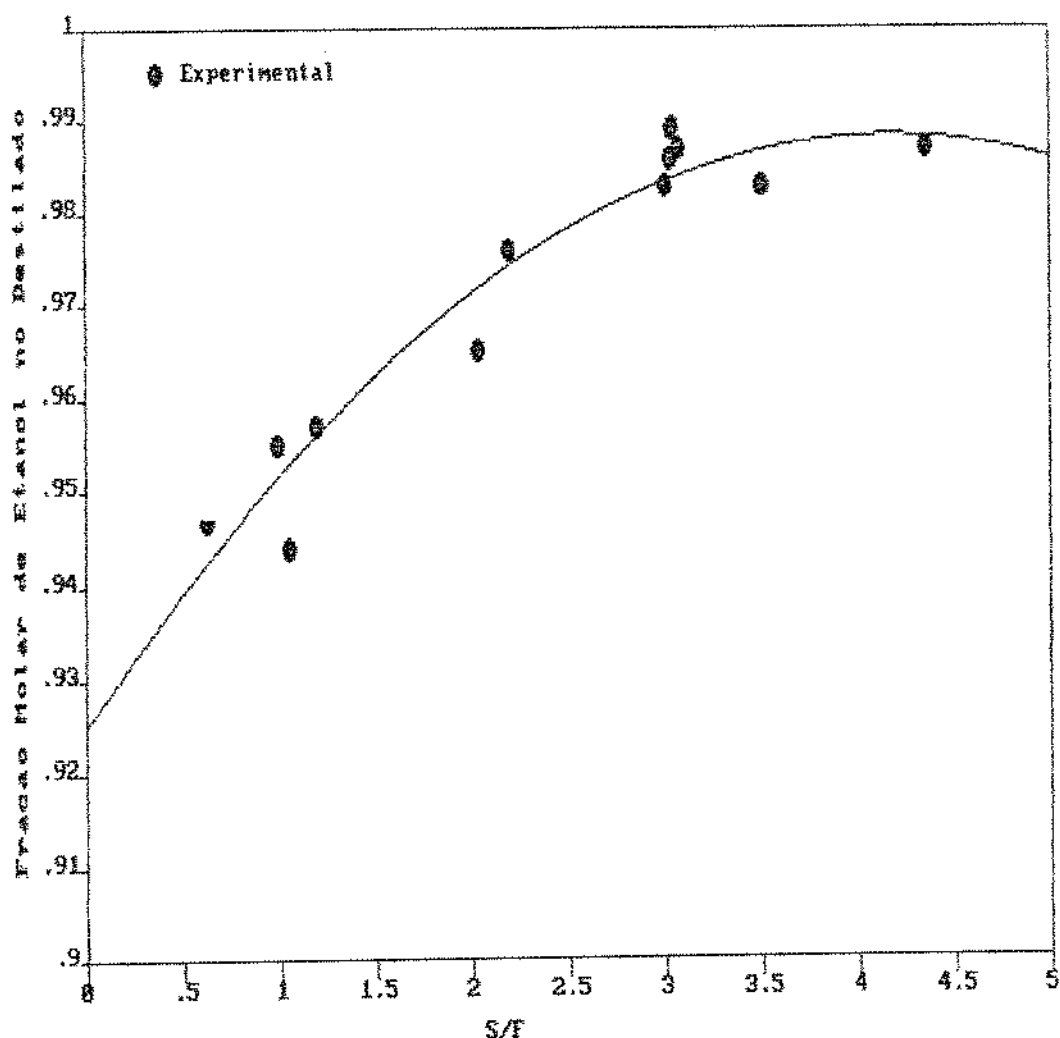


Fig. III.2 - Influência da razão etileno glicol/alimentação (S/F) na pureza do destilado.

conduzir a destilação utilizando taxas de refluxo relativamente baixas, sem comprometer a pureza do destilado, implica na redução da quantidade de material a ser evaporado. Ao mesmo tempo, a dependência acentuada da pureza do etanol em relação à concentração de solvente na coluna não demanda maiores gastos com energia, uma vez que o agente extrativo apresenta uma volatilidade muito baixa, praticamente não sendo evaporado durante a operação,

necessitando somente de energia térmica para seu aquecimento.

Através da manipulação dessas variáveis é possível projetar uma unidade de destilação extrativa para o sistema etanol-água-etileno glicol com um balanço energético bastante favorável (Meirelles et alii, 1988).

III.1.2) Perfis de Concentração e Temperatura Característicos da Destilação Extrativa

Os perfis de concentração e temperatura no interior de uma coluna de destilação extrativa possuem características próprias, que os fazem diferir daqueles observados em unidades de destilação convencional. A Fig. (III.3) apresenta o perfil de concentração correspondente ao experimento número 22, obtido através da análise cromatográfica de amostras retiradas ao longo da coluna e a Fig. (III.4) mostra o perfil de temperaturas correspondente ao mesmo experimento.

Em primeiro lugar, é preciso ressaltar que a obtenção do perfil de concentração em uma coluna de recheio envolve dificuldades bem maiores do que em uma coluna de pratos. Neste tipo de equipamento os estágios são perfeitamente identificáveis, existindo em cada um deles uma grande quantidade de líquido retido. Isso possibilita a retirada de amostras da fase líquida de cada estágio sem maiores problemas, sendo relativamente simples evitar a coleta de amostras contaminadas pela fase vapor.

Já em uma coluna de recheio, a distribuição da fase líquida na forma de um filme no interior da coluna torna quase

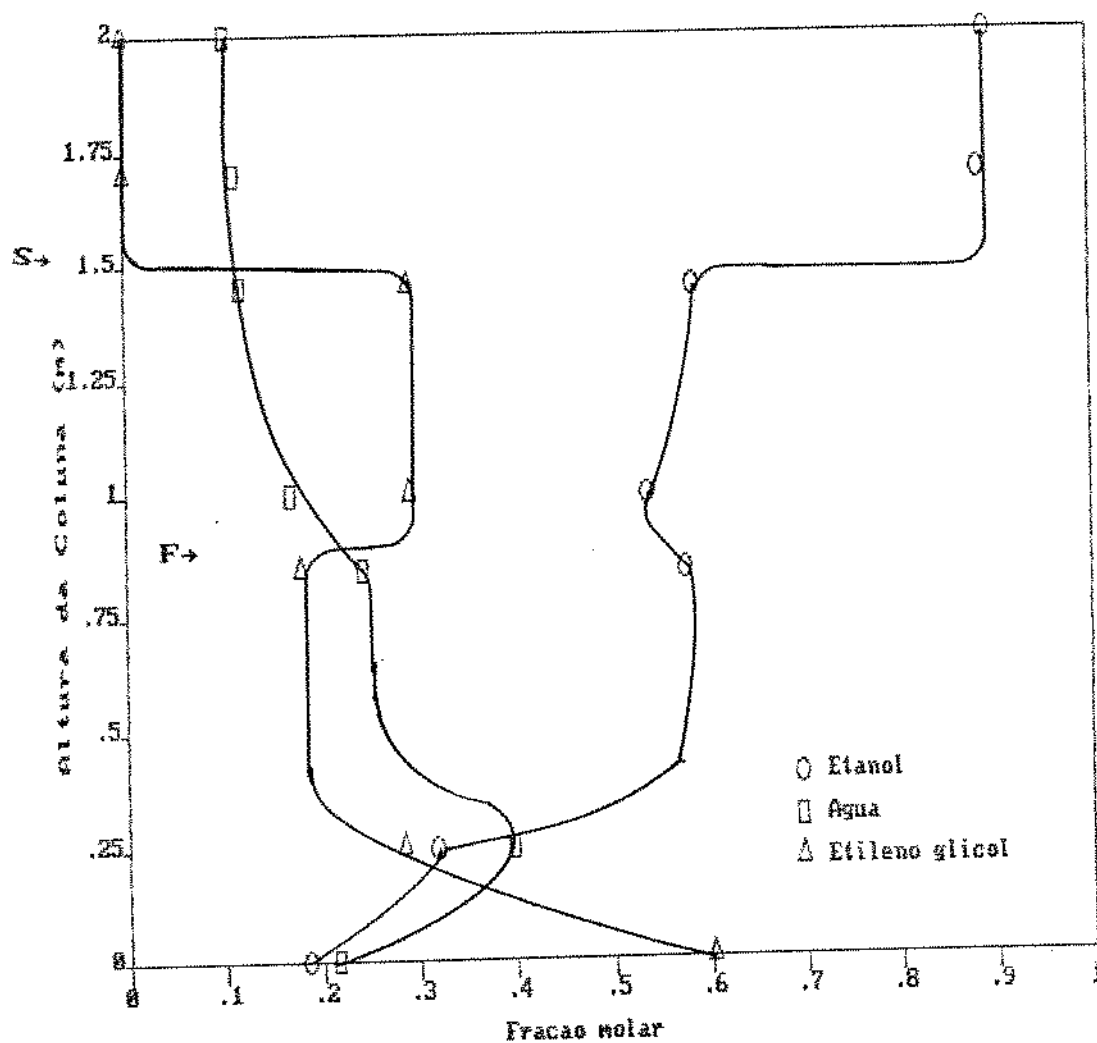


Fig. III.3 - Perfil de concentração experimental (Exp. n^o 22).

impossível a retirada de quantidades de líquido suficientes para a realização de análises. Nos pontos onde estava prevista a coleta de amostras (sobre os distribuidores e suportes de recheio), com exceção da extremidade inferior da seção de esgotamento, não houve retenção de líquido suficiente para a retirada de porções representativas do mesmo. Apenas durante a realização da experiência número 22, quando foi possível, devido a particularidades do experimento, utilizar taxas de escoamento de

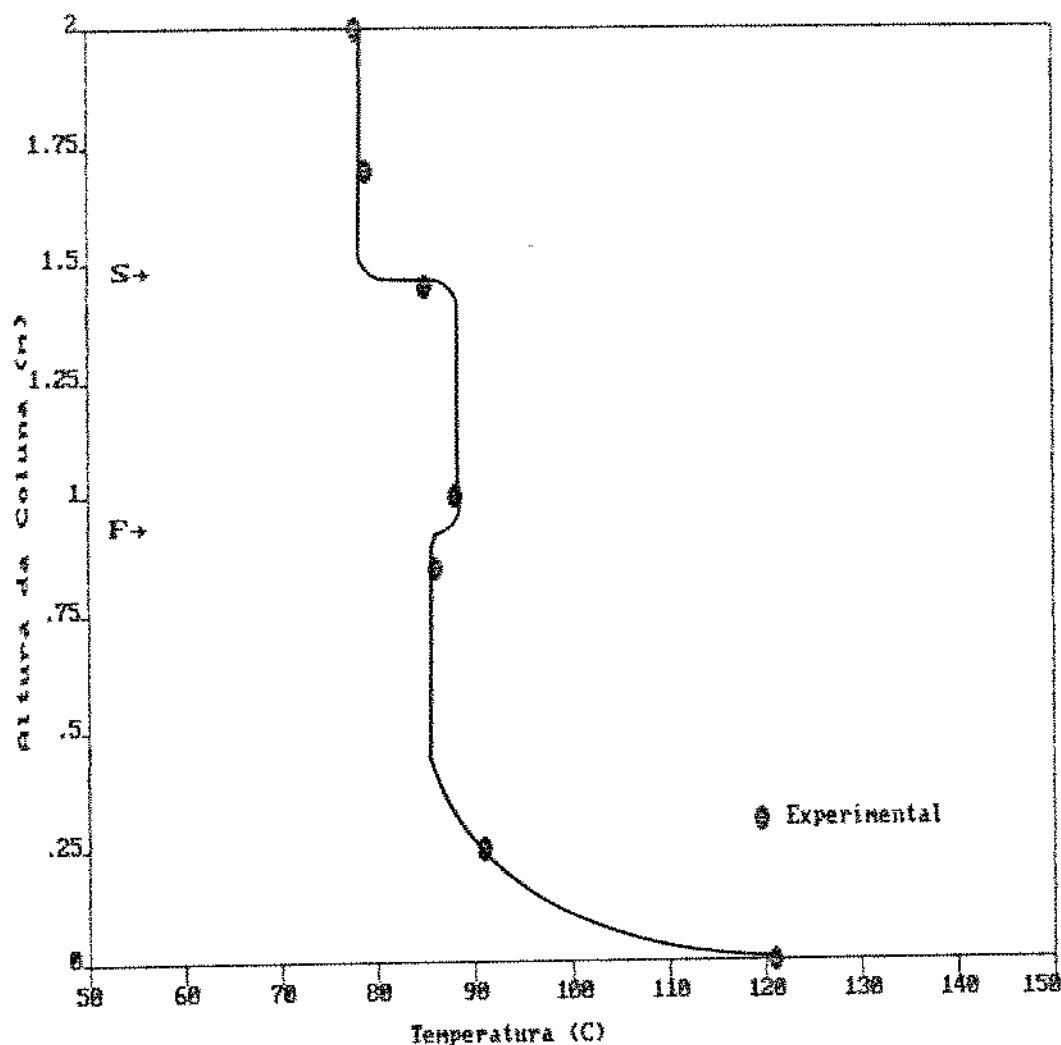


Fig. III.4 - Perfil de temperatura experimental (Exp. n^o 22).

líquido e de vapor mais próximas entre si, houve a formação de pequenos depósitos de líquido nos pontos citados anteriormente, possibilitando a obtenção do perfil apresentado na Fig. (III.3).

A Tab. (III.2) mostra os valores numéricos correspondentes às Figs. (III.3) e (III.4). Na representação dos perfis de concentração e temperatura, os números indicativos da altura da coluna são valores reais, incluindo as regiões da coluna onde não existe recheio. A origem dos gráficos corresponde ao

Tab. III.2 - Perfis de concentração e temperatura do experimento n° 22, sendo o etanol, a água e o etileno glicol os componentes 1, 2 e 3, respectivamente.

Resultado Experimental (Exp.n° 22)				
Altura (cm)	x_1	x_2	x_3	T (°C)
0	0,1836	0,2143	0,6021	121
25	0,3176	0,3977	0,2847	91
85	0,5765	0,2437	0,1798	86
100	0,5389	0,1690	0,2921	88
145	0,5865	0,1201	0,2934	85
170	0,8843	0,1157	00	79
200	0,8937	0,1063	00	78

fervedor da coluna e o condensador corresponde à altura de 2,00 m. O leito recheado que compõe a seção de esgotamento se inicia em 0,25 m e se estende até 0,85 m. A seção de retificação é composta pelo leito recheado que vai desde 1,00 m a 1,45 m. A introdução da alimentação (F) se dá a 0,9 m, o solvente (S) é introduzido na coluna na altura de 1,5 m e o refluxo (L_1) é introduzido a 1,75 m.

O conhecimento dos perfis de concentração permite uma análise qualitativa e quantitativa da distribuição dos componentes em uma coluna de destilação extrativa. A Fig. (III.3) mostra a existência de três regiões distintas na coluna. A primeira, situada acima da introdução do solvente, apresenta concentrações insignificantes do mesmo e, conseqüentemente, é inefetiva para a separação da água e do etanol. Isso se dá porque, nessa faixa de concentrações a volatilidade relativa destes componentes, sem a

presença do agente extrativo é praticamente igual a 1 (um). De fato, observa-se que as concentrações de etanol e água acima da introdução do etileno glicol são praticamente constantes.

A segunda região, situada entre as alimentações do solvente e da mistura etanol/água apresenta uma concentração aproximadamente constante de solvente na fase líquida, enquanto os demais componentes sofrem pequenas alterações de um ponto a outro.

Finalmente, na seção de esgotamento verifica-se que o agente extrativo sofre uma redução brusca em sua concentração logo abaixo da introdução da mistura etanol/água. Estes dois componentes por sua vez, têm suas frações molares aumentadas nesta região da coluna. A água apresenta um máximo de concentração no final do leito, próximo ao fervedor. Meireles et alii (1987) e Weiss e Arlt (1987) também verificaram a existência de um máximo de concentração do componente de volatilidade intermediária na região imediatamente anterior ao fervedor em seus estudos sobre a destilação extrativa em coluna de pratos. Os mesmos autores mostram que a concentração do agente extrativo permanece constante em toda a seção de esgotamento, aumentando apenas nas proximidades do fundo da coluna, o que também se observa no perfil do experimento número 22.

As coincidências existentes entre os trabalhos citados acima e o perfil apresentado na Fig. (III.3) justificam a consideração de que, em todos os experimentos, a concentração do etileno glicol tenha permanecido constante tanto na seção de retificação quanto na seção de esgotamento da coluna.

O perfil de temperatura, Fig. (III.4) é consequência do

perfil de concentrações, na medida em que frações de solvente mais elevadas causam um aumento na temperatura.

No Apêndice I encontra-se um perfil de concentração e temperatura obtido por simulação de uma operação de destilação extrativa da mistura etanol/água usando etileno glicol como solvente efetuada em uma coluna de pratos. Qualitativamente, as características dos perfis apresentados são as mesmas observadas experimentalmente por Meirelles *et alii* (1987) e por Weiss e Arlt (1987), mesmo que estes últimos autores tenham testado a separação da mistura acetona/metanol usando como solvente o 1,2-propileno glicol. As Figs. (III.3) e (III.4) apresentam a mesma distribuição de concentrações e temperaturas que as Figs. (I.1) e (I.2). A simulação apresentada também é útil porque confirma que as quantidades de agente extrativo presentes na fase vapor ao longo da coluna são insignificantes, relativamente aos outros componentes. Com exceção do fervedor, a fração molar do solvente na fase vapor fica em torno de 1%, aumentando para 2% apenas na região mais próxima do fervedor.

As características do perfil de concentração do solvente permitem que a destilação extrativa seja tratada como se constituísse um sistema pseudobinário. A presença insignificante do agente extrativo na fase vapor, bem como as suas concentrações praticamente constantes em cada seção da coluna indicam que ele é um componente que permanece à margem do processo de transferência de massa, isto é, ele próprio não se transfere, influenciando o processo apenas pelo seu efeito sobre o equilíbrio de fases e pelas suas propriedades físicas, que podem afetar tanto o

coeficiente de transferência de massa do filme líquido quanto a formação da área interfacial efetiva. Dessa forma, o sistema ternário original pode ser reduzido ao sistema binário água/etanol, o que possibilita a aplicação de uma metodologia já existente para o cálculo de coeficientes de transferência de massa adequada a sistemas binários.

O método pseudobinário se baseia no emprego de concentrações em base livre de solvente, da seguinte forma:

$$x_i' = x_i / (1 - x_g) \quad (\text{III.3})$$

onde

x_i' = fração molar livre de solvente.

x_i = fração molar de etanol ou água.

x_g = fração molar de etileno glicol.

O emprego desse tipo de concentrações, torna possível a construção de um pseudo diagrama McCabe-Thiele, como o ilustrado na Fig. (III.5).

A descontinuidade observada na curva de equilíbrio é causada pela diferença de concentrações de etileno glicol existente entre a seção de retificação e a seção de esgotamento. Admite-se, para o cálculo das curvas de equilíbrio, que a fração molar de etileno glicol é constante, desde a sua introdução até a alimentação da mistura etanol/água, assumindo, a partir daí, um novo valor (mais baixo), que se manterá constante até o final do leito recheado.

A hipótese de que a fração molar de etileno glicol é

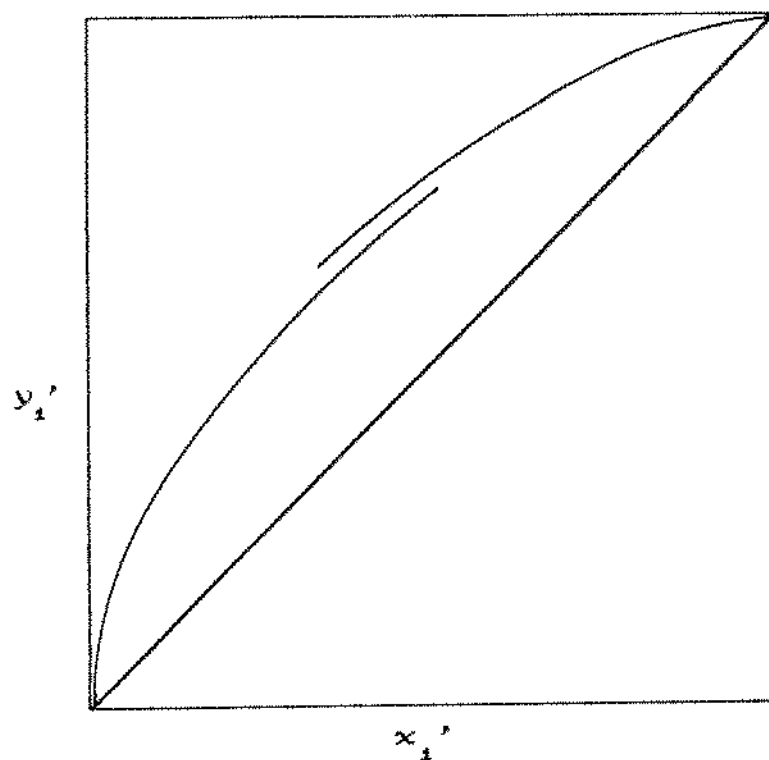


Fig. III.5 - Pseudodiagrama McCabe-Thiele em base livre de solvente.

constante em toda a seção de esgotamento implica na suposição de que o aumento de concentração do solvente se limite à região do leito muito próxima ao fervedor. Portanto, como o objetivo é o cálculo dos coeficientes médios de transferência de massa em cada seção da coluna, e como esta alteração do perfil ocorre apenas imediatamente antes do fervedor, o erro introduzido será mínimo.

III.1.3) Coeficientes de Transferência de Massa

Pela aplicação do método pseudobinário foram calculados

os coeficientes de transferência de massa para cada seção da coluna em cada experimento realizado. Os resultados são apresentados na Tab. (III.3).

O cálculo dos coeficientes foi realizado a partir das equações obtidas pela combinação de um balanço de massa diferencial no leito recheado com a definição da taxa de transferência de massa por unidade de altura do leito, dada por:

$$N_1 = K_G a_e A (y_1' - y_1'^*) = K_L a_e A (x_1' - x_1'^*) \quad (\text{III.4})$$

onde

N_1 = Taxa de transferência de massa do componente 1 (mais volátil) por unidade de altura do leito recheado, kmol/h.m.

K_G = Coeficiente global de transferência de massa baseado nas concentrações da fase gasosa, kmol/h.m².Δy.

K_L = Coeficiente global de transferência de massa baseado nas concentrações da fase líquida, kmol/h.m².Δx.

a_e = Área efetiva de transferência de massa, m²/m³.

A = Área da seção reta da coluna, m².

y_1' = fração molar livre de solvente do componente 1 na fase gasosa, obtida através da linha de operação do equipamento.

$y_1'^*$ = fração molar livre de solvente do componente 1 em equilíbrio com a composição da fase líquida, obtida através da curva de equilíbrio do sistema.

x_1' = fração molar livre de solvente do componente 1 na fase líquida, obtida através da linha de operação do equipamento.

$x_1'^*$ = fração molar livre de solvente do componente 1 em

Tab. III.3 - Coeficientes de transferência de massa experimentais.

N ^o do Exp	seção da coluna	G _L (kmol/h.m ²)	G _G (kmol/h.m ²)	α _g	K _L a _e (kmol/h.m ³)	K _G a _e (kmol/h.m ³)
1	ret.	9,374	9,760	0,501	4,392	12,276
	esg.	18,134	11,005	0,259	35,286	58,190
2	ret.	11,864	10,766	0,423	5,450	13,740
	esg.	17,416	11,528	0,289	57,954	76,964
3	ret.	10,956	9,042	0,489	3,242	13,899
	esg.	16,122	9,711	0,332	39,146	68,905
4	ret.	13,920	12,631	0,385	4,265	21,131
	esg.	20,189	13,490	0,265	57,444	88,103
5	ret.	17,460	11,244	0,570	7,925	24,103
	esg.	23,202	12,104	0,429	75,547	76,167
6	ret.	16,698	10,810	0,596	4,950	17,685
	esg.	22,435	11,674	0,443	95,102	91,066
7	ret.	17,802	11,503	0,560	8,568	26,476
	esg.	23,104	12,265	0,432	121,965	109,705
8	ret.	17,421	8,925	0,666	8,901	27,457
	esg.	21,859	9,525	0,531	18,753	44,414
9	ret.	19,139	8,832	0,702	4,726	21,425
	esg.	23,578	9,467	0,569	66,337	69,784
10	ret.	20,248	7,397	0,795	2,847	16,946
	esg.	24,915	8,164	0,652	146,024	73,987
11	ret.	15,658	7,158	0,742	2,897	16,706
	esg.	20,140	7,875	0,576	67,185	61,721
12	ret.	15,609	6,494	0,802	10,301	16,056
	esg.	20,570	7,304	0,609	9,887	55,173
13	ret.	16,278	9,067	0,616	5,528	24,847
	esg.	20,096	9,594	0,499	108,426	90,727
14	ret.	17,244	9,334	0,646	10,067	38,483
	esg.	21,565	10,027	0,515	6,220	17,947
15	ret.	18,836	10,106	0,641	21,491	47,481
	esg.	25,505	10,830	0,474	46,758	45,503
16	ret.	20,292	11,507	0,598	21,463	54,484
	esg.	25,831	12,128	0,470	25,799	34,709
17	ret.	32,993	15,804	0,664	29,765	71,995
	esg.	33,576	13,053	0,516	17,583	23,084
18	ret.	46,601	23,348	0,654	22,811	41,118
	esg.	46,817	19,202	0,514	11,604	31,033
20	ret.	13,369	6,732	0,650	11,392	26,410
	esg.	13,430	5,583	0,511	18,195	17,220
21	ret.	10,552	12,032	0,294	17,838	29,111
	esg.	13,430	9,884	0,180	37,169	38,371
22	ret.	26,404	27,884	0,313	39,534	72,151
	esg.	35,578	22,975	0,184	48,024	59,475
23	ret.	20,197	22,059	0,298	21,070	35,755
	esg.	25,993	18,184	0,183	45,320	52,723

equilíbrio com a composição da fase gasosa obtida através da curva de equilíbrio do sistema.

As equações que definem os coeficientes de transferência de massa são as seguintes:

$$(K_{G \circ})_R \left(\frac{A_R Z_R}{V_R} \right) = - \int_{y_1(z=0)}^{y_1(z=z_R)} \frac{dy_1'}{(y_1'^* - y_1')} \quad \text{(III.5)}$$

$$(K_{G \circ})_E \left(\frac{A_E Z_E}{V_E} \right) = - \int_{y_1(z=z_R)}^{y_1(z=z_E)} \frac{dy_1'}{(y_1'^* - y_1')} \quad \text{(III.6)}$$

onde

z = Altura do leito recheado, m.

V = Vazão molar da fase gasosa, kmol/h.

Os índices R e E referem-se às seções de retificação e esgotamento da coluna, respectivamente.

$$(K_{L \circ})_R \left(\frac{A_R Z_R}{(L_R - S)} \right) = - \int_{x_1(z=0)}^{x_1(z=z_R)} \frac{dx_1'}{(x_1' - x_1'^*)} \quad \text{(III.7)}$$

$$(K_{L \circ})_E \left(\frac{A_E Z_E}{(L_E - S)} \right) = - \int_{x_1(z=z_R)}^{x_1(z=z_E)} \frac{dx_1'}{(x_1' - x_1'^*)} \quad \text{(III.8)}$$

onde

L = Vazão molar da fase líquida, kmol/h.

S = vazão molar de solvente na coluna, kmol/h.

A derivação detalhada das eqs. (III.5), (III.6), (III.7) e (III.8) encontra-se no Apêndice C.

Os termos à direita nas equações (III.5), (III.6),

(III.7) e (III.8) são as definições dos números de unidades de transferência de massa correspondentes às seções de retificação e de esgotamento, baseadas, respectivamente, nas concentrações da fase vapor e da fase líquida.

Para o cálculo dos produtos $(K_G a)_{G \leftrightarrow R}$, $(K_G a)_{G \leftrightarrow E}$, $(K_L a)_{L \leftrightarrow R}$, $(K_L a)_{L \leftrightarrow E}$ foi elaborado um programa computacional, apresentado no Apêndice D, que a partir da definição das linhas de operação da coluna e do emprego da equação NRTL para a determinação das composições de equilíbrio do sistema, calcula numericamente as integrais que representam os números de unidades de transferência de massa.

Para a seção de retificação a linha de operação é dada pela equação abaixo:

$$y_{1R}' = \left[\frac{(L_R - S)}{V_R} \right] x_{1R}' + \frac{(V_R - L_R) D x_{1D}' (1 - x_{3D})}{V_R (D - S)} \quad \text{(III.9)}$$

onde

D = vazão molar do produto de topo da coluna, kmol/h.

x_{1D}' = fração molar livre de solvente do componente 1 na corrente D.

x_{3D} = fração molar do componente 3 na corrente D.

Na eq. (III.9), $x_{1D}' = x_{1D}$ e $x_{3D} = 0$.

Para a seção de esgotamento a linha de operação é dada por:

$$y_{1E}' = \left[\frac{(L_E - S)}{V_E} \right] x_{1E}' + \frac{(V_E - L_E)}{V_E} x_{1B}' (1 - x_{9B}) \quad (\text{III.10})$$

onde

x_{1B}' = fração molar livre de solvente do componente 1 na corrente B.

x_{9B} = fração molar do componente 3 na corrente B.

O uso das equações (III.9) e (III.10) depende do conhecimento das vazões de líquido e vapor em cada seção da coluna. Estas, por sua vez dependem, não só das taxas de entrada de solvente, alimentação e refluxo, como também das perdas térmicas ao longo da coluna e das temperaturas de entrada de cada corrente. Também devem ser consideradas as diferenças nos calores latentes de vaporização de cada uma das substâncias presentes no sistema.

Como a coluna de destilação foi isolada, considerou-se que as perdas térmicas para o ambiente eram desprezíveis e que as vazões de líquido e vapor eram constantes em cada seção da coluna, o que equivale à admissão da igualdade dos calores latentes de vaporização dos componentes da mistura. Quanto ao etanol e à água, essa hipótese é praticamente verdadeira, pois a diferença entre seus calores latentes de vaporização fica em torno de 3%. Já o etileno glicol, possui um calor latente de vaporização cerca de 26% superior aos dos demais componentes. Considerando, porém, que o etileno glicol não era vaporizado durante a operação, exceto nos pontos muito próximos ao fervedor, a variação das vazões ao longo de cada seção da coluna pôde ser desprezada sem grandes

consequências.

A simulação de um experimento de destilação extrativa em uma coluna de pratos para o sistema etanol/água/etileno glicol, considerando as diferenças entre os calores latentes das três substâncias, mostra que a variação nas vazões de líquido e vapor ocorridas ao longo de cada seção da coluna são realmente desprezíveis. Esses resultados são apresentados na Tab. (I.2), no Apêndice I.

No cálculo das vazões de líquido e vapor para cada experiência foram incluídos os efeitos causados pela introdução do solvente, da alimentação e do refluxo a temperaturas mais baixas que a temperatura da coluna nos pontos de alimentação, o que provocava a condensação de determinada quantidade de vapor.

A determinação do número de moles condensados por unidade de tempo na introdução de cada uma das correntes L_1 , S ou F foi realizada dividindo a energia necessária ao aquecimento da corrente de entrada até a temperatura da coluna pelo calor latente de vaporização da fase vapor neste ponto, como mostra a equação abaixo, aplicável ao ponto de introdução do solvente:

$$L_{\alpha 2} = \frac{SCp_s (T_5 - T_s)}{\Delta H_{vap2}} \quad (III.11)$$

onde

$L_{\alpha 2}$ = Número de moles condensados pela introdução do solvente por unidade de tempo, kmol/h.

Cp_s = Calor específico da corrente S, kcal/kmol.°C.

T_5 = Temperatura da coluna no ponto de introdução do solvente

(tomada n° 5 na Fig. II.1), °C.

T_s = Temperatura da corrente S, °C.

ΔH_{vap2} = Calor latente de vaporização da fase gasosa no ponto de introdução do solvente, kcal/kmol.

O desenvolvimento das equações que definem as linhas de operação da coluna, juntamente com a apresentação detalhada do procedimento adotado para o cálculo das vazões de líquido e vapor no interior da coluna encontram-se no Apêndice E. A equação NRTL, empregada no cálculo da curva de equilíbrio do sistema é descrita no Apêndice F.

Durante o desenvolvimento experimental deste trabalho, foram necessários ajustes de modo a viabilizar o cálculo de coeficientes de transferência de massa significativos.

A sequência de experimentos de número 1 a 13 tinha como objetivo principal a determinação da influência da razão de refluxo e da razão solvente/alimentação na pureza do destilado e foram utilizados na construção das Figs. (III.1) e (III.2). Mesmo assim, foram calculados os coeficientes de transferência de massa correspondentes a cada uma dessas experiências. Uma análise preliminar destes resultados revelou que os coeficientes relativos à seção de retificação da coluna eram, sistematicamente, menores do que os referentes à seção de esgotamento, como mostra a Fig. (III.6). Esse comportamento estranho foi atribuído a dois fatores. Em primeiro lugar, os coeficientes calculados para a seção de esgotamento da coluna incluíam o efeito do fervedor, isto é, atribuiu-se ao leito recheado uma capacidade de separação maior do

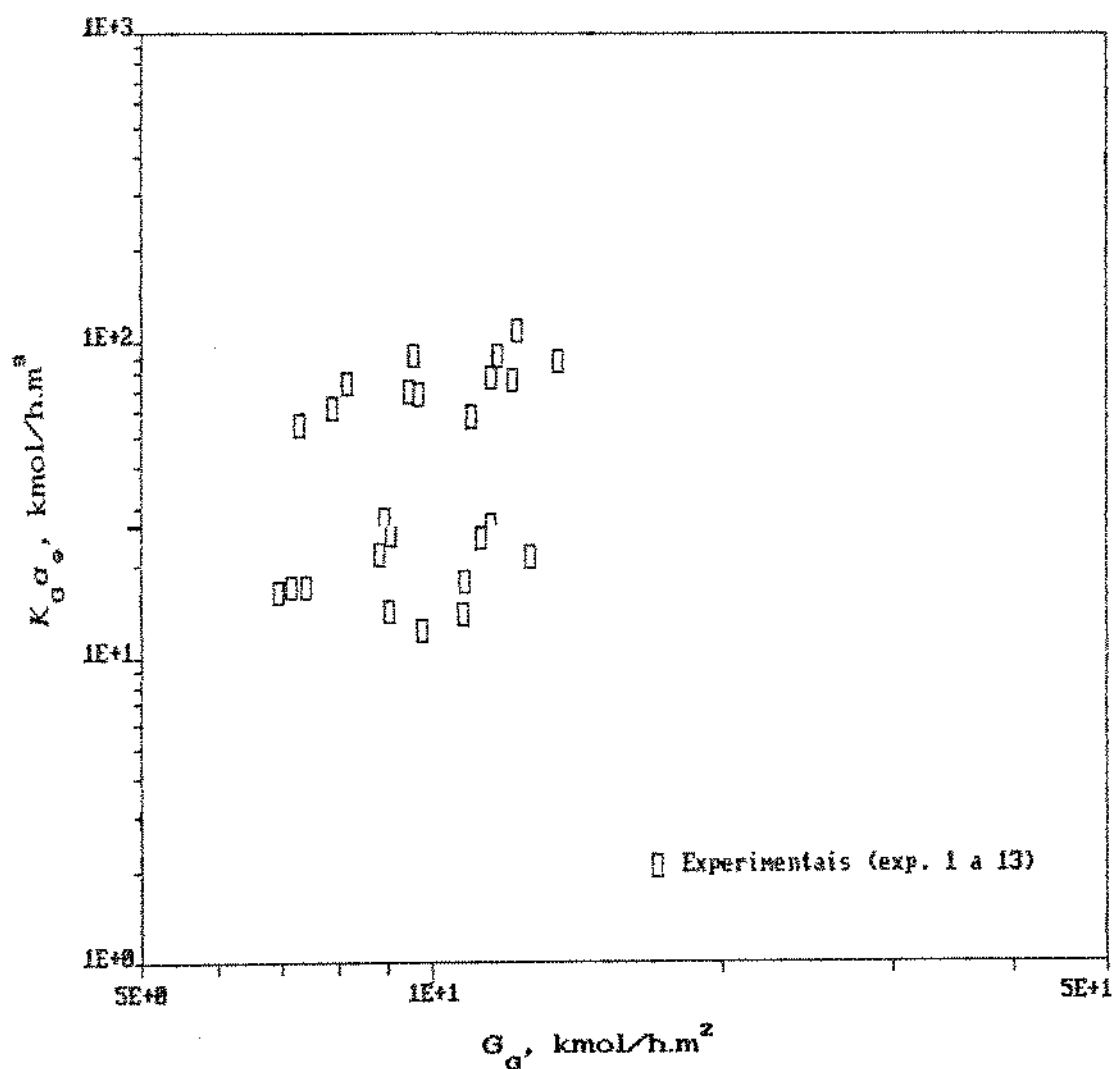


Fig. III.6 - Coeficientes de transferência de massa, $K_a a_e$, em função da velocidade superficial do vapor, G_a , para as experiências de n° 1 a 13.

que a que ele realmente possuía, Iniciou-se, então, a retirada de amostras da fase líquida na extremidade inferior do leito recheado, imediatamente antes da entrada do fervedor. O conhecimento da composição real neste ponto da coluna permitia a determinação de coeficientes de transferência de massa

correspondentes apenas à ação do leito recheado.

Por outro lado, o leito correspondente à seção de retificação na coluna de laboratório apresentava o dobro da altura da seção de esgotamento. Lançou-se a hipótese de que este estivesse superdimensionado e que nem toda a área disponível estivesse sendo efetivamente utilizada para a transferência de massa. Caso isso fosse verdade, estaria ocorrendo o seguinte: o número de unidades de transferência obtido em 90 cm de leito recheado seria igual ao que teria sido determinado se a coluna apresentasse, por exemplo, apenas 60 cm; entretanto, no momento da conversão para coeficientes de transferência de massa, o número de unidades de transferência seria dividido pela altura total do leito (90 cm, neste caso), fazendo com que o coeficiente observado fosse menor do que o real. Para sanar este problema, retirou-se um dos blocos da coluna, ficando as seções de retificação e de esgotamento, a partir da experiência número 14, com 45 cm de leito recheado.

Um terceiro aspecto que prejudicava a confiabilidade dos coeficientes de transferência de massa era o fato de que, em altas concentrações de etanol, existia uma aproximação muito grande entre a linha de operação do equipamento e a curva de equilíbrio do sistema. Isso fazia com que os termos $(x_1' - x_1'^*)$ e $(y_1'^* - y_1')$ que aparecem no denominador das integrais que definem o número de unidades de transferência (eqs. III.5 a III.8) assumissem valores muito pequenos. Consequentemente, qualquer pequeno erro experimental ou de ajuste da curva de equilíbrio provocava grandes erros no valor final do coeficiente de transferência de massa.

Optou-se, então, pela realização de experimentos em que a alimentação da mistura a ser separada fosse mais concentrada em água, de modo a obter um produto de topo com frações menores de etanol, eliminando essa fonte de erros.

A Fig. (III.6) mostra, também, que a faixa de velocidades superficiais em que era possível operar a coluna em condições adequadas, sem a ocorrência de inundação, era pequena. Foi construído, então, um novo módulo para a coluna, com diâmetro interno maior, que permitiu a expansão da faixa de vazões de operação de líquido e vapor. Esse novo módulo foi instalado entre a alimentação da mistura etanol/água e o fervedor, por ser esta a região onde as vazões eram maiores.

O resultado de todos esses ajustes no trabalho experimental foi satisfatório, como mostra a Fig. (III.7). Observa-se que os experimentos realizados sob as novas condições (n^o 14 a 23), resultaram em coeficientes de transferência de massa que se concentram em torno da média dos coeficientes de retificação e esgotamento obtidos anteriormente. Dessa forma, no estudo da transferência de massa, foram utilizados apenas os coeficientes resultantes desse último conjunto de experiências e o coeficiente correspondente à seção de esgotamento do experimento número 8, que também teve o efeito do fervedor descontado.

Uma vez determinados os coeficientes de transferência de massa experimentais, a próxima etapa do trabalho foi a comparação desses resultados com coeficientes calculados por correlações empíricas encontradas na literatura. Dessa forma procurou-se estabelecer a forma e o grau da influência do agente extrativo

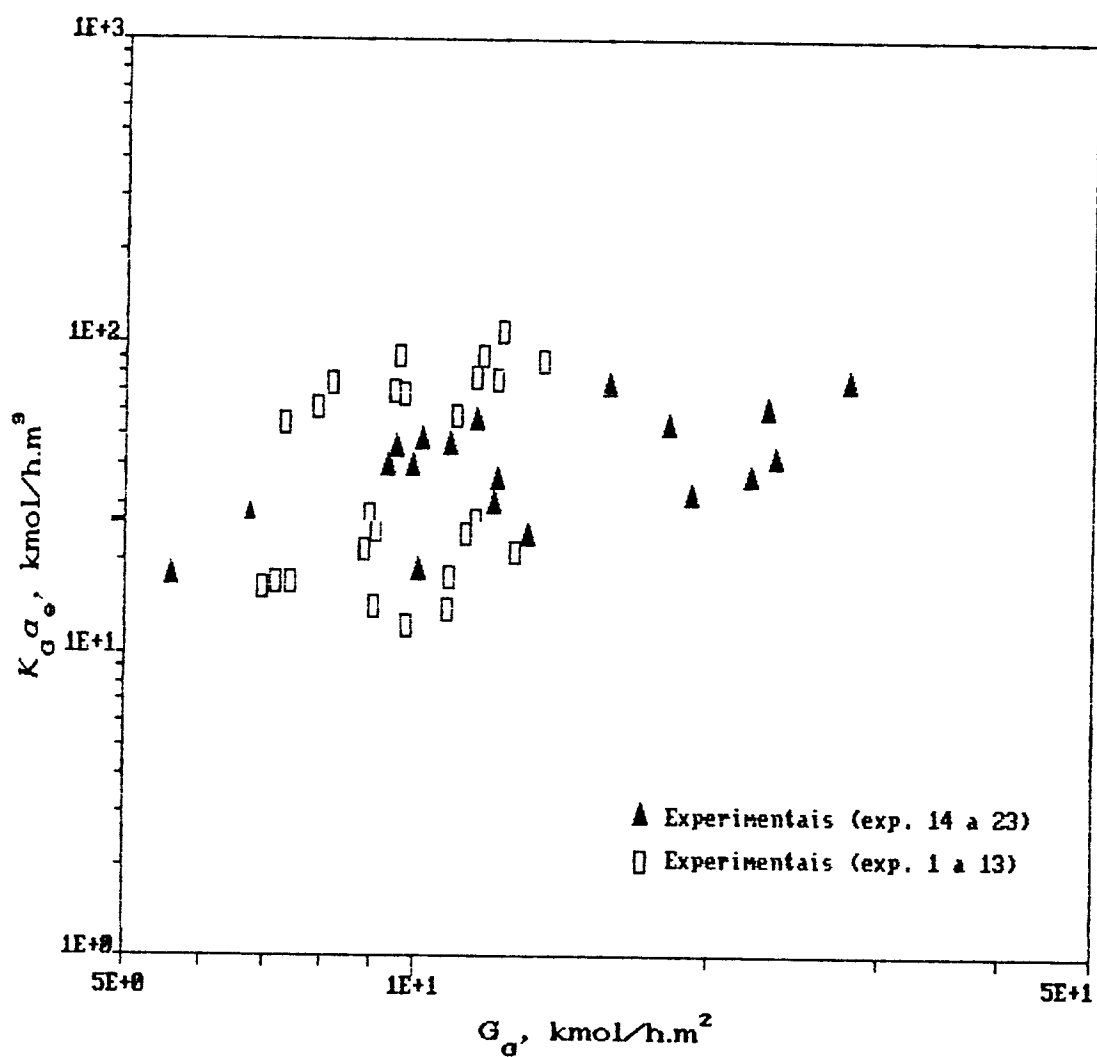


Fig. III.7 - Coeficientes de transferência de massa, $K_a a_o$, em função da velocidade superficial do vapor, G_o , para as experiências n° 1 a 23.

sobre o processo, considerando que este é o componente responsável pelas principais diferenças entre o sistema aqui estudado e aqueles normalmente empregados por outros autores.

III.2) CORRELAÇÕES EMPÍRICAS PARA O CÁLCULO DE COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

A seguir encontra-se uma breve discussão das principais correlações empíricas para a transferência de massa existentes na literatura, as quais foram selecionadas com o objetivo de que sua validade para o sistema em questão fosse testada. São apresentadas correlações para a determinação dos coeficientes de transferência de massa dos filmes líquido e gasoso bem como correlações adequadas à determinação da área interfacial.

III.2.1) Área Interfacial Efetiva

Shulman *et alii* (1955b) afirmam que a área interfacial efetiva é uma função das propriedades do líquido empregado e da natureza da superfície do recheio.

Deve-se distinguir três tipos de área específica presentes em correlações empíricas, a saber, área específica do recheio (a_t), área molhada por unidade de volume do leito (a_v) e área interfacial efetiva (a_e). A primeira representa a porção exposta do recheio quando o leito se encontra seco, e pode ser determinada a partir das dimensões das partículas individuais e da porosidade do leito. A área molhada depende da capacidade de retenção de líquido apresentada pela coluna, independentemente das condições de escoamento do gás e é representada pela fração da área específica do recheio que permanece coberta pelo líquido nas condições de operação da coluna. Finalmente, a área interfacial

efetiva, como o nome indica, é aquela por meio da qual realmente se dá o contato eficiente entre as fases, responsável pela transferência de massa. Segundo Shulman *et alii* (1955b) há diferenças importantes entre as áreas molhada e efetiva. A área molhada aumenta à medida que diminui o tamanho do recheio. Com a área efetiva acontece o contrário, isto é, ela é tanto menor quanto menor forem as partículas que compõem o leito empacotado. Este efeito foi justificado pela existência de uma grande quantidade de líquido não-circulante nas colunas recheadas com partículas menores. Este líquido permanece estático, na forma de pequenos depósitos estagnados que, a partir do momento em que entram em equilíbrio com a fase gasosa, tornam-se marginais ao processo.

O efeito da energia cinética do gás deve ser incluído na análise da área efetiva por sua influência na ondulação da superfície, na dispersão de gotículas de líquido e na ocorrência de bolhas de gás nos depósitos de líquido (Bravo e Fair, 1981). Maiores fluxos de líquido, por sua vez, contribuem para aumentar a área molhada, provocam ondulações na superfície e tornam mais frequente a renovação de depósitos de líquido estagnado. Pratt (1951) sustenta que o coeficiente de transferência de massa baseado na área superficial total do recheio aumenta rapidamente com a taxa de líquido até um valor crítico, a partir do qual permanece aproximadamente constante. A taxa de líquido correspondente a esse valor crítico é a menor vazão de líquido na qual o recheio é completamente molhado, ou na qual o maior grau de molhabilidade possível é obtido. A molhabilidade, portanto, é

indicada como um fator decisivo para a formação da área interfacial efetiva. Sendo assim, deve-se incluir nessa discussão, a magnitude da tensão superficial, já que esta é a variável mais intimamente ligada a esse aspecto da operação. Foi observado por Yoshida e Koyanagi (1962) que, quanto menor for a taxa de escoamento do líquido, maior será o efeito da tensão superficial na molhabilidade de um leito. Bravo e Fair (1982) argumentam que sistemas com menores tensões superficiais deveriam proporcionar maior molhabilidade, além de levar à formação de gotículas de menor diâmetro, aumentando a área interfacial. Por outro lado, menores tensões superficiais fariam com que o filme líquido se separasse mais facilmente do recheio em taxas de escoamento do gás mais elevadas, reduzindo a eficiência do leito recheado.

Outro fator que influencia a formação da área interfacial efetiva é a viscosidade do líquido. Rizzuti *et alii* (1981) verificaram a influência dessa variável no processo de absorção de CO_2 e obtiveram uma correlação para a área efetiva, na qual a viscosidade aparece elevada à potência de 0,70. Shulman *et alii* (1955c) observaram que, para viscosidades abaixo de 12 cp, a quantidade de líquido retido no leito recheado durante a operação aumenta com a viscosidade elevada à potência de 0,13. Para viscosidades maiores que 12 cp (em anéis de Raschig) e maiores que 20 cp (em selas de Berl), a potência da viscosidade muda para 0,31.

Existem algumas correlações propostas para o cálculo da área interfacial. Rizzuti *et alii* (1981) apresentam uma correlação simples, dependente apenas da viscosidade e da taxa de escoamento

da fase líquida:

$$a_o = 39\nu^{0,70} (G_L M_L / \rho_L)^{0,326} \quad (\text{III.12})$$

onde

a_o = Área efetiva de transferência de massa, cm^2/cm^3 .

ν = Viscosidade cinemática do líquido, cm^2/s .

G_L = Velocidade superficial molar do líquido, $\text{gmol}/\text{cm}^2.\text{s}$.

M_L = Massa molecular do líquido, g/gmol .

ρ = Densidade do líquido, g/cm^3 .

A eq. (III.12) foi obtida com dados de absorção de CO_2 por uma mistura de carbonato/bicarbonato/arseniato.

Bravo e Fair (1982) propõe uma correlação para colunas de destilação em escala comercial onde a área efetiva é dada por :

$$a_o = 0,498a_i \left(\frac{\sigma^{0,5}}{z^{0,4}} \right) \left[\left(\frac{\mu_L G_{mL}}{\rho_L \sigma f_c} \right) \left(\frac{6G_{mL}}{a_i \mu_a} \right) \right]^{0,392} \quad (\text{III.13})$$

onde

a_i = Área superficial do recheio seco, ft^2/ft^3 .

σ = Tensão superficial do líquido, dynas/cm.

z = Altura do leito recheado, ft.

μ_L = Viscosidade do líquido, $\text{lb}/\text{ft}.\text{s}$.

ρ_L = Densidade do líquido, lb/ft^3 .

G_{mL} = Velocidade superficial mássica do líquido, $\text{lb}/\text{ft}^2.\text{s}$.

f_c = Fator de conversão 1 $\text{lb}/453,6 \text{ g}$.

G_{m_0} = Velocidade superficial mássica do vapor, lb/ft².s.

μ_0 = Viscosidade da fase vapor, lb/ft.s.

A equação acima foi testada em 11 sistemas diferentes, ficando o erro absoluto em torno de 22%.

Supondo que a área superficial molhada é idêntica à área interfacial efetiva, Onda *et alii* (1968) publicaram uma equação que leva em conta a tensão superficial do líquido e um parâmetro empírico relativo ao material do recheio, denominado energia superficial do material do recheio (σ_c). A relação é a seguinte:

$$\frac{a_v}{a_t} = 1 - \exp \left[-1,45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma} \right)^{0,75} \left(\frac{G_{m_L}}{a_t \mu_L} \right)^{0,1} \left(\frac{G_{m_L}^2 a_t}{\rho_L^2 g} \right)^{-0,05} \left(\frac{G_{m_L}^2}{\rho_L \sigma a_t} \right)^{0,2} \right] \quad (\text{III.14})$$

onde

a_v = Área superficial molhada, m²/m³.

a_t = Área superficial total do recheio, m²/m³.

σ_c = Tensão superficial crítica do material do recheio, dynas/cm.

σ = Tensão superficial do líquido, dynas/cm.

G_{m_L} = Velocidade superficial mássica do líquido, kg/m².h.

μ_L = Viscosidade do líquido, kg/m.h.

ρ_L = Densidade do líquido, kg/m³.

g = constante gravitacional, 1,27×10⁸ m/h².

A equação (III.14) mostrou ser aplicável com um erro máximo de ^{+20%} a colunas empacotadas com anéis de Raschig, selas

de Berl e esferas, feitos de cerâmica, vidro ou PVC, cobertos ou não com filme de parafina. Esta correlação foi originalmente desenvolvida para absorção de gases, porém sua aplicabilidade à destilação foi confirmada após a realização de testes adequados.

Considerando as três equações apresentadas, verifica-se que a eq. (III.12) tem pouca probabilidade de adequar-se à descrição da área efetiva para sistemas diversos daquele para o qual foi obtida, pois ao contrário das eqs. (III.13) e (III.14), não apresenta, por exemplo, nenhuma dependência da tensão superficial, que é uma propriedade reconhecidamente importante na predição da área de transferência de massa. Os próprios autores, Rizzuti *et alii* não recomendam a extrapolação da eq. (III.12) para valores de viscosidade significativamente diferentes daqueles empregados em seus experimentos (ν variando de $1,035 \times 10^{-2}$ a $1,55 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$).

A correlação apresentada por Bravo e Fair (1982), por sua vez, tem a vantagem de ter sido obtida a partir de resultados de vários sistemas e tipos de recheio e de ser específica para a destilação. Entretanto, é recomendada para a descrição da área efetiva de transferência de massa em equipamentos de dimensões comerciais, com recheios de diâmetro nominal entre 1 e 3 polegadas. A diferença fundamental entre as eqs. (III.13) e (III.14) é o fato de que a primeira inclui um grupo adimensional relativo à fase vapor, evidenciando que esta também tem influência na formação da área efetiva.

A eq. (III.14) não apresenta nenhuma dependência das condições da fase vapor porque seus autores admitem que a área da

interface líquido-vapor é idêntica à área molhada do recheio. A correlação de Onda *et alii* (1968) é útil quando se trata de trabalhos em escala de laboratório porque foi desenvolvida incluindo dados obtidos em equipamentos desse porte.

III.2.2) Coeficientes de Transferência de Massa do Filme Gasoso

As correlações existentes para a predição do coeficiente de transferência de massa do filme gasoso são, em sua maioria, dependentes da viscosidade, densidade e difusividade da fase vapor.

Sherwood e Holloway (1940) realizaram um trabalho pioneiro nesse campo, apresentando uma equação para o cálculo da altura de uma unidade de transferência da fase gasosa:

$$h_G = \frac{1,01 G_{m_G}^{0,31}}{G_{m_L}^{0,33}} \quad \text{(III.15)}$$

onde

h_G = Altura de uma unidade de transferência de massa da fase gasosa, ft.

G_{m_G} = Velocidade superficial mássica da fase gasosa, lb/h.ft².

G_{m_L} = Velocidade superficial mássica da fase líquida, lb/h.ft².

Essa equação não é geralmente recomendada por não reproduzir adequadamente os dados experimentais de diversos autores.

Bolles e Fair (1982) publicaram uma versão melhorada do modelo de Cornell *et alii* (1960), que foi a primeira equação geral para transferência de massa em colunas de recheio.

$$h_g = \psi \frac{(d_c')^m (z/10)^{1/3}}{(G_{m_L} f_\mu f_\rho f_\sigma)^n} (\mu_g / \rho_g D_g)^{1/2} \quad (\text{III.16})$$

onde

h_g = Altura de uma unidade de transferência de massa da fase gasosa, ft.

ψ = Parâmetro do recheio obtido em gráficos apresentados por Bolles e Fair (1982).

d_c' = O menor entre d_c (diâmetro da coluna) e 2, ft.

m = 1,24 (anéis) ou 1,11 (selas)

n = 0,6 (anéis) ou 0,5 (selas)

z = Altura do leito, ft.

μ_g = Viscosidade do vapor, lb/ft.h.

ρ_g = Densidade do vapor, lb/ft.³.

D_g = Coeficiente de difusão do componente chave, ft²/h.

f_μ = $(\mu_L/2,42)^{0,16}$, adimensional.

f_ρ = $(\rho_L/62,4)^{-1,25}$, adimensional.

f_σ = $(\sigma_L/72,8)^{-0,8}$, adimensional.

μ_L = Viscosidade do líquido, lb/ft.h.

ρ_L = Densidade do líquido, lb/ft.³.

σ_L = Tensão superficial do líquido, dynas/cm.

G_{m_L} = Velocidade superficial mássica do líquido, lb/ft².h.

Após o agrupamento de dados para absorção publicados por vários autores, Onda *et alii* (1968) verificaram que a equação que melhor reproduzia os resultados experimentais era a seguinte:

$$\frac{k_g RT}{a_t D_g P} = 5,23 \left(\frac{G_{m_g}}{a_t \mu_g} \right)^{0,7} \left(\frac{\mu_g}{\rho_g D_g} \right)^{1/3} (a_t d_p)^{-2,0} \quad \text{(III.17)}$$

onde

k_g = Coeficiente de transferência de massa do filme gasoso, kmol/m².h.Δy.

R = Constante dos gases ideais, 0,08205 m³.atm/kmol.K.

T = Temperatura absoluta, K.

P = Pressão total do sistema, atm.

a_t = Área superficial total do recheio, m²/m³.

D_g = Coeficiente de difusão na fase gasosa, m²/h.

G_{m_g} = Velocidade superficial mássica da fase gasosa, kg/m².h.

μ_g = Viscosidade da fase gasosa, kg/m.h.

ρ_g = Densidade da fase gasosa, kg/m³.

d_p = Diâmetro nominal das partículas do recheio, m.

Os dados para anéis de Raschig e selas de Berl menores do que 15 mm são melhor descritos pela simples mudança da constante 5,23 na eq. (III.17) para 2,00. Nesse trabalho foram incluídos recheios com diâmetros na faixa de 3/8 - 2 polegadas. Krishnamurthy e Taylor (1985), após o exame de diversas correlações e atendendo às recomendações de outros autores,

utilizaram a eq. (III.17) para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa do filme gasoso em seu trabalho de simulação de colunas de destilação recheadas, obtendo bons resultados.

A comparação das três equações apresentadas para o cálculo de h_g ou k_g deixa a eq. (III.15) em desvantagem, já que ela não leva em conta nem mesmo o efeito da difusividade. A eq. (III.16), apresentada por Bolles e Fair (1982), por ser uma medida de h_g , inclui variáveis importantes na quantificação da área de transferência de massa, como por exemplo, a altura e o diâmetro do leito e as propriedades da fase líquida, o que não acontece com a correlação de Onda et alii (1968), que sendo uma equação para a determinação do coeficiente de transferência de massa do filme gasoso isolado da área interfacial, é independente das características da fase líquida.

O conjunto de variáveis utilizadas na obtenção da eq. (III.16) inclui diâmetros de colunas na faixa de 0,82 a 4,0 ft, recheios dos tipos anel de Raschig de cerâmica ou metal, sela de Berl de cerâmica e anel de Pall de metal com tamanho nominal entre 0,6 a 3 polegadas. Enquanto isso, a eq. (III.17) inclui dados para todos esses tipos de recheio, porém, inclui anéis de Raschig de vidro e polietileno, com partículas de diâmetro desde 10 mm até 2 polegadas.

III.2.3) Coefficientes de Transferência de Massa do Filme Líquido

Existem inúmeras correlações aplicáveis ao cálculo do coeficiente de transferência de massa da fase líquida, bem como alguns trabalhos cujo objetivo é contribuir para o esclarecimento do papel desempenhado pelas propriedades físicas da fase líquida na magnitude de tais coeficientes.

Mangers e Ponter (1980) realizaram um estudo sobre o efeito da viscosidade na resistência do filme líquido à transferência de massa em uma coluna recheada. O sistema utilizado por estes autores foi a absorção de CO_2 em água pura e em soluções aquosas de glicerol a 25°C , cobrindo uma faixa de viscosidades de 0,9 a 26 cP, em uma coluna de vidro recheada com anéis de Raschig também de vidro. Suas conclusões são sintetizadas a seguir. Em qualquer taxa de escoamento líquido, os valores de $k_L a_e$ diminuem com o aumento da viscosidade, o que pode ser atribuído tanto à redução da difusividade do soluto, quanto ao menor grau de mistura que ocorre na fase líquida. Considerando que a maioria das correlações aplicáveis ao cálculo de k_L apresentam uma dependência da raiz quadrada da difusividade, estes autores plotaram a razão $k_L a_e / D^{0,5}$ versus a taxa de escoamento do líquido, afirmando que esse tipo de representação revela a influência isolada da viscosidade. Observaram que, com o aumento da viscosidade cinemática (μ_L / ρ_L) , os valores de $k_L a_e / D^{0,5}$ inicialmente apresentam um máximo e então caem rapidamente, passando a crescer novamente quando ν atinge valores entre 0,2 - 0,25 cm^2/s . Além disso, esses efeitos são mais acentuados nas taxas maiores de

escoamento do líquido. Considerando que o grau de mistura na fase líquida deve, necessariamente, diminuir com o aumento da viscosidade, tal comportamento deve ser explicado pelo aumento na molhabilidade do vidro pelas soluções, à medida que a concentração de glicerol se eleva até 62%, como foi relatado por Ponter e Boyes (1972). Portanto, o decréscimo no grau de mistura é mais do que compensado por um substancial aumento na área interfacial devido à maior molhabilidade. Porém, no momento em que a área molhada atinge seu valor máximo, que permanecerá constante daí em diante, o aumento da viscosidade passa a ser significativo, provocando uma diminuição no coeficiente de transferência de massa da película líquida.

Au-Yeung e Ponter (1983) realizaram uma extensa revisão de equações empíricas e teóricas publicadas desde 1940 para a predição de coeficientes de transferência de massa do filme líquido em colunas recheadas. A mais antiga correlação apresentada, a de Sherwood e Holloway (1940), continua sendo uma das mais utilizadas. Nesta correlação $k_L a_e$ é dado por:

$$\frac{k_L a_e M_L}{\rho_L D_L} = \alpha \left(\frac{G_{mL}}{\mu_L} \right)^{1-n} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{0,5} \quad (III.18)$$

onde

α e n = Parâmetros dependentes do tipo e tamanho das partículas do recheio.

k_L = Coeficiente de transferência de massa do filme líquido, $\text{kmol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \Delta x$.

M_L = Massa molecular da fase líquida, kg/kmol .

- a_e = Área efetiva de transferência de massa, m^2/m^3 .
 $\mathcal{D}_L$ = Difusividade em fase líquida, m^2/s .
 G_{m_L} = Velocidade superficial mássica do líquido, $kg/m^2.s$.
 μ_L = Viscosidade do líquido, $kg/m.s$.
 ρ_L = Densidade do líquido, kg/m^3 .

Norman (1961) conseguiu reduzir as constantes para os diferentes recheios em uma só equação, com desvios máximos de $\pm 20\%$. A equação ficou assim:

$$\frac{k_L a_e M_L}{\rho_L \mathcal{D}_L} = 530 \left(\frac{G_{m_L}}{\mu_L} \right)^{0.75} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L \mathcal{D}_L} \right)^{0.5} \quad (III.19)$$

onde os símbolos têm o mesmo significado que na eq. (III.18).

Bolles e Fair (1982) apresentam o modelo desenvolvido por Cornell *et alii* (1960) para o cálculo da altura de uma unidade de transferência de massa da fase líquida:

$$h_L = \phi C_{fL} (z/10)^{0.15} (\mu_L / \rho_L \mathcal{D}_L)^{1/2} \quad (III.20)$$

onde

h_L = Altura de uma unidade de transferência de massa do filme líquido, ft.

ϕ e C_{fL} = Parâmetros que podem ser obtidos em gráficos apresentados por Bolles e Fair (1982), sendo ϕ função do tipo e tamanho do recheio e da velocidade superficial mássica da fase líquida, enquanto que C_{fL} é função da razão entre a velocidade

superficial do vapor nas condições de operação e a velocidade superficial do vapor no ponto de inundação da coluna.

z = Altura do leito recheado, ft.

μ_L = Viscosidade do líquido, lb/ft.h.

ρ_L = Densidade do líquido, lb/ft.³.

$\mathcal{D}_L$ = Difusividade do componente chave na fase líquida, ft.²/h.

Um modelo bastante utilizado, que também foi aplicado por Krishnamurthy e Taylor (1985) em seu trabalho de simulação de colunas de recheio, para o cálculo do coeficiente de transferência de massa da película líquida é o de Onda et alii (1968)

$$\frac{k_L M_L}{\rho_L} = 0,0051 \left(\frac{G_{m_L}}{a_v \mu_L} \right)^{2/3} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L \mathcal{D}_L} \right)^{-1/2} (a_t d_p)^{0,4} \left(\frac{\rho_L}{\mu_L g} \right)^{-1/3} \quad (\text{III.21})$$

onde

k_L = Coeficiente de transferência de massa do filme líquido, kmol/m².h.Δx.

M_L = Massa molecular da fase líquida, kg/kmol.

G_{m_L} = Velocidade superficial mássica do líquido, kg/m².h.

a_v = Área molhada do recheio, m²/m³.

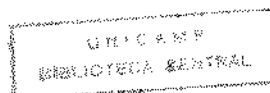
μ_L = Viscosidade do líquido, kg/m.h.

ρ_L = Densidade do líquido, kg/m³.

$\mathcal{D}_L$ = Difusividade na fase líquida, m²/h

a_t = Área superficial total do recheio, m²/m³.

d_p = Diâmetro nominal das partículas do recheio, m.



g = constante gravitacional, $1,27 \times 10^8 \text{ m/h}^2$.

O modelo acima foi desenvolvido a partir de dados experimentais de absorção, mas provou ser também adequado à destilação dentro de uma margem de erro de $\pm 30\%$.

As equações (III.19), (III.20) e (III.21) são dependentes, basicamente, dos mesmos parâmetros adimensionais: do número de Schmidt e de um parâmetro que indica o grau de inundação da coluna. Na equação (III.19), esse parâmetro é (G_{m_L}/μ_L) , na equação (III.20) é representado por ϕ e C_{fL} e na equação (III.21) é o número de Reynolds modificado, em função da área molhada, $(G_{m_L}/a\sqrt{\mu_L})$. As outras diferenças ficam por conta de que as correlações de Sherwood e Holloway (1940) e de Bolles e Fair (1982) aplicam-se à determinação do produto do coeficiente de transferência de massa do filme líquido pela área interfacial efetiva, enquanto que a equação proposta por Onda et alii (1968) fornece somente o coeficiente de transferência de massa do filme líquido. A equação (III.19) pode ser utilizada com segurança, segundo Au-Yeung e Ponter (1983) para soluções aquosas, com viscosidade até 1,5 cp em colunas recheadas com anéis de Raschig ou Selas de Berl na faixa de 0,95 a 7,62 cm. As faixas de aplicação das equações (III.20) e (III.21) são as mesmas indicadas para as equações (III.16) e (III.17), respectivamente.

III.3) DESENVOLVIMENTO DE UMA EQUAÇÃO PARA O CÁLCULO DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA DO FILME LÍQUIDO

Após a determinação dos coeficientes de transferência de massa experimentais, fez-se uma tentativa de reproduzi-los através de alguma das correlações existentes.

Foram testadas algumas equações empíricas para k_L , k_G e α_e ou para $k_G \alpha_e$ e $k_L \alpha_e$. Após o cálculo dos coeficientes de transferência de massa de cada película, estes eram transformados em coeficientes globais utilizando as equações abaixo:

$$\frac{1}{K_G \alpha_e} = \frac{1}{k_G \alpha_e} + \frac{m_{eq}}{k_L \alpha_e} \quad (\text{III.22})$$

$$\frac{1}{K_L \alpha_e} = \frac{1}{m_{eq} k_G \alpha_e} + \frac{1}{k_L \alpha_e} \quad (\text{III.23})$$

onde

m_{eq} = Inclinação da curva de equilíbrio do sistema.

As equações (III.22) e (III.23) são derivadas do conceito de aditividade das resistências à transferência de massa.

O uso das equações enumeradas no item (III.2) implica no conhecimento de diversas propriedades físicas, das fases líquida e vapor. Para a estimativa de tais propriedades optou-se pelo emprego de equações teóricas ou empíricas, já que a sua determinação experimental demandaria um enorme trabalho em vista

da quantidade de dados necessários. As propriedades a serem determinadas eram, geralmente, funções da composição do sistema e da temperatura e pressão às quais ele estava submetido. Sendo assim, tornou-se necessária a determinação de valores representativos dessas variáveis para as seções de esgotamento e de retificação da coluna. Os valores utilizados nos cálculos foram obtidos da forma descrita abaixo.

a) Temperatura

Como já foi mencionado na descrição do equipamento experimental, a coluna utilizada para a realização dos experimentos possuía algumas tomadas de temperatura, pelas quais era possível observar o perfil de temperatura estabelecido quando cada experimento entrava em regime permanente. Infelizmente, por limitações de ordem prática, os termopares estavam colocados somente no início e no fim de cada um dos leitos recheados, isto é, os leitos correspondentes às seções de esgotamento e retificação da coluna. No entanto, como a variação da temperatura em cada seção da coluna era pequena, foram utilizadas temperaturas médias, calculadas pelas equações abaixo:

$$T_E = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad (\text{III.24})$$

$$T_R = \frac{T_3 + T_4}{2} \quad (\text{III.25})$$

onde

T_E = Temperatura da seção de esgotamento da coluna, °C.

T_R = Temperatura da seção de retificação da coluna, °C.

Essa aproximação torna-se aceitável quando se observa um perfil de temperatura típico da destilação extrativa (Fig. III.4 ou Fig. I.2 no Apêndice I). A temperatura permanece quase constante desde o ponto de introdução do solvente até o ponto imediatamente anterior à entrada da alimentação, correspondendo aos pontos T_4 e T_3 , respectivamente. A partir daí, isto é, desde logo abaixo da alimentação (T_2) até o final da coluna (T_1) a temperatura assume um novo valor, aproximadamente constante. Os pontos correspondentes às tomadas de temperatura, T_1 , T_2 , T_3 e T_4 , podem ser localizados na Fig. (II.1).

b) Concentração

Novamente foi necessário estabelecer um valor médio para cada uma das seções da coluna. Para isto foram utilizadas as eqs. (III.9) e (III.10) correspondentes às linhas de operação do equipamento. Deve-se recordar que para a construção das linhas de operação admitiu-se, com base nos perfis de concentração experimentais e teóricos apresentados na Fig. (III.3), que a concentração de solvente permanece constante em cada seção da coluna. O perfil de concentrações apresentado no Apêndice I, para a destilação extrativa em uma coluna de pratos (Fig. I.1) também confirma essa tendência. Já o etanol e a água apresentam maior variação em suas concentrações em cada seção da coluna, porém, estas variações não provocam alterações significativas nas propriedades físicas calculadas. Sendo assim, adotou-se o seguinte

procedimento para a determinação da composição média de cada fase:

FASE LIQUIDA - as frações molares de etileno glicol consideradas foram as mesmas utilizadas na construção das linhas de operação (ver Apêndice E, derivação das eqs. E.8 e E.14). Já as frações molares de etanol e água foram obtidas, para a seção de esgotamento, como a média simples entre os valores obtidos na reta de operação no ponto de introdução da alimentação e o ponto correspondente ao final do leito recheado. Para a seção de retificação, considerou-se que a fração molar de etanol livre de solvente na extremidade superior do leito recheado era igual à fração molar de etanol no topo da coluna. Dessa forma, foi calculada a média entre os valores obtidos na linha de operação no ponto correspondente ao topo da coluna e no ponto de introdução da alimentação. Os valores lidos correspondem às frações molares livres de solvente, as quais foram convertidas a valores reais através da equação (III.3) aplicada para o etanol e para a água.

FASE VAPOR - Considerou-se que a fase vapor era composta apenas por etanol e água, como já foi admitido no cálculo dos coeficientes de transferência de massa experimentais. Adotou-se, então, o mesmo procedimento descrito no item que trata da fase líquida, com a exceção de que as frações molares de etanol e água obtidas nas linhas de operação já representam os valores reais, pois $y_3 = 0$.

De posse dos valores médios de temperatura e composição

para as seções de retificação e esgotamento, procedeu-se à avaliação das propriedades físicas relevantes para a determinação teórica dos coeficientes de transferência de massa. A exemplo de outros autores (Krishnamurthy e Taylor, 1985) optou-se pelo uso de métodos de predição descritos por Reid *et alii* (1977). Todos os métodos e equações utilizados encontram-se detalhados no Apêndice G. A avaliação dessas propriedades físicas foi realizada por um software elaborado especialmente para este trabalho, pois a quantidade de cálculos a serem efetuados era bastante grande.

Três correlações de diferentes autores foram selecionadas e incluídas no software mencionado acima. A primeira correlação escolhida foi a de Onda *et alii* (1968), que inclui as eqs. (III.14), (III.17) e (III.21), que fornecem, respectivamente a área interfacial, o coeficiente da película gasosa e o coeficiente da película líquida. Esta correlação foi selecionada por ter sido obtida a partir de dados que incluíam colunas com anéis de Raschig de vidro e com dimensões mais próximas daquelas utilizadas neste trabalho. Em segundo lugar, seguindo as recomendações de Au-Yeung e Ponter (1983), foi escolhida a equação de Sherwood e Holloway (1940) com as constantes regredidas por Norman (1961) para o cálculo do coeficiente de película $k_L a_o$, eq. (III.19). A eq. (III.15), para o coeficiente da película gasosa, foi utilizada como complemento. Testou-se, ainda, a correlação de Bolles e Fair (1982), dada pelas eqs. (III.16) e (III.20), com parâmetros. Algumas das equações acima fornecem a altura de uma unidade de transferência de massa, que podem ser convertidas para coeficientes de transferência de massa pelas relações abaixo:

$$k_G a_e = \frac{G_G}{h_G} \quad (\text{III.26})$$

$$k_L a_e = \frac{G_L}{h_L} \quad (\text{III.27})$$

onde

$k_G a_e$ = Coeficiente de transferência de massa do filme gasoso multiplicado pela área efetiva de transferência de massa, $\text{kmol/h.m}^3.\Delta y$.

G_G = Velocidade superficial molar da fase gasosa, kmol/h.m^2 .

h_G = Altura de uma unidade de transferência de massa do filme gasoso, m.

$k_L a_e$ = Coeficiente de transferência de massa do filme líquido multiplicado pela área efetiva de transferência de massa, $\text{kmol/h.m}^3.\Delta x$.

G_L = Velocidade superficial molar da fase líquida, kmol/h.m^2 .

h_L = Altura de uma unidade de transferência de massa do filme líquido, m.

Depois de calculados os coeficientes de cada filme, estes foram convertidos em coeficientes globais pelas eqs. (III.22) e (III.23). Porém, antes disso foi preciso avaliar m_{eq} , que é a inclinação da curva de equilíbrio no ponto ou na região a que se refere o coeficiente de transferência de massa. Como já foi dito, foram calculados coeficientes médios para as regiões de esgotamento e retificação da coluna e, portanto, m_{eq} deveria

corresponder à média em cada uma dessas regiões. Isto equivale a considerar que a curva de equilíbrio do sistema fosse composta por duas retas de inclinações diferentes, correspondentes a cada seção da coluna.

Yoshida *et alii* (1954) tendo enfrentado o mesmo problema, usaram uma definição de m_{eq} derivada das eqs. (III.22) e (III.23). Dividindo a eq. (III.22) pela eq. (III.23) obtém-se:

$$\frac{K_L a_e}{K_G a_e} = \left(\frac{k_L a_e + m_{eq} k_G a_e}{k_G a_e k_L a_e} \right) \left(\frac{m_{eq} k_G a_e k_L a_e}{k_L a_e + m_{eq} k_G a_e} \right) \quad (III.28)$$

que resulta em

$$m_{eq} = \frac{K_L a_e}{K_G a_e} \quad (III.29)$$

Os valores dos coeficientes globais são conhecidos experimentalmente e, portanto, a eq. (III.29) é uma maneira prática de obter-se um valor médio para m_{eq} . Este foi o procedimento adotado neste trabalho.

Após o cálculo dos coeficientes globais pelas equações citadas acima, procedeu-se à sua comparação com os valores experimentais.

A equação de Bolles e Fair (1982) resultou em valores de $K_G a_e$ geralmente bem maiores do que os obtidos experimentalmente (ver Tab. H.1, Apêndice H). No entanto, já era esperado que essa equação não tivesse um bom desempenho na descrição dos dados porque, como mostram as eqs. (III.16) e (III.20) para o cálculo de h_G e h_L , é necessário o conhecimento de diversos parâmetros

empíricos. Entretanto, as dimensões dos equipamentos para os quais estes parâmetros foram determinados são significativamente maiores do que a coluna utilizada no presente trabalho. Dessa forma, os cálculos foram efetuados com valores adequados a equipamentos maiores, o que certamente provocou um erro considerável.

Os valores de $K_o a_o$ fornecidos pela equação de Sherwood e Holloway (1940) aparentemente ficaram mais próximos dos resultados experimentais, apresentando um erro médio em torno de 30% (resultados apresentados na Tab. H.2, Apêndice H), com exceção de quatro pontos que apresentaram um erro bem maior. Porém, a observação dos coeficientes calculados para cada filme mostra que, embora os valores de $k_L a_o$ resultantes das eqs. (III.19) e (III.20) sejam bastante próximos, os valores de $k_o a_o$ são totalmente diferentes. A correlação de Bolles e Fair (1982) indica que a etapa controladora do processo é a transferência de massa em fase líquida, enquanto que a equação de Sherwood e Holloway (1940) revela o contrário. Pela comparação das eqs. (III.16) e (III.15), a conclusão a que se chega é que o resultado mais confiável é o fornecido pela primeira, pois a equação proposta por Sherwood e Holloway é muito simplificada, não incluindo nenhuma propriedade do sistema a que se refere.

Os resultados das eqs. (III.14), (III.17) e (III.21), correlação de Onda et alii (1968), também se revelaram sistematicamente superiores aos experimentais (resultados apresentados na Tab. H.3, Apêndice H). No entanto, a magnitude dos coeficientes de cada fase sugere que o controle do processo de transferência de massa não se encontra em apenas uma das fases. Em

alguns experimentos, os valores de $k_a a_e$ e de $k_L a_e$ têm grandeza semelhante, enquanto que em outros, existe uma clara superioridade de um dos coeficientes. Na maioria dos casos, o controle do processo de transferência de massa está na fase líquida quando se trata da seção de retificação da coluna e na fase vapor quando se trata da seção de esgotamento. Isto poderia ser explicado em função de duas variáveis. Em primeiro lugar, as velocidades superficiais do líquido são maiores na seção de esgotamento do que na seção de retificação, o que contribui para o aumento de $k_L a_e$. Por outro lado, a concentração de etileno glicol é sempre superior na seção de retificação, o que provoca o aumento da viscosidade e a diminuição da difusividade do etanol na fase líquida.

Não existe um consenso entre os pesquisadores dessa área sobre qual das fases controla o processo de transferência de massa na destilação. Por exemplo, Furnas e Taylor (1940) afirmam que a destilação da mistura etanol/água em coluna de recheio é controlada pela fase líquida. Onda *et alii* (1968) recomendam que, na destilação em coluna de recheio, as resistências de ambas as fases devem ser consideradas. Enquanto isso, Bolles e Fair (1982) e Pratt (1951) afirmam que na maioria dos sistemas destilados em colunas de recheio, a transferência de massa na fase gasosa é a etapa controladora.

A tentativa de descrição dos coeficientes de transferência de massa experimentais por uma das correlações apresentadas não foi bem sucedida em termos de coeficientes globais de transferência de massa, provavelmente devido às particularidades da destilação extrativa e do solvente utilizado.

Uma forma de indentificar a origem das diferenças entre os resultados experimentais e teóricos seria o conhecimento da grandeza relativa dos coeficientes de transferência de massa de cada fase do sistema. Em destilação a determinação experimental dessas quantidades é muito complicada, pois envolve a medida de concentrações na interface líquido-vapor ou a utilização de um sistema em que se sabe, previamente, que a transferência em uma das fases controla o processo.

No sistema etanol/água/etileno glicol, existe pouca probabilidade de que a resistência à transferência de massa da fase líquida seja desprezível, devido às suas características físicas. Nas Tabs. (G.1) e (G.2) do Apêndice G encontram-se as propriedades físicas das fases líquida e vapor calculadas para cada experimento, em função da concentração e temperatura médias de cada seção da coluna. Verifica-se que sempre que ocorre um aumento na concentração de etileno glicol na fase líquida, a sua viscosidade aumenta e a difusividade do etanol diminui. Isso demonstra que a presença do solvente afeta negativamente a transferência de massa na fase líquida, enquanto que na fase vapor, por não existir etileno glicol, esse efeito não ocorre. Sendo assim, é bastante razoável a hipótese de que a causa das discrepâncias entre os coeficientes determinados experimentalmente e aqueles calculados através das correlações empíricas seja o coeficiente de transferência de massa da fase líquida e a área interfacial.

Se a fase vapor do sistema aqui estudado não apresenta propriedades físicas ou características que a façam diferir

significativamente de outros sistemas comumente empregados na obtenção de correlações empíricas para a predição de coeficientes de transferência de massa, pode-se supor, então, que as correlações existentes para a predição de k_o também sejam adequadas à descrição dos coeficientes de transferência de massa da fase gasosa durante a destilação extrativa de etanol/água.

O conhecimento dos valores de k_o , de α_e e dos coeficientes globais de transferência de massa permitiria a determinação dos valores de k_L correspondentes às experiências realizadas, através das eqs. (III.22) e (III.23) e, a partir daí, o esclarecimento das questões acerca das diferenças entre o processo de transferência de massa na destilação extrativa e na destilação convencional.

Com esse objetivo foram escolhidas as eqs. (III.17) e (III.14) para a estimativa de k_o e α_e . Estas equações foram selecionadas devido às condições experimentais em que foram obtidas. Onda *et alii* (1968) mostram que a eq. (III.17) com a constante 5,23 substituída por 2,00 reproduz, dentro de uma faixa de ± 30 % de erro, valores de k_o para absorção em leitos recheados com partículas entre 10 e 15 mm. A sua aplicação em destilação também foi testada, inclusive para o sistema etanol/água e os resultados, segundo os autores, são aceitáveis. A eq. (III.17) também tem a seu favor, o fato de ter sido utilizada em trabalhos de simulação de colunas de destilação recheadas (Krishnamurthy e Taylor, 1985) e para a obtenção de correlações para área de transferência de massa (Bravo e Fair, 1982). Enquanto isso, a correlação de Bolles e Fair (1982) é aplicável em equipamentos com

dimensões bem maiores tornando muito difícil a obtenção dos parâmetros necessários à sua utilização.

Para a determinação da área interfacial foi escolhida a eq. (III.14) por razões semelhantes às citadas acima. A eq. (III.13), apesar de ter sido determinada especialmente para destilação, foi obtida para equipamentos de dimensões bem maiores e para recheios de materiais normalmente empregados industrialmente. Já a eq. (III.14) possui um parâmetro, σ_c , com valores tabelados para diversos materiais, inclusive o vidro. A única desvantagem da eq. (III.14) é a de que considera a área efetiva igual à área molhada.

Os coeficientes de transferência de massa do filme líquido resultantes da aplicação da eq. (III.23) em combinação com as eqs. (III.17) e (III.14) podem ser observados na Tab. (III.5), juntamente com os coeficientes da fase gasosa (eq. III.17) e com os valores da área interfacial (eq. III.14). Estes mesmos dados encontram-se graficados em função do número de Reynolds da fase líquida na Fig. (III.8), onde fica claro que a etapa controladora do processo de transferência de massa é a transferência na fase líquida, pois os valores de k_g são bem superiores aos de k_L . Isso comprova a hipótese inicial deste trabalho, segundo a qual as propriedades físicas da fase líquida na destilação extrativa, por serem diferentes daquelas encontradas na destilação convencional poderiam afetar negativamente a eficiência da transferência de massa.

Uma vez determinados os coeficientes k_L , que na Tab. (III.5) aparecem multiplicados por σ_c (eq. III.14), estes foram

Tab. III.5 - Coeficientes de transferência de massa de cada filme utilizando as eqs. (III.14), (III.17) e (III.23).

Nº Exp.	Seção	$k_a a_e$ (kmol/h.m ³)	a_e (m ² /m ³)	$K_L a_e$ (kmol/h.m ³)	$k_L a_e$ (kmol/h.m ³)
08	esq.	344,591	315,268	18,753	21,533
14	esq.	369,589	314,276	6,220	6,537
14	ret.	321,573	282,325	10,067	11,434
15	esq.	372,835	336,188	46,758	53,252
15	ret.	340,552	292,824	21,491	24,978
16	esq.	417,990	334,930	25,799	28,134
16	ret.	381,037	296,752	21,463	25,046
17	esq.	429,145	333,446	17,583	18,573
17	ret.	531,833	335,114	29,765	34,416
18	esq.	650,657	386,349	11,604	12,170
18	ret.	761,461	370,360	22,811	24,110
20	esq.	173,910	254,652	18,195	20,192
20	ret.	223,925	256,786	11,392	12,916
21	esq.	244,867	236,811	37,169	44,071
21	ret.	290,592	223,705	17,838	19,820
22	esq.	612,623	318,575	48,024	53,202
22	ret.	702,796	299,568	39,534	44,067
23	esq.	475,468	294,767	45,320	50,965
23	ret.	536,461	272,176	21,070	22,563

utilizados para a obtenção de uma correlação adequada à estimativa de coeficientes de transferência de massa do filme líquido em situações semelhantes às utilizadas experimentalmente.

Os valores de k_L foram submetidos a uma regressão linear múltipla em função dos números adimensionais Reynolds e Schmidt, os quais contêm as variáveis de maior relevância no processo. A equação resultante, dimensionalmente correta, foi a seguinte:

$$\left(\frac{k_L M_L}{\rho_L \mathcal{D}_L a_t} \right) = 0,0053 \left(\frac{G_{m_L}}{a_t \mu_L} \right)^{0,79} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L \mathcal{D}_L} \right)^{0,77} \quad \text{(III.30)}$$

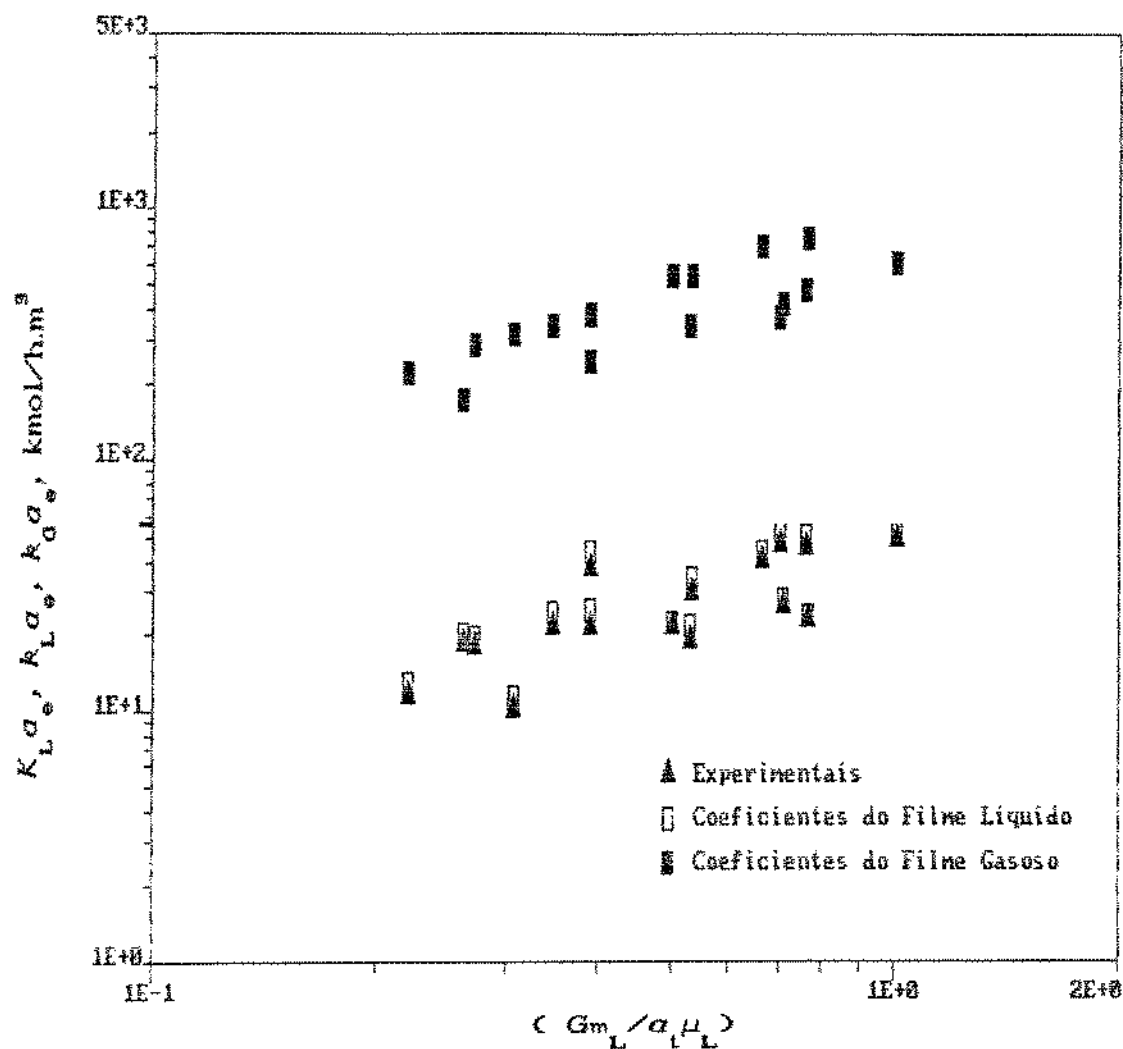


Fig. III.8 - Coeficientes de transferência de massa dos filmes líquido e gasoso em função do número de Reynolds da fase líquida.

onde

k_L = Coeficiente de transferência de massa do filme líquido, $\text{kmol/h.m}^2.\Delta x$.

M_L = Peso molecular da fase líquida, kg/kmol .

ρ_L = Densidade da fase líquida, kg/m^3 .

$\mathcal{D}_L$ = Difusividade do etanol no líquido, m^2/h .

α_t = Área superficial do recheio seco, m^2/m^3 .

μ_L = Viscosidade do líquido, kg/m.h.

G_{m_L} = Velocidade superficial mássica da fase líquida, kg/h.m².

Os valores dos coeficientes globais de transferência de massa reproduzidos pelo conjunto das eqs. (III.14), (III.17), (III.30), (III.22) e (III.23), com m_{eq} dado pela eq. (III.29) são apresentados na Tab. (III.6), enquanto que uma comparação gráfica pode ser feita através da Fig. (III.9). Os resultados das experiências número 14, 17 e 18 para a seção de esgotamento foram desprezados porque durante a realização dessas experiências a seção de esgotamento da coluna estava operando com vazões muito altas, provavelmente perto do ponto de inundação. De fato, os coeficientes de transferência de massa resultantes não seguem a tendência do conjunto, apresentando valores bem menores do que o esperado.

A concordância dos resultados é razoável, porém existem alguns pontos onde a diferença percentual entre os coeficientes experimentais e teóricos é grande, chegando até 60%.

A representação dos resultados experimentais pela eq. (III.30) implica na hipótese de que toda a influência do etileno glicol se dá no coeficiente do filme líquido do sistema. No entanto, as características da fase líquida também afetam de maneira significativa a formação da área de transferência de massa, o que não é evidenciado quando se utiliza a eq. (III.14) para o cálculo de α_e . Como não foram realizadas medições experimentais da área, a forma mais adequada de tratar o problema seria a obtenção de valores do produto $k_L \alpha_e$, o que permitiria a

Tab. III.6 - Coeficientes globais de transferência de massa experimentais e determinados pelas eqs. (III.14), (III.17), (III.22), (III.23), (III.29) e (III.30).

Nº e Seção	$K_L a_e$, exp. (kmol/h.m ³)	$K_L a_e$, corr. (kmol/h.m ³)	Δ%	$K_G a_e$, exp. (kmol/h.m ³)	$K_G a_e$, corr. (kmol/h.m ³)	Δ%
08 esg	18,753	23,822	27,0	44,414	56,449	27,1
14 esg	6,220	20,435	--	17,947	58,890	--
14 ret	10,067	12,936	28,5	38,483	49,376	28,3
15 esg	46,758	46,531	0,5	45,503	45,294	0,5
15 ret	21,491	17,352	19,3	47,481	38,305	19,3
16 esg	25,799	37,876	46,8	34,709	50,976	46,9
16 ret	21,463	18,217	15,1	54,484	46,236	15,1
17 esg	17,583	41,426	--	23,084	54,365	--
17 ret	29,765	25,967	12,8	71,995	62,874	12,7
18 esg	11,604	51,545	--	31,033	137,820	--
18 ret	22,811	37,224	63,2	41,118	67,070	63,1
20 esg	18,195	22,197	22,0	17,220	21,000	22,0
20 ret	11,392	12,058	5,9	26,410	27,977	5,9
21 esg	37,169	21,610	41,9	38,371	22,302	41,9
21 ret	17,838	15,670	12,2	29,111	25,611	12,0
22 esg	48,024	50,943	6,1	59,475	63,127	6,1
22 ret	39,534	32,552	17,7	72,151	59,401	17,7
23 esg	45,320	39,904	12,0	52,723	46,400	12,0
23 ret	21.070	27,085	28,6	35,755	45,984	28,6

identificação do efeito de cada propriedade do sistema tanto no coeficiente de transferência de massa do filme líquido, quanto na formação da área interfacial.

Tendo em vista a magnitude relativa dos coeficientes k_G e k_L (Fig. III.8), conclui-se que a resistência à transferência de massa da fase gasosa é muito pequena, sendo possível ignorar o termo $(1/m_{eq} k_G a_e)$ na eq. (III.23) sem a introdução de um erro significativo. Dessa forma, admite-se a igualdade entre o coeficiente global baseado nas concentrações da fase líquida e o coeficiente do filme líquido.

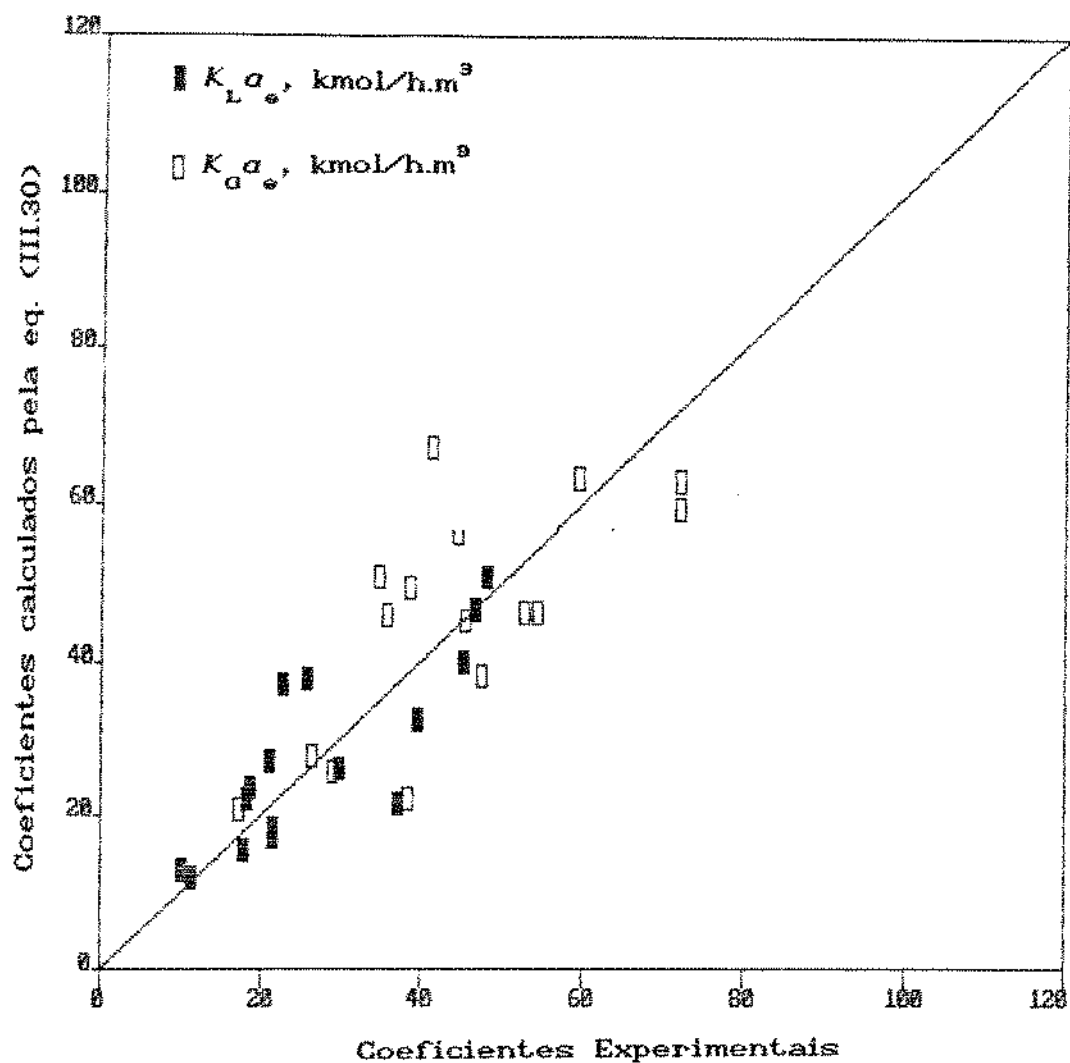


Fig. III.9 - Comparação entre os coeficientes globais experimentais e calculados pelo conjunto das eqs. (III.14), (III.17), (III.22), (III.23), (III.29) e (III.30).

$$k_L a_e = K_L a_e \quad (\text{III.31})$$

Essa aproximação direta permite a determinação de uma correlação para o produto $k_L a_e$ sem a obrigatoriedade de estabelecermos previamente se a influência do etileno glicol se dá

na formação da área de transferência ou no coeficiente do filme líquido, permitindo uma avaliação do efeito resultante desse componente no processo.

Os valores de $k_L a_e$ obtidos pela aplicação da eq. (III.31) foram submetidos a uma nova regressão linear múltipla em função dos números de Reynolds e Schimdt. Entretanto, uma correlação que se destine à determinação do coeficiente do filme líquido multiplicado pela área efetiva de transferência de massa deve levar em consideração, além desses grupos adimensionais, a tensão superficial da fase líquida, que está intimamente ligada à área efetiva do sistema.

A equação que melhor reproduziu os coeficientes $k_L a_e$ é a seguinte:

$$\left(\frac{(k_L a_e) M_L}{\rho_L D_L a_t^2} \right) = 0,0029 \left(\frac{G_{m_L}}{a_t \mu_L} \right)^{0,69} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{0,75} \left(\frac{\rho_L g}{\sigma a_t^2} \right)^{-1,97} \quad (\text{III.32})$$

onde

$k_L a_e$ = Coeficiente de transferência de massa do filme líquido, kmol/h.m³.Δx.

M_L = Peso molecular da fase líquida, kg/kmol.

ρ_L = Densidade da fase líquida, kg/m³.

D_L = Difusividade do etanol no líquido, m²/h.

a_t = Área superficial do recheio seco, m²/m³.

μ_L = Viscosidade do líquido, kg/m.h.

σ = Tensão superficial do líquido, kg/h².

ξ = constante gravitacional, $1,27 \times 10^8 \text{ m/h}^2$.

G_{m_L} = Velocidade superficial da fase líquida, kg/h.m^2 .

O último grupo adimensional da eq. (III.32) é a razão entre os números de Weber, $(G_L^2 / \rho_L \sigma a_t)$, e de Froude, $(G_L^2 a_t / \rho_L^2 \xi)$.

Os resultados da eq. (III.32) são apresentados na Tab. (III.7). Os valores de $K_L a_e$ teóricos são os próprios resultados da eq. (III.32) para $k_L a_e$, enquanto que os coeficientes $K_G a_e$ teóricos foram determinados pela eq. (III.22), considerando o controle do processo na fase líquida, o que resulta em:

$$K_G a_e = \frac{k_L a_e}{m_{eq}} \quad \text{(III.33)}$$

A diferença percentual entre os valores experimentais e teóricos não ultrapassou 30%, ficando o erro médio em torno de 20%. A comparação gráfica dos resultados pode ser feita por meio das Figs. (III.10) e (III.11), que representam os coeficientes globais resultantes da eq. (III.31), (III.32) e (III.33). Na Fig. (III.11), o resultado teórico é representado pela linha reta, enquanto que os pontos distribuídos ao redor da mesma são os resultados experimentais.

A eq. (III.32) foi considerada como sendo a mais adequada para a descrição do produto $k_L a_e$ porque, além de reproduzir mais fielmente os dados experimentais, também tem a vantagem evidenciar o efeito líquido do solvente na transferência de massa, pois uma afirmação categórica de que esse efeito se dá apenas no

Tab. III.7 - Coeficientes globais de transferência de massa experimentais e calculados pelas eqs. (III.31), (III.32) e (III.33).

N ^o e Seção	$K_L a_e$, exp. (kmol/h.m ³)	$K_L a_e$, corr. (kmol/h.m ³)	\Delta%	$K_G a_e$, exp. (kmol/h.m ³)	$K_G a_e$, corr. (kmol/h.m ³)	\Delta%
08 esg	18,753	21,839	16,4	44,414	51,751	16,5
14 esg	6,220	18,869	--	17,947	54,379	--
14 ret	10,067	12,673	25,9	38,483	48,369	25,7
15 esg	46,758	38,144	18,4	45,503	37,105	18,4
15 ret	21,491	15,682	27,0	47,481	34,619	27,1
16 esg	25,799	32,376	25,5	34,709	43,575	25,5
16 ret	21,463	16,820	21,6	54,484	42,691	21,6
17 esg	17,583	36,936	--	23,084	48,472	--
17 ret	29,765	22,554	24,2	71,995	54,610	24,1
18 esg	11,604	44,836	--	31,033	119,882	--
18 ret	22,811	29,395	28,9	41,118	52,964	28,8
20 esg	18,195	22,709	24,8	17,220	21,483	24,8
20 ret	11,392	12,092	6,1	26,410	28,055	6,2
21 esg	37,169	26,205	29,5	38,371	27,043	29,5
21 ret	17,838	18,760	5,2	29,111	30,604	5,1
22 esg	48,024	52,034	8,4	59,475	64,478	8,4
22 ret	39,534	33,023	16,5	72,151	60,261	16,5
23 esg	45,320	41,321	8,8	52,723	48,048	8,9
23 ret	21,070	27,319	29,7	35,755	46,382	29,7

coeficiente do filme líquido ou apenas na formação da área interfacial só é possível a partir de dados experimentais que permitam o conhecimento dessas duas grandezas isoladamente.

A aplicação da eq. (III.32) está restrita à faixa de Reynolds utilizada experimentalmente, que vai de 0,22 a 1,13. Da mesma forma, é preciso ressaltar que as dimensões do equipamento empregado permaneceram fixas, sendo impossível verificar a influência da geometria da coluna no fenômeno de transferência de massa.

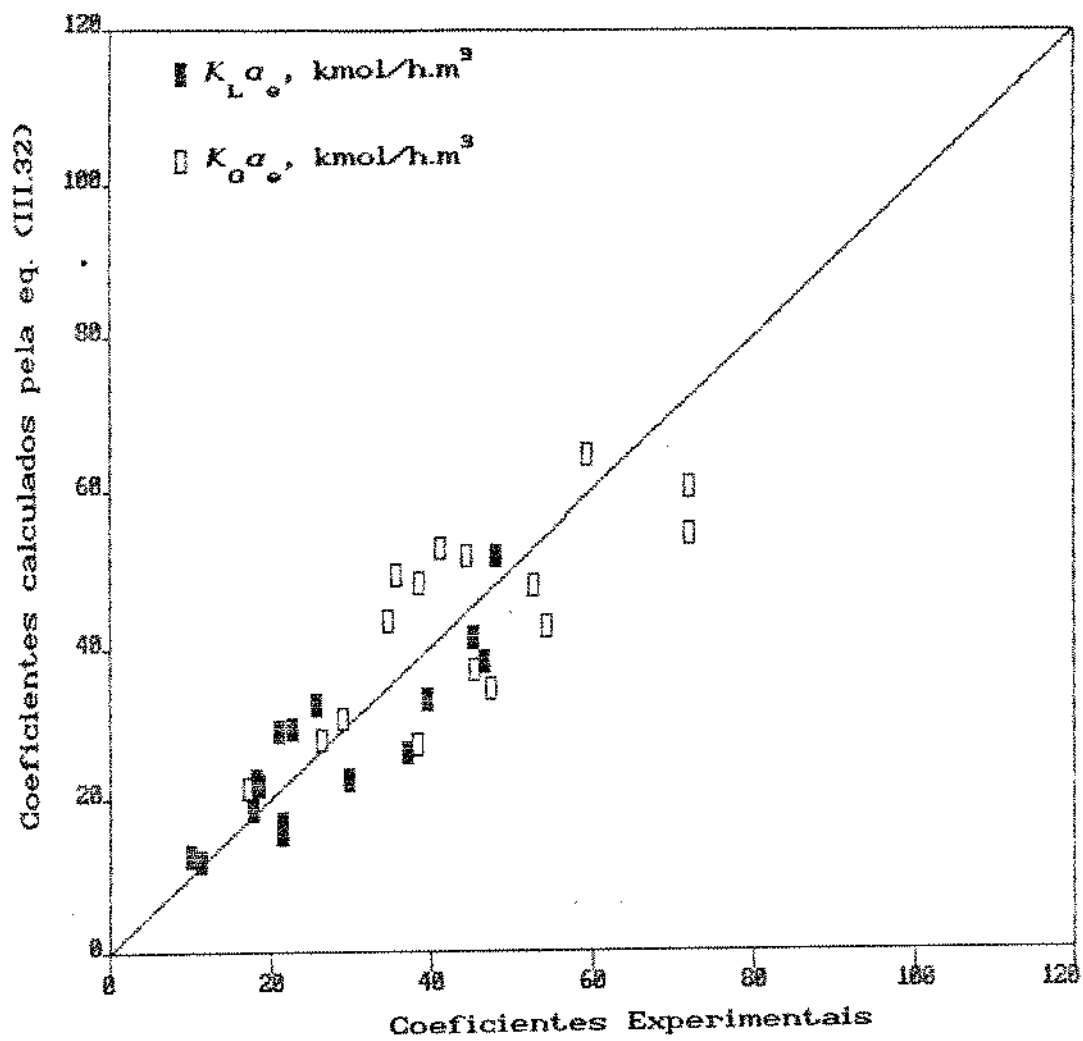


Fig. III.10 - Comparação entre os coeficientes globais de transferência de massa experimentais e calculados pelas eqs. (III.31), (III.32) e (III.33).

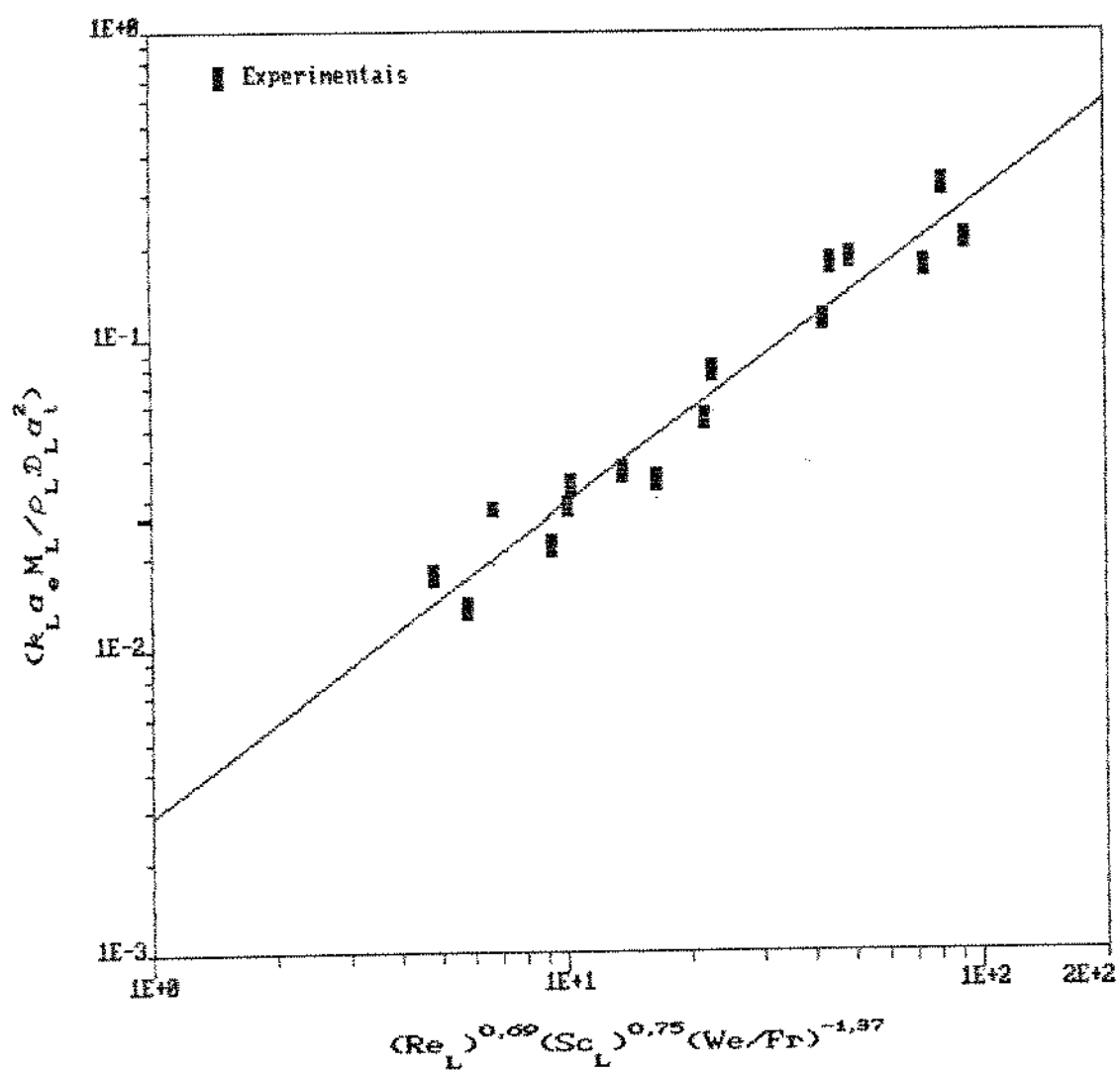


Fig. III.11 - Comparação entre os coeficientes globais de transferência de massa experimentais e calculados pelas eqs. (III.31), (III.32) e (III.33).

CAPÍTULO IV

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os coeficientes de transferência de massa experimentais e a equação (III.32), obtida a partir da regressão desses mesmos coeficientes, revelam o grau de influência de diversas variáveis sobre o processo estudado. Entre estas encontram-se as velocidades superficiais das fases líquida e vapor, a viscosidade, difusividade, densidade e a tensão superficial da fase líquida, cujos efeitos serão discutidos a seguir.

IV.1) Influência do Número de Reynolds das Fases Líquida e Vapor na Transferência de Massa

O número de Reynolds ($G_m/a_l\mu$) é uma indicação do grau de turbulência existente em cada fase do sistema. No presente estudo, como a área interfacial específica (a_l) permaneceu constante durante os experimentos, a variação do número de Reynolds resultou apenas das mudanças das velocidades superficiais das fases líquida e vapor e das respectivas viscosidades.

As velocidades superficiais de cada fase são variáveis de grande importância para o processo de transferência de massa em uma coluna recheada. Desde que não sejam ultrapassados os limites de operação da coluna - causando a sobrecarga e inundação da mesma - o aumento das velocidades do líquido e do vapor é acompanhado pelo aumento da eficiência do processo. Em relação à viscosidade,

o comportamento esperado é inverso, já que em viscosidades menores o grau de agitação do fluido é maior quando se considera a velocidade superficial constante. Sendo assim, os coeficientes de transferência de massa devem ser maiores à medida que o número de Reynolds cresce.

Esta tendência foi comprovada, como pode ser observado na Fig. (IV.1), onde os coeficientes globais baseados na composição da fase líquida determinados experimentalmente, assim como aqueles calculados pelas equações (III.31) e (III.32) estão representados em função do número de Reynolds da fase líquida. A Fig. (IV.2) mostra os coeficientes de transferência de massa baseados nas composições da fase vapor em função do número de Reynolds da mesma fase.

A comparação das Figs. (IV.1) e (IV.2) mostra que a sensibilidade dos coeficientes de transferência de massa é bem maior em relação ao número de Reynolds da fase líquida do que ao da fase vapor. Isso decorre do fato de que a etapa controladora do processo neste sistema é a transferência na fase líquida, como foi demonstrado na Fig. (III.8).

A influência das velocidades do líquido e do vapor pode ser discutida sob dois aspectos distintos, isto é, pela sua contribuição para o aumento da área interfacial e pelo seu efeito direto na diminuição da resistência à transferência de massa em cada fase do sistema. A elevação das taxas de escoamento do líquido provoca o aumento da área interfacial efetiva porque favorece a turbulência na superfície do filme, causando ondulações, aumentando a magnitude da área molhada e tornando mais

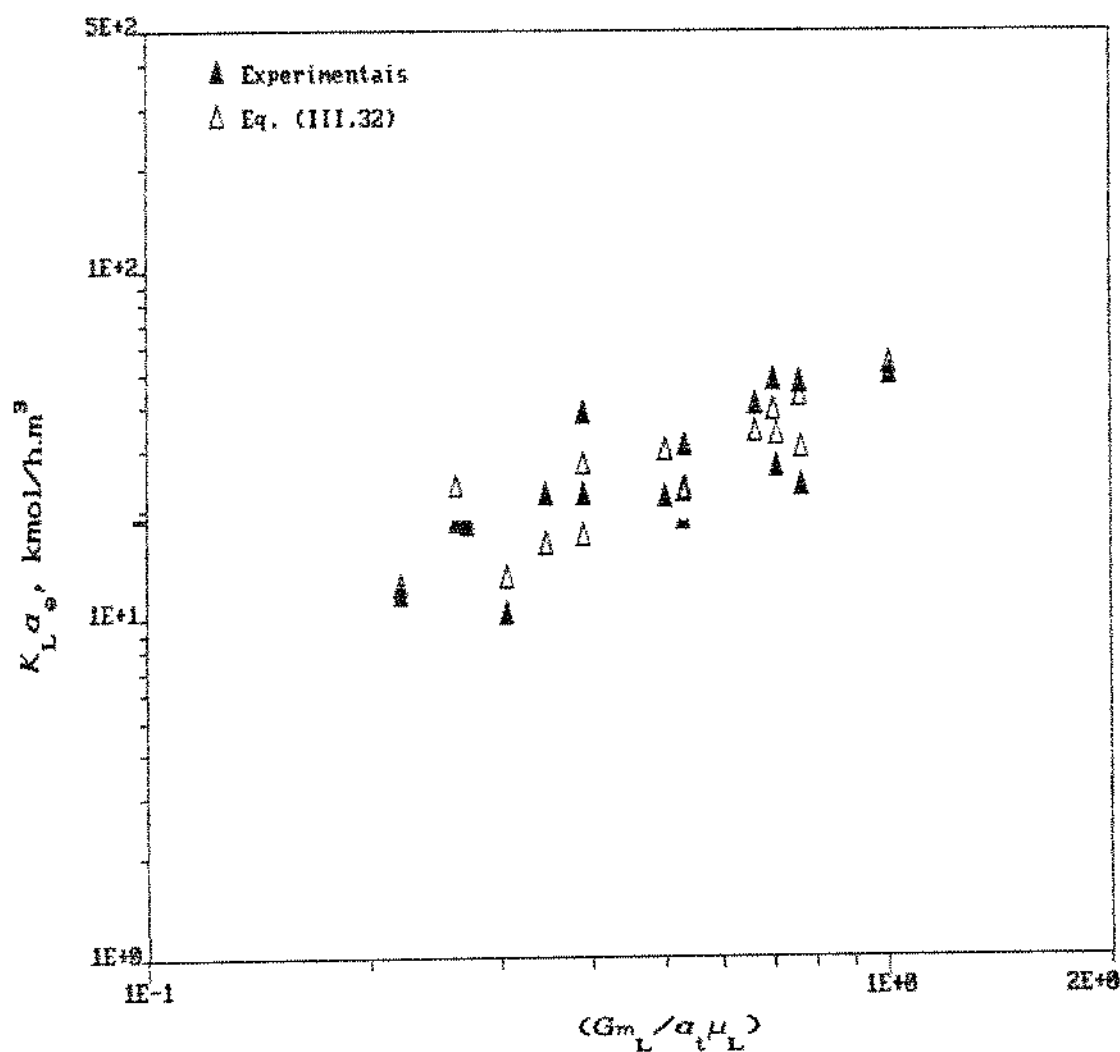


Fig. IV.1 - Influência do número de Reynolds da fase líquida na magnitude dos coeficientes de transferência de massa baseados nas concentrações da fase líquida.

eficiente a renovação de depósitos de líquido estagnado. Por sua vez, maiores taxas de escoamento do vapor favorecem a dispersão de gotículas de líquido e o aparecimento de bolhas nos depósitos de líquido. Quanto à diminuição das resistências à transferência de massa, as altas taxas de escoamento fazem com que o seio de cada

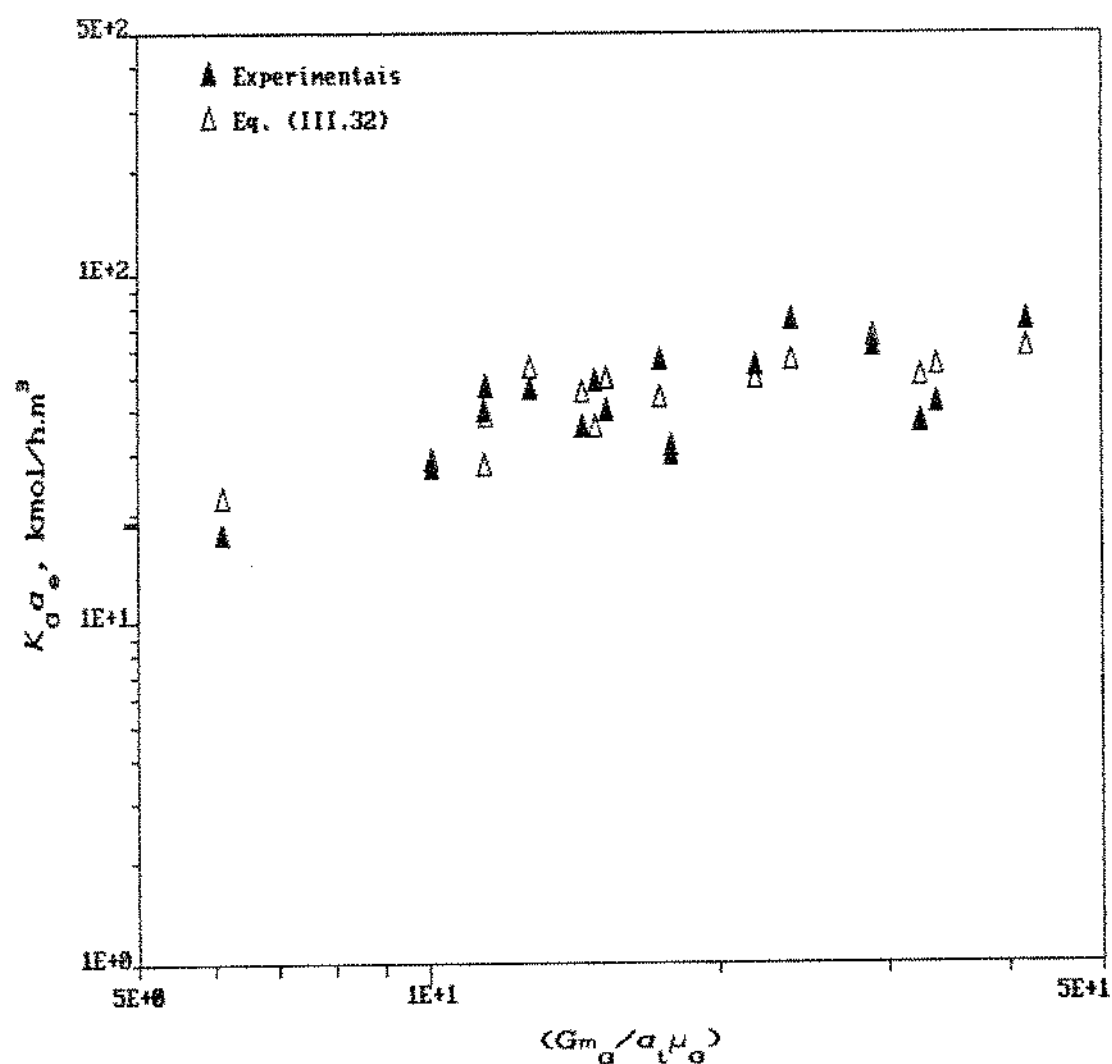


Fig. IV.2 - Influência do número de Reynolds da fase vapor na magnitude dos coeficientes de transferência de massa baseados nas concentrações da fase vapor.

fase tenha uma boa agitação, fazendo com que a espessura do filmes líquido e gasoso localizados junto à interface, onde a transferência de massa ocorre principalmente por difusão, seja diminuída.

IV.2) Influência da Concentração de Etileno Glicol na Transferência de Massa

No sistema etanol/água/etileno glicol, pode-se afirmar que o componente que influencia mais acentuadamente a magnitude da viscosidade, difusividade e densidade da fase líquida é o etileno glicol. Dessa forma, a variação da concentração desse componente deveria afetar diretamente a grandeza dos coeficientes de transferência de massa. Com o objetivo de revelar essa influência foi planejada uma série de experimentos em que foram fixadas as frações molares de agente extrativo no interior da coluna e variadas as vazões de líquido e vapor. Utilizando as equações apresentadas no Apêndice E para o cálculo das vazões de líquido e de vapor em cada seção da coluna, foi possível definir antecipadamente, pela manipulação das taxas de alimentação, de etileno glicol e de refluxo, quais seriam as frações molares x_{3R} e x_{3E} resultantes em cada experimento.

A Fig. (IV.3) apresenta os coeficientes $K_L a_e$ obtidos experimentalmente, em função da velocidade superficial mássica do líquido e da concentração de etileno glicol. A Fig. (IV.4) mostra os coeficientes $K_L a_e$ calculados pelas eqs. (III.31) e (III.32) em condições idênticas às utilizadas nos experimentos incluídos na Fig. (IV.3). A escala empregada nestes gráficos foi ampliada em relação àquela utilizada nas Figs. (IV.1) e (IV.2) para facilitar a visualização dos resultados.

É possível observar na Fig. (IV.3) que os coeficientes correspondentes às concentrações menores de etileno glicol

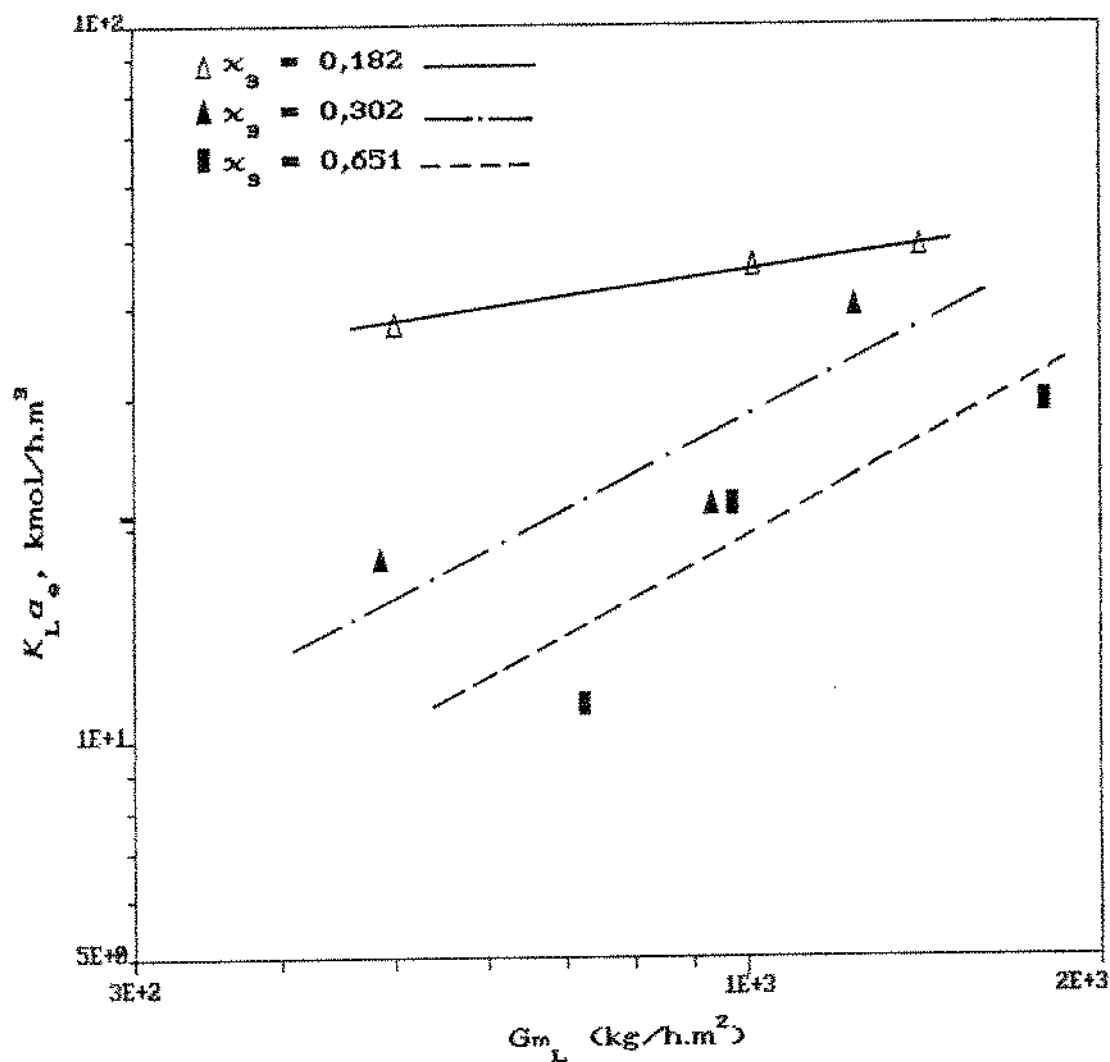


Fig. IV.3 - Coeficientes globais de transferência de massa experimentais baseados na composição da fase líquida, em função da velocidade superficial mássica do líquido e da fração molar de etileno glicol na fase líquida.

situam-se sempre acima dos demais, o que pode ser tomado como uma confirmação da hipótese de que grandes quantidades de agente extrativo no leito recheado provocam uma redução na eficiência de transferência de massa. Essa influência pode se dar através do próprio coeficiente de transferência de massa, pela redução da

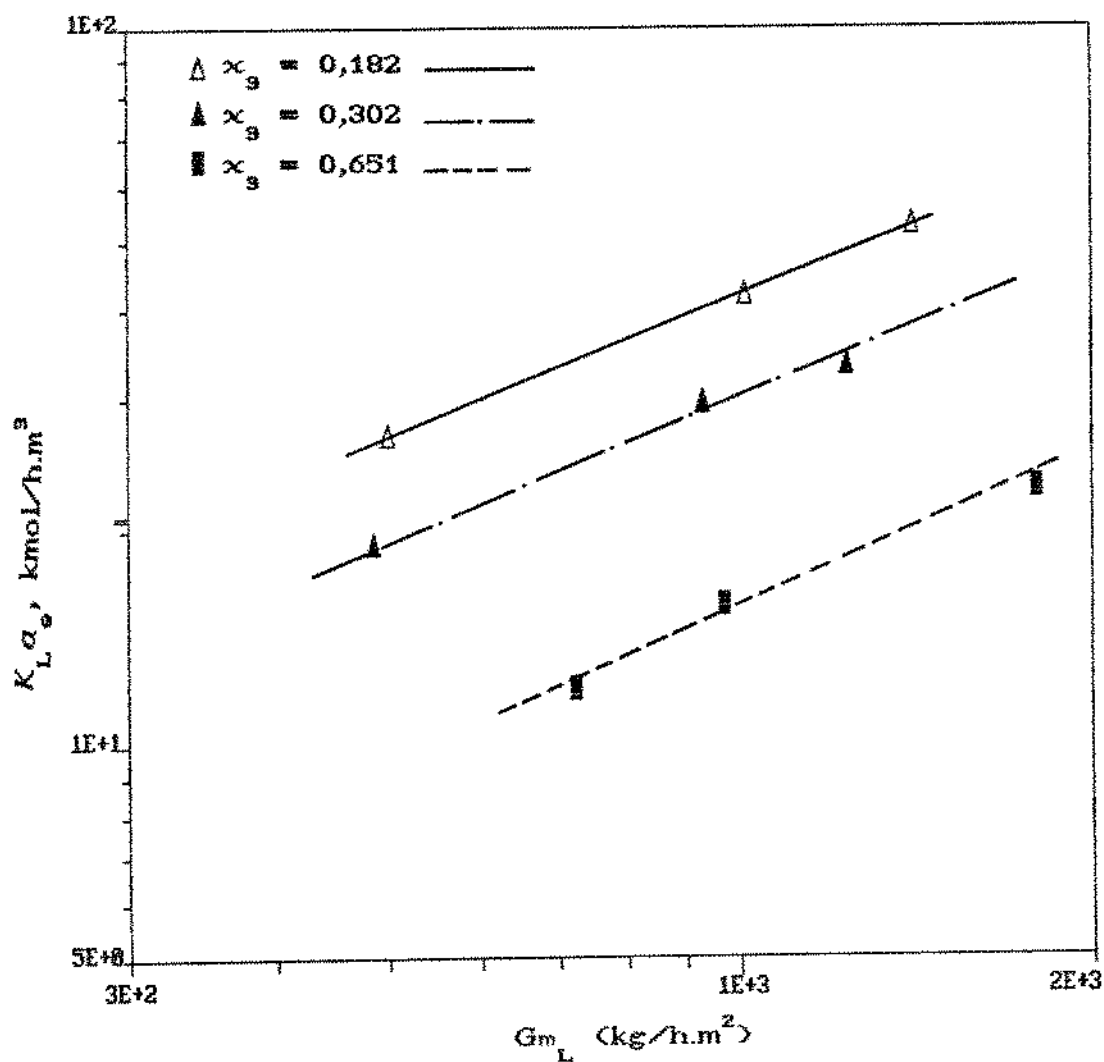


Fig. IV.4 - Coeficientes globais de transferência de massa calculados pelas eqs. (III.32) e (III.31) baseados na composição da fase líquida, em função da velocidade superficial mássica do líquido e da fração molar de etileno glicol na fase líquida.

difusividade e aumento da viscosidade e/ou, através da área efetiva de transferência de massa, pois esta também é sensível às propriedades físicas da fase líquida e às características do

escoamento. Existe ainda a hipótese levantada por Weiss e Arlt (1987), segundo a qual, o agente extrativo ocupa uma fração da área interfacial, reduzindo a área disponível para a transferência dos outros componentes.

Além dos fatores citados acima, uma outra justificativa para a diminuição dos coeficientes à medida que a fração de solvente na coluna aumenta pode ser o fato de que esse componente, por estar presente apenas na fase líquida, faz com que a relação entre as taxas de escoamento de líquido e vapor na coluna (L/V) sejam aumentadas. Isso provoca a redução do tempo de contato entre as mesmas e consequentemente, diminui a eficiência da transferência de massa.

Os coeficientes teóricos (Fig. IV.4) reproduzem o comportamento observado na Fig. (IV.3), o que confirma a aplicabilidade da eq. (III.32).

IV.3) Influência da Viscosidade, Difusividade e Tensão Superficial da Fase Líquida no Produto $k_L a$.

Na análise do efeito dessas três propriedades sobre o coeficiente de transferência de massa da fase líquida multiplicado pela área efetiva serão utilizados resultados da eq. (III.32). Nessa equação, os expoentes resultantes das propriedades físicas são:

Variável	μ_L	ρ_L	D_L	σ
Expoente	0,06	-1,12	0,25	1,37

A viscosidade aparece elevada a um valor surpreendente, por ser pequeno e positivo. Porém, é necessário recordar que a eq. (III.32) fornece o produto $k_L a_e$ e não apenas o coeficiente de transferência de massa. Assim, é possível que tenham ocorrido efeitos compensatórios entre as propriedades físicas do sistema.

Existem outras correlações publicadas em que a viscosidade do sistema aparece com expoente positivo. Shulman et alii (1955) obtiveram uma correlação para o coeficiente de transferência do filme líquido em que a viscosidade aparece elevada a +0,05. Na equação (III.12), obtida por Rizzuti et alii (1981) para a determinação da área efetiva de transferência de massa a potência da viscosidade é +0,70, e na eq. (III.13), proposta por Bravo e Fair (1982), a área efetiva é função de $\mu_L^{0,392}$. A explicação desse fato aparentemente contraditório é que maiores viscosidades provocam uma elevação na quantidade de líquido retido no leito recheado durante a operação e, conseqüentemente a área interfacial cresce.

Essas observações justificam o pequeno expoente da viscosidade na eq. (III.32). Na verdade, a influência dessa propriedade é significativa, porém existem efeitos compensatórios. Ela prejudica o coeficiente k_L mas contribui para o aumento da área interfacial.

Um outro argumento favorável ao efeito compensatório da viscosidade são as observações de Ponter e Boyes (1972), relatadas por Mangers e Ponter (1980), sobre a influência do glicerol na molhabilidade de anéis de vidro. Segundo estes autores a molhabilidade do vidro aumenta com o aumento da concentração de

glicerol até 62% em soluções aquosas. Munakata *et alii* (1975) mostram que as taxas de líquido necessárias à completa molhabilidade de um tubo de vidro vertical usando soluções aquosas de glicerol diminuem à medida que a viscosidade é aumentada de 1 para 3 cp. Segundo Mangers e Ponter (1980), quando a viscosidade é maior que 4 cp, ocorre uma queda nas taxas de transferência de massa refletindo a diminuição do grau de agitação da fase líquida combinada com uma área interfacial aproximadamente constante. Como pode ser observado na Tab. (G.1) do Apêndice G, as maiores viscosidades utilizadas no presente trabalho ficam em torno de 1,3 cp, o que indica que os experimentos foram realizados na faixa em que o aumento da viscosidade é benéfico ao processo. Deve-se considerar que o etileno glicol é um composto quimicamente semelhante ao glicerol e, portanto, efeitos semelhantes quanto à molhabilidade podem ser esperados.

A densidade aparece na eq. (III.32) elevada a um expoente negativo, o que está de acordo com a maioria das correlações publicadas para a determinação de coeficientes de filme líquido (Mangers e Ponter, 1980).

A eq. (III.32) revela ainda, que maiores tensões superficiais contribuem para um aumento no produto $k_L a_e$. Novamente, existem dois aspectos a serem considerados nesta discussão. Em primeiro lugar, o efeito da tensão superficial na formação da área interfacial ainda não foi definitivamente esclarecido. Bravo e Fair (1982) afirmam que sistemas com menores tensões superficiais proporcionam maior molhabilidade, mas ao mesmo tempo, a diminuição dessa propriedade poderia provocar uma

maior instabilidade do filme líquido, fazendo com este se separasse mais facilmente do recheio quando o sistema fosse submetido a altas taxas de escoamento de gás. Estes autores obtiveram um expoente de +0,108 para a tensão superficial em sua correlação para área efetiva em destilação (eq. III.13). O segundo aspecto que deve ser levado em consideração é o fato de que, no presente sistema, as maiores tensões superficiais foram obtidas quando a concentração de solvente no sistema foi reduzida (Tab. G.1, Apêndice G), fazendo com que a concentração de água no sistema aumentasse em relação aos outros experimentos. A tensão superficial da água é bem maior que a do etanol e do etileno glicol. A 82 °C, por exemplo, a tensão superficial do etanol é igual a 17,024 dynas/cm, a do etileno glicol é igual a 43,024 dynas/cm e a da água chega a 62,338 dynas/cm (Stephan e Hildwein, 1987). Sendo assim, o efeito positivo da tensão superficial poderia estar refletindo, na realidade, o efeito benéfico da diminuição da concentração de etileno glicol no coeficiente do filme líquido, k_L .

O coeficiente de difusão aparece na eq. (III.32) elevado a uma potência menor do que a geralmente encontrada em outras correlações publicadas. Na maioria delas, o coeficiente do filme líquido é função da difusividade elevada à potências entre 0,5 e 1,0, concordando com as teoria existentes para a predição de coeficientes de transferência de massa. A teoria do filme prevê um expoente unitário para D_L , a teoria da penetração e a teoria da renovação das superfícies estimam que o coeficiente de transferência é função da raiz quadrada da difusividade, enquanto a teoria da

camada limite prevê um expoente de $2/3$ (Cussler, 1984). Porém, mesmo que na eq. (III.32) o efeito da difusividade pareça ser menor do que na maioria das correlações existentes na literatura, a diminuição da difusividade em função do aumento da concentração de etileno glicol na fase líquida é, com segurança, uma das causas do comportamento dos coeficientes de transferência de massa revelado nas Figs. (IV.3) e (IV.4), já que nos experimentos em que a fração molar de etileno glicol foi igual a 0,182, a difusividade variou na faixa de $3,407 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ a $3,551 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, nas experiências com $x_g = 0,302$, D_L ficou entre $1,525 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $1,908 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ e, nos experimentos realizados com $x_g = 0,651$, D_L variou na faixa de $0,330 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $0,409 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Considerando os resultados obtidos em seu aspecto global, fica evidente que o etileno glicol desempenha um papel importante no que se refere à transferência de massa. As Figs. (IV.3) e (IV.4) revelam que o efeito resultante é a diminuição dos coeficientes de transferência de massa à medida que a concentração do agente extrativo aumenta na coluna. Entretanto, a determinação do mecanismo de ação de cada uma das propriedades do sistema é dificultada devido ao acentuado grau de inter-relação destas variáveis, o que faz com que durante a realização dos experimentos seja praticamente impossível alterar uma das propriedades do sistema mantendo constantes as demais. Um exemplo disso é o que ocorre em relação à tensão superficial e que foi discutido anteriormente.

O esclarecimento do efeito de cada uma das propriedades mencionadas só poderá ser conseguido a partir de dados

experimentais para o coeficiente do filme líquido e para a área interfacial efetiva isoladamente. Esses dados possibilitariam a observação da influência das propriedades do sistema em cada uma dessas grandezas sem a interferência de efeitos compensatórios.

CONCLUSÕES

Foi possível a obtenção de etanol anidro através da destilação extrativa utilizando etileno glicol como solvente na coluna de recheio utilizada experimentalmente.

Para que as experiências de destilação atingissem regime de operação permanente possibilitando a obtenção de dados de boa qualidade, foi preciso estabelecer um procedimento padrão para a operação da coluna, descrito no Capítulo II. Além disso, foi adotada uma série de medidas que indicavam a evolução do experimento e o estabelecimento de regime permanente de operação. regime estacionário. Entre as medidas empregadas estavam a monitoração do perfil de temperatura da coluna e a determinação periódica da composição do produto de topo da coluna.

A obtenção do etanol anidro por destilação extrativa com etileno glicol está vinculada à razão solvente/alimentação (S/F) utilizada. Neste trabalho, o etanol foi considerado anidro sempre que sua concentração fosse superior a 99,5% de etanol em volume. Por esse critério, a razão S/F mínima para a obtenção de etanol anidro foi 3,011, sendo que o aumento da proporção de solvente acima desse valor é irrelevante para a pureza do destilado. Quanto à taxa de refluxo (R), desde que a razão S/F seja mantida em seu valor mínimo, discutido acima, R pode ser tão baixa quanto 0,60 sem que a pureza do etanol seja prejudicada. É preciso salientar que esses limites para S/F e R são específicos para a coluna de laboratório empregada neste trabalho. Em colunas com maiores dimensões, a proporção de etileno glicol necessária à obtenção de

etanol anidro é menor.

Os perfis de concentração e temperatura determinados experimentalmente estão de acordo com os resultados existentes na literatura, mostrando a existência de três regiões distintas na coluna, cujas principais características são as concentrações do agente extrativo em cada uma delas. A primeira, situada acima da introdução do solvente é caracterizada pela ausência do mesmo, sendo praticamente inefetiva para a separação dos componentes. A segunda, entre as alimentações do solvente e da mistura etanol/água apresenta uma fração molar de agente extrativo essencialmente constante. A terceira e última região, entre a introdução da mistura etanol/água e o fervedor, apresenta uma fração molar de solvente também constante, porém com um valor mais baixo do que na segunda região, causado pela diluição do agente extrativo devido à alimentação da mistura a ser separada. A fração molar do solvente sofre uma elevação apenas na região do leito muito próxima ao fervedor. Essa elevação é lenta no início e, já no fervedor, ocorre um aumento bastante abrupto na concentração do solvente. O perfil de temperatura também é composto de três regiões distintas que acompanham a distribuição do agente extrativo. A temperatura é tanto mais alta quanto maior for a fração molar de etileno glicol.

As características do perfil de concentração da destilação extrativa permitiram a adoção do método pseudobinário para a determinação do número de unidades de transferência de massa de cada experimento e, a partir daí, o cálculo dos coeficientes de transferência de massa experimentais.

Verificou-se que, para a determinação dos coeficientes de transferência de massa experimentais correspondentes à seção de esgotamento da coluna, era muito importante conhecer o efeito do fervedor, o qual tinha que ser descontado do número de unidades de transferência, para que os coeficientes de transferência de massa representassem apenas o desempenho do leito recheado desta seção da coluna.

A diminuição da altura da seção de retificação da coluna, juntamente com a alimentação da mistura etanol/água com menor concentração de etanol, permitiram a obtenção de coeficientes de transferência de massa mais exatos para a seção de retificação, já que essas medidas impediram uma aproximação excessiva entre a curva de equilíbrio e a reta de operação na porção do diagrama MacCabe-Thiele correspondente ao topo da coluna.

Os coeficientes de transferência de massa determinados experimentalmente foram comparados com aqueles obtidos pelas correlações de Sherwood e Holloway (1940) e Normam (1961), Bolles e Fair (1982) e Onda *et alii* (1968). As duas últimas correlações forneceram coeficientes bem superiores aos experimentais, indicando que a presença do agente extrativo é prejudicial à transferência de massa e que as correlações testadas não são capazes de descrever esse fenômeno.

Como o agente extrativo está confinado à fase líquida do sistema, a fase gasosa pode ser descrita pelas correlações existentes na literatura.

A partir dessa consideração, foi adotada a eq. (III.17) para a determinação do coeficiente de transferência do filme

gasoso e a eq. (III.14) para o cálculo da área interfacial. Foi demonstrado (Fig. III.8) que a etapa controladora do processo de transferência de massa na destilação extrativa é a transferência na fase líquida e que portanto, os coeficientes globais $K_L a_o$ são praticamente iguais aos coeficientes do filme líquido multiplicados pela área de transferência de massa, $k_L a_o$.

Admitindo a igualdade entre $k_L a_o$ e os coeficientes globais $K_L a_o$ experimentais, foi determinada a eq. (III.32), que calcula o produto $k_L a_o$ em função dos números de Reynolds, de Schmidt e da razão entre os números de Weber e de Froude. Essa equação reproduz os coeficientes experimentais dentro de uma faixa de $\pm 30\%$ (ver Tab. III.7 e Fig. III.10).

As Figs. (IV.3) e (IV.4) mostram que à medida que aumenta a concentração de etileno glicol no interior da coluna, os coeficientes de transferência de massa diminuem, o que comprova que este componente prejudica a eficiência da transferência de massa. Entretanto, a determinação do efeito de cada propriedade do sistema é dificultada pela falta de dados experimentais dos coeficientes do filme líquido e da área interfacial isolados, pois existem efeitos compensatórios de propriedades como por exemplo, a viscosidade, que prejudica o coeficiente k_L e beneficia a formação da área interfacial.

A tensão superficial aparece na eq. (III.32) elevada a um expoente positivo. No entanto, como o aumento dessa propriedade está associado com a diminuição da concentração de etileno glicol na fase líquida, é impossível a determinação da extensão exata do seu efeito na área interfacial e no aumento do coeficiente do

filme líquido através dos dados experimentais disponíveis.

Quanto à difusividade, é possível afirmar que a diminuição dos coeficientes de transferência de massa em função do aumento da concentração de etileno glicol é causada, pelo menos em parte, pela acentuada redução dessa propriedade sempre que a fração molar de solvente sofre uma elevação, como foi discutido no Capítulo IV, item IV.3.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Buscando esclarecer o mecanismo de atuação do agente extrativo na transferência de massa, poderia ser feito um estudo experimental semelhante, apenas substituindo o etileno glicol por compostos que apresentem um efeito similar no equilíbrio de fases e que possuam propriedades físicas diferentes. Os solventes selecionados devem possuir propriedades físicas que variem em uma faixa bastante ampla, sendo mais próximas e mais distantes daquelas apresentadas pelo etanol e pela água. Dessa forma, seria possível a obtenção de uma correlação para o cálculo de coeficientes de transferência de massa do filme líquido mais abrangente do que a eq. (III.32). Entre as substâncias adequadas à realização desse estudo podem ser citadas a glicerina, que possui viscosidade superior ao etileno glicol, o propileno glicol, que apresenta maior viscosidade, porém menor tensão superficial do que o etileno glicol, e a dimetilformamida, cujo ponto normal de ebulição (153°C) e viscosidade são menores do que os do etileno glicol.

Antes da realização de testes com outros solventes seria adequada a construção de uma coluna de destilação com todas as possibilidades de controle existentes naquela utilizada neste trabalho, porém com dimensões maiores, permitindo a operação da mesma em uma faixa mais ampla de vazões de líquido e vapor.

Além da variação das propriedades físicas do sistema em uma faixa mais ampla, é de grande importância para a compreensão do mecanismo pelo qual o agente extrativo influencia a

transferência de massa, a determinação experimental de valores do coeficiente do filme líquido, k_L , e da área efetiva de transferência de massa, a_e , isoladamente. Esse estudo poderia ser feito com base no procedimento de Joosten e Danckwerts (1973), que se baseia na determinação das taxas de absorção de CO_2 por um líquido que contenha uma substância capaz de reagir quimicamente com o dióxido de carbono, sendo conhecida a cinética desta reação. Esse procedimento já foi utilizado por Rizzuti *et alii* (1981), que mediram a área interfacial efetiva para a absorção de CO_2 em uma coluna de recheio onde a fase líquida eram soluções de carbonato, bicarbonato e arseniato de potássio. A viscosidade foi variada pela mistura de quantidades diferentes de açúcar na fase líquida de cada experimento.

Finalmente, tendo em vista a otimização da operação de destilação extrativa em colunas de recheio, seria de grande interesse o desenvolvimento de um algoritmo aplicável à simulação deste processo, acoplado às correlações empíricas para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa que considerem os efeitos do agente extrativo. Isso permitiria a determinação da faixa ótima de operação da coluna no que diz respeito às variáveis razão solvente/alimentação e taxa de refluxo, levando em conta a real eficiência do processo.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1) AU-YEUNG, P. H. & PONTER, A. B.; Estimation of Liquid Film Mass Transfer Coefficients for Randomly Packed Absorption Columns. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 61(8): 481 - 493, 1983.
- 2) BARBA, D., BRANDANI, V. & DI GIACOMO, G.; Hyperazeotropic Ethanol Salted-Out by Extractive Distillation. Theoretical Evaluation and Experimental Check. Chemical Engineering Science: 40(12), 2287 - 2292, 1985.
- 3) BERG, L.; Selecting the Agent for Distillation. Chemical Engineering Progress: 65(9), 52 - 57, 1969.
- 4) BLACK, C.; Distillation Modeling of Ethanol Recovery and Dehydration Processes for Ethanol and Gasohol. Chemical Engineering Progress: 76(9), 78 - 85, 1980.
- 5) BOLLES, W. L. & FAIR, J. R.; Improved Mass-Transfer Model Enhances Packed-Column Design. Chemical Engineering: 12(7), 109 - 116, 1982.
- 6) BRAVO, J. L. & FAIR, J. R.; Generalized Correlation for Mass Transfer in Packed Distillation. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.: 21(1), 162 - 170, 1982.
- 7) CORNELL, D., KNAPP, W. G. & FAIR, J. R.; Mass Transfer Efficiency - Packed Columns - Part I. Chemical Engineering Progress: 56(7), 68 - 74, 1960.
- 8) CUSSLER, E. L.; Diffusion, Mass Transfer in Fluid Systems. Cambridge University Press, EUA, 1984.

- 9) DEED, D. W., SCHUTZ, P. W. & DREW, T. B.; Comparison of Rectification and Desorption in Packed Columns, Industrial and Engineering Chemistry: 39(6), 766 - 774, 1947.
- 10) FURNAS, C. C. & TAYLOR, M. L.; Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 36, 135, 1940.
- 11) GERSTER, J. A.; Azeotropic and Extractive Distillation. Chemical Engineering Progress: 65(9), 43 - 46, 1969.
- 12) GMEHLING, J. & ONKEN, U.; Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Dechema Chemistry Data Series: vol. 1, Partes 1 A e 2 C, Frankfurt M., 1977 - 1979.
- 13) HAFSLUND, E. R.; Propylene-Propane Extractive Distillation. Chemical Engineering Progress: 65(9), 58 - 64, 1969.
- 14) HOLLAND, C. D.; Fundamentals of Multicomponent Distillation. McGraw-Hill, EUA, 1981.
- 15) HUGHMARK, G. A.; Packed Column Efficiency Fundamentals. Ind. Eng. Chem. Fundam.; 25(3), 405 - 409, 1980.
- 16) JOOSTEN, G. E. H. & DANCKWERTS, P. V.; Chemical Reaction and Effective Interfacial Areas in Gas Absorption. Chemical Engineering Science; 28, 453 - 461, 1973.
- 17) KRISHNAMURTHY, R. & TAYLOR, R.; Simulation of Packed Distillation and Absorption Columns. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.; 24(3), 513 - 524, 1985.
- 18) LEE, F. & PAHL, R. H.; Solvent Screening Study and Conceptual Extractive Distillation Process to Produce Anhydrous Ethanol from Fermentation Broth. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.; 24(1), 168 - 172, 1985.

- 19) MANGERS, R. J. & PONTER, A. B.; Effect of Viscosity on Liquid Film Resistance to Mass Transfer in a Packed Column. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.: 19(4), 530 - 537, 1980.
- 20) MEIRELLES, A. J.; Technologische Untersuchungen zur Selektiv-distillation von Ethanol-Wasser-Gemischchen. Tese de Doutorado, TH "Carl Schorlemmer", 1987, RDA.
- 21) MEIRELLES A. J., WEISS, S. & HERFURTH, H.; Destilação Extrativa: Uma Alternativa Viável na Obtenção do Etanol Absoluto. Anais do 8º Congresso Brasileiro de Engenharia Química: vol. I., 212 - 224, 1988.
- 22) MUNAKATA, T., WATANABE, K. & MIYASHITA, K.; J. Chem. Eng. Japan: 8, 440, 1975.
- 23) MURTAGH, J. E.; Fuel Ethanol Production - The US Experience. Process Biochemistry: abril, 61 - 65, 1986.
- 24) NATH, A. & BENDER, E.; Isothermal Vapor-Liquid Equilibria of Binary and Ternary Mixtures Containing Alcohol, Alkalonamine and Water with a New Static Device. J. Chem. Eng. Data: 28, 49, 1983.
- 25) NORMAN, W. S.; Absorption, Distillation and Cooling Towers. Wiley, New York, 1961.
- 26) NULL, H. R. & D. A. PALMER; Predicting Phase Equilibria. Chemical Engineering Progress: 65(9), 47 - 51, 1969.
- 27) ONDA, K., TAKEUCHI, H. & OKUMOTO, Y.; Mass Transfer Coefficients Between Gas and Liquid Phases in Packed Columns. J. Chem. Eng. Japan: 1(1), 56 - 62, 1968.

- 28) PERRY, R. H. & CHILTON, C. H.; Manual de Engenharia Química. 5^a ed., McGraw-Hill, São Paulo, 1986.
- 29) PONTER, A. B. & BOYES, A. P.; J. Chem. Eng. Japan; 5(1), 80, 1972.
- 30) PRATT, H. R. C.; The Performance of Packed Absorption and Distillation Columns with Particular Reference to Wetting. Trans. Instn. Chem. Engrs.; 29, 195 - 210, 1951.
- 31) Proálcol: Fundamentos e Perspectivas. Relatório Técnico, Coopersucar, São Paulo, dezembro, 1988.
- 32) REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M. & SHERWOOD, T. K.; The Properties of Gases and Liquids. 3^a ed., McGraw-Hill, EUA, 1977.
- 33) RIZZUTI, L., AUGUGLIARO, V. & LO CASCIO, G.; The Influence of the Liquid Viscosity on the Effective Interfacial Area in Packed Columns. Chemical Engineering Science; 36(6), 973 - 978, 1981.
- 34) SHEALY, G. S., HAGEWIESCHE, D. & SANDLER, S.; Vapor-Liquid Equilibrium of Ethanol/Water/N,N-Dimethylformamide. J. Chem. Eng. Data; 32(3), 366 - 369, 1987.
- 35) SHERWOOD, T. K. & HOLLOWAY; Performance of Packed Towers - Liquid Film Data for Several Packings. Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 36, 39 - 70, 1940
- 36) SHULMAN, H. L., ULRICH, C. F. & WELLS, N.; Performance of Packed Columns. I. Total, Static and Operating Holdups. A.I.Ch.E Journal; 1(2), 247 - 253, 1955..

- 37) SHULMAN, H. L., ULRICH, C. F., PROULX, A. Z. & ZIMMERMAN, J. O.; Performance of Packed Columns. II. Wetted and Effective-interfacial Areas, Gas- and Liquid-phase Mass Transfer Rates. A.I.Ch.E Journal: 1(2), 253 - 258, 1955.
- 38) SHULMAN, H. L., ULRICH, C. F., PROULX, A. Z. & WELLS, N.; Performance of Packed Columns. III. Holdups for Aqueous and Nonaqueous Systems. A.I.Ch.E Journal: 1(2), 259- 264, 1955.
- 39) STEPHAN, K. & HILDWEIN, H.; Recommended Data of Selected Compounds and Binary Mixtures, Dechema Chemistry Data Series, vol.IV, Partes 1 e 2, Frankfurt/M. 1987.
- 40) THORAT, R.T., NAGESHWAR, G. D. & MENE, P. S.; Excess Thermodynamic Properties and Isobaric Vapour-Liquid Equilibrium Data: Binary System Ethanol-Ethylene Glycol. Indian Chemical Engineer: 20, 37, 1978.
- 41) TRIMBLE, H.M. & POTTS, W.; Glycol-Water Mixtures: Vapor Pressure Boiling-Point-Composition Relations. Ind. Eng. Chem.: 27, 66, 1935.
- 42) VAN WINKLE, M.; Distillation, McGraw-Hill, EUA 1967.
- 43) VAN NESS, H. C., VILLAMANAN, M. A. & GONZALEZ, C.; Excess Thermodynamic Properties for Water/Ethylene Glycol. J. Chem. Eng. Data: 29, 427, 1984.
- 44) WEISS, S. & ARLT, R.; On the Modelling of Mass Transfer in Extractive Distillation. Chemical Engineering Process: 21, 107 - 113, 1987.

- 45) WILKE, G. R.; Diffusional Properties of Multicomponent Gases.
Chemical Engineering Progress: 46(2), 95 - 104, 1950.
- 46) YOSHIDA, F. KOYANAGI, T., KATAYAMA, T. & SASAI, H.;
Distillation in Packed Columns. Industrial and
Engineering Chemistry: 46(9), 1756 - 1762, 1954.
- 47) YOSHIDA, F. & KOYANAGI, T.; Mass Transfer and Effective
Interfacial Areas in Packed Columns. A.I.Ch.E. Journal:
8(3), 309 - 316, 1962.

APÊNDICE A

DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO PRODUTO DE FUNDO

A determinação da vazão e da composição do produto de fundo em cada experiência foi feita através de um balanço material envolvendo a coluna de destilação. O volume de controle adotado está indicado na Fig (A.1).

O balanço global é dado pela equação:

$$F + S = D + B \quad (A.1)$$

O balanço por componente é definido pela equação:

$$Fx_{iF} + Sx_{iS} = Dx_{iD} + Bx_{iB} \quad (A.2)$$

onde

F = vazão de alimentação da mistura etanol/água, kmol/h.

S = vazão de alimentação de solvente kmol/h.

D = vazão do destilado, kmol/h.

B = vazão do produto de fundo, kmol/h.

x_{iF} = fração molar do componente i na corrente F.

x_{iS} = fração molar do componente i na corrente S.

x_{iD} = fração molar do componente i na corrente D.

x_{iB} = fração molar do componente i na corrente B.

As vazões e composições dos fluxos F, S e D foram

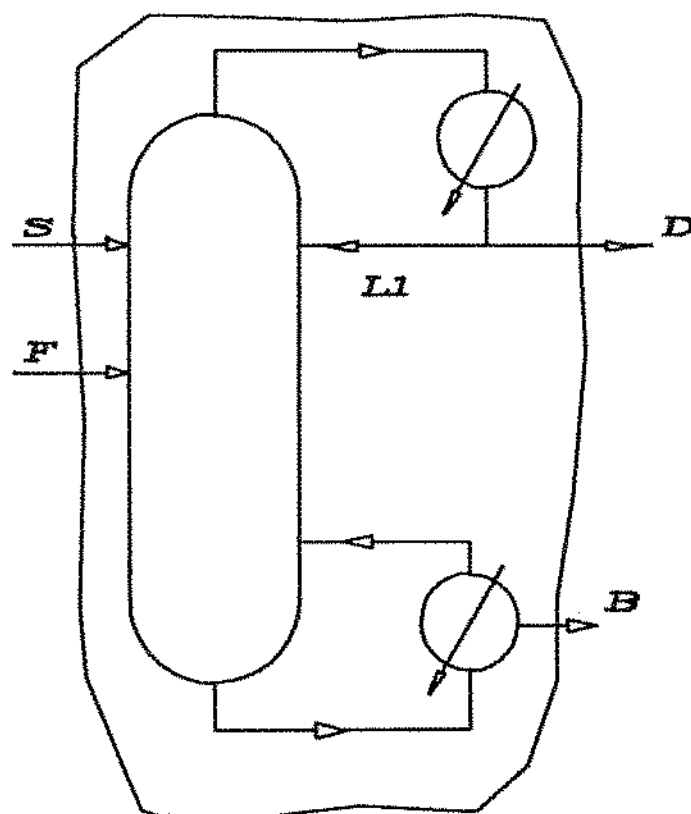


Fig. A.1 - Volume de controle adotado para o balanço de massa global.

determinados experimentalmente, tornando possível a determinação de B e x_{iB} através das eqs. (A.1) e (A.2).

A seguir será detalhado o cálculo da vazão e composição do produto de fundo do experimento número 13.

Alimentação (F):

vazão = $2,17 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{h}$

temperatura = 51°C

composição = 93,80% de etanol e 6,20% de água, em massa.

peso específico = $803,30 \text{ kg/m}^3$

Etileno glicol (S):

$$\text{vazão} = 7,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{h}$$

$$\text{temperatura} = 82 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

concentração = 99,90% de etileno glicol e 0,10% de água, em massa.

$$\text{peso específico} = 1.114,00 \text{ kg/m}^3$$

Destilado (D):

$$\text{vazão} = 2,05 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{h}$$

concentração = 99,56% de etanol e 0,44% de água, em massa.

$$\text{peso específico} = 786,42 \text{ kg/m}^3$$

Refluxo (R):

$$\text{vazão} = 3,78 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{h}$$

concentração = 99,56% de etanol e 0,44% de água, em massa.

$$\text{temperatura} = 58 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

O peso específico da mistura etanol/água em função da concentração foi obtido no Manual de Engenharia Química, 5^a ed., tab. 3.112 (Perry e Chilton, 1986). O peso específico do etileno glicol foi tomado como constante, igual ao do componente puro.

O peso molecular médio de cada corrente foi calculado a partir da respectiva concentração mássica:

- alimentação

$$M_F = \frac{100}{(93,80/46,07) + (6,20/18)} = 42,01 \text{ kg/kmol}$$

- etileno glicol

$$M_s = \frac{100}{(99,90/62,07) + (0,10/18)} = 61,92 \text{ kg/kmol}$$

- destilado

$$M_D = \frac{100}{(99,56/46,07) + (0,44/18)} = 45,76 \text{ kg/kmol}$$

As concentrações mássicas foram, então, transformadas em frações molares:

- alimentação

$$x_{1F} = (93,80/100) \times (42,01/46,07) = 0,855$$

$$x_{2F} = 0,145$$

$$x_{3F} = 0$$

- etileno glicol

$$x_{1S} = 0$$

$$x_{2S} = 0,003$$

$$x_{3S} = (99,90/100) \times (61,92/62,07) = 0,997$$

- destilado

$$x_{1D} = (99,56/100) \times (45,76/46,07) = 0,989$$

$$x_{2D} = 0,011$$

$$x_{3D} = 0$$

Também as vazões volumétricas foram transformadas em vazões molares:

- alimentação

$$F = (3,62) \times (0,80330) \times (1/42,01) = 0,069 \text{ mol/min} = 4,14 \times 10^{-3} \text{ kmol/h}$$

- etileno glicol

$$S = (7,00 \times 10^{-4}) \times (1.114,00) \times (1/62,07) = 1,26 \times 10^{-2} \text{ kmol/h}$$

- destilado

$$D = (2,05 \times 10^{-4}) \times (786,42) \times (1/45,76) = 3,53 \times 10^{-3} \text{ kmol/h}$$

- refluxo

$$L_1 = (3,78 \times 10^{-4}) \times (786,42) \times (1/45,76) = 6,50 \times 10^{-3} \text{ kmol/h}$$

A taxa solvente/alimentação é:

$$S/F = 1,26 \times 10^{-2} / 4,14 \times 10^{-3} = 3,04$$

A taxa de refluxo é:

$$R = L_1/D = 6,50 \times 10^{-3} / 3,53 \times 10^{-3} = 1,84$$

onde

L_1 = vazão de refluxo, kmol/h.

Da eq. (A.1) temos que:

$$B = F + S - D \quad (\text{A.3})$$

$$B = 4,14 \times 10^{-3} + 1,26 \times 10^{-2} - 3,53 \times 10^{-3} = 1,82 \times 10^{-2} \text{ mol/min}$$

Aplicando a eq. (A.2) para cada componente, obtemos a fração molar de cada componente no produto de fundo da coluna:

- etanol (1)

$$F x_{1F} + S x_{1S} = D x_{1D} + B x_{1B}$$

$$x_{1B} = 0,003$$

- água (2)

$$Fx_{2F} + Sx_{2S} = Dx_{2D} + Bx_{2B}$$

$$x_{2B} = 0,045$$

- etileno glicol (3)

$$Fx_{3F} + Sx_{3S} = Dx_{3D} + Bx_{3B}$$

$$x_{3B} = 0,952$$

A composição em fração molar do produto de fundo foi transformada em porcentagem mássica através do peso molecular médio do produto de fundo, da seguinte maneira:

$$M_B = (0,003) \times (46,07) + (0,045) \times (18) + (0,952) \times (62,07) = 60,04 \text{ kg/kmol}$$

Porcentagem em peso:

$$\text{- etanol} = (0,003) \times (46,07 / 60,04) \times (100) = 0,23$$

$$\text{- água} = (0,045) \times (18 / 60,04) \times (100) = 1,35$$

$$\text{- etileno glicol} = (0,952) \times (62,07 / 60,04) \times (100) = 98,42$$

APÊNDICE B

RESULTADOS E CONDIÇÕES DE CADA EXPERIMENTO

EXPERIÊNCIA N^o 01

altura entre a introdução do solvente e do refluxo = 0,15 m

$z_R = 0,90$ m $d_R = 0,04$ m

$z_E = 0,45$ m $d_E = 0,04$ m

	Vazão (kmol/h)	Temperatura (°C)	Composição		
			x_1	x_2	x_3
ALIMENTAÇÃO	$9,42 \times 10^{-3}$	42	0,835	0,165	0,000
SOLVENTE	$5,88 \times 10^{-3}$	70	0,000	0,011	0,989
REFLUXO	$4,92 \times 10^{-3}$	36	0,947	0,053	0,000
DESTILADO	$6,36 \times 10^{-3}$	—	0,947	0,053	0,000
FUNDO	$9,00 \times 10^{-3}$	—	0,209	0,143	0,648

$S/F = 0,62$

$R = 0,77$

O erro experimental entre a fração molar de água calculada para o produto de fundo e a fração molar de água medida experimentalmente é de 13,3 %.

EXPERIÊNCIA N^o 02

altura entre a introdução do solvente e do refluxo = 0,15 m

$$z_R = 0,90 \text{ m} \quad d_R = 0,04 \text{ m}$$

$$z_E = 0,45 \text{ m} \quad d_E = 0,04 \text{ m}$$

	Vazão (kmol/h)	Temperatura (°C)	Composição		
			x_1	x_2	x_3
ALIMENTAÇÃO	$6,00 \times 10^{-3}$	40	0,850	0,150	0,000
SOLVENTE	$6,30 \times 10^{-3}$	70	0,000	0,011	0,989
REFLUXO	$7,50 \times 10^{-3}$	45	0,944	0,056	0,000
DESTILADO	$4,92 \times 10^{-3}$	—	0,944	0,056	0,000
FUNDO	$7,38 \times 10^{-3}$	146	0,062	0,094	0,844

$$S/F = 1,05$$

$$R = 1,52$$

O erro experimental entre a fração molar de água calculada para o produto de fundo e a fração molar de água medida experimentalmente é de 2,0 %.

EXPERIÊNCIA N^o 03

altura entre a introdução do solvente e do refluxo = 0,15 m

$$z_R = 0,90 \text{ m} \quad d_R = 0,04 \text{ m}$$

$$z_E = 0,45 \text{ m} \quad d_E = 0,04 \text{ m}$$

	Vazão (kmol/h)	Temperatura (°C)	Composição		
			x_1	x_2	x_3
ALIMENTAÇÃO	$5,64 \times 10^{-3}$	43	0,855	0,145	0,000
SOLVENTE	$6,72 \times 10^{-3}$	70	0,000	0,013	0,987
REFLUXO	$6,18 \times 10^{-3}$	50	0,957	0,043	0,000
DESTILADO	$4,32 \times 10^{-3}$	—	0,957	0,043	0,000
FUNDO	$8,04 \times 10^{-3}$	149	0,083	0,089	0,828

$$S/F = 1,20$$

$$R = 1,43$$

O erro experimental entre a fração molar de água calculada para o produto de fundo e a fração molar de água medida experimentalmente é de 8,9 %.

EXPERIÊNCIA N^o 04

altura entre a introdução do solvente e do refluxo = 0,15 m

$$z_R = 0,90 \text{ m} \quad d_R = 0,04 \text{ m}$$

$$z_E = 0,90 \text{ m} \quad d_E = 0,04 \text{ m}$$

	Vazão (kmol/h)	Temperatura (°C)	Composição		
			x_1	x_2	x_3
ALIMENTAÇÃO	$6,78 \times 10^{-3}$	49	0,841	0,159	0,000
SOLVENTE	$6,72 \times 10^{-3}$	82	0,000	0,007	0,993
REFLUXO	$9,36 \times 10^{-3}$	48	0,955	0,045	0,000
DESTILADO	$5,10 \times 10^{-3}$	—	0,955	0,045	0,000
FUNDO	$8,40 \times 10^{-3}$	132	0,098	0,108	0,794

$$S/F = 0,99$$

$$R = 1,84$$

O erro experimental entre a fração molar de água calculada para o produto de fundo e a fração molar de água medida experimentalmente é de 2,0 %.

EXPERIÊNCIA N^o 05

altura entre a introdução do solvente e do refluxo = 0,15 m

$$z_R = 0,90 \text{ m} \quad d_R = 0,04 \text{ m}$$

$$z_E = 0,45 \text{ m} \quad d_E = 0,04 \text{ m}$$

	Vazão (kmol/h)	Temperatura (°C)	Composição		
			x_1	x_2	x_3
ALIMENTAÇÃO	$6,12 \times 10^{-3}$	42	0,825	0,175	0,000
SOLVENTE	$1,25 \times 10^{-2}$	80	0,000	0,006	0,994
REFLUXO	$8,16 \times 10^{-3}$	40	0,965	0,035	0,000
DESTILADO	$4,68 \times 10^{-3}$	—	0,965	0,035	0,000
FUNDO	$1,39 \times 10^{-2}$	134	0,038	0,071	0,891

$$S/F = 2,04$$

$$R = 1,74$$

O erro experimental entre a fração molar de água calculada para o produto de fundo e a fração molar de água medida experimentalmente é de 12,8 %.

EXPERIÊNCIA Nº 06

altura entre a introdução do solvente e do refluxo = 0,15 m

$$z_R = 0,90 \text{ m} \quad d_R = 0,04 \text{ m}$$

$$z_E = 0,45 \text{ m} \quad d_E = 0,04 \text{ m}$$

	Vazão (kmol/h)	Temperatura (°C)	Composição		
			x_1	x_2	x_3
ALIMENTAÇÃO	$6,12 \times 10^{-3}$	45	0,827	0,173	0,000
SOLVENTE	$1,25 \times 10^{-2}$	86	0,000	0,004	0,996
REFLUXO	$8,22 \times 10^{-3}$	75	0,954	0,046	0,000
DESTILADO	$5,10 \times 10^{-3}$	—	0,954	0,046	0,000
FUNDO	$1,35 \times 10^{-2}$	155	0,014	0,065	0,921

$$S/F = 2,04$$

$$R = 1,61$$

O erro experimental entre a fração molar de água calculada para o produto de fundo e a fração molar de água medida experimentalmente é de 9,6 %.

EXPERIÊNCIA Nº 07

$$z_R = 1,05 \text{ m} \quad d_R = 0,04 \text{ m}$$

$$z_E = 0,45 \text{ m} \quad d_E = 0,04 \text{ m}$$

	Vazão (kmol/h)	Temperatura (°C)	Composição		
			x_1	x_2	x_3
ALIMENTAÇÃO	$5,70 \times 10^{-3}$	45	0,833	0,167	0,000
SOLVENTE	$1,25 \times 10^{-2}$	80	0,000	0,008	0,992
REFLUXO	$8,40 \times 10^{-3}$	55	0,976	0,024	0,000
DESTILADO	$4,62 \times 10^{-3}$	—	0,976	0,024	0,000
FUNDO	$1,36 \times 10^{-2}$	144	0,018	0,069	0,913

$$S/F = 2,20$$

$$R = 1,82$$

O erro experimental entre a fração molar de água calculada para o produto de fundo e a fração molar de água medida experimentalmente é de 14,2 %.

EXPERIENCIA N^o 08

$$z_R = 1,05 \text{ m}$$

$$d_R = 0,04 \text{ m}$$

$$z_E = 0,45 \text{ m}$$

$$d_E = 0,04 \text{ m}$$

	Vazão (kmol/h)	Temperatura (°C)	Composição		
			x_1	x_2	x_3
ALIMENTAÇÃO	$4,80 \times 10^{-3}$	53	0,830	0,170	0,000
SOLVENTE	$1,46 \times 10^{-2}$	80	0,000	0,004	0,996
REFLUXO	$5,46 \times 10^{-3}$	58	0,986	0,014	0,000
DESTILADO	$3,90 \times 10^{-3}$	—	0,986	0,014	0,000
FUNDO	$1,55 \times 10^{-2}$	143	0,009	0,053	0,938

$$S/F = 3,04$$

$$R = 1,40$$

O erro experimental entre a fração molar de água calculada para o produto de fundo e a fração molar de água medida experimentalmente é de 10,0 %.

EXPERIENCIA N^o 09

$$z_R = 1,05 \text{ m}$$

$$d_R = 0,04 \text{ m}$$

$$z_E = 0,45 \text{ m}$$

$$d_E = 0,04 \text{ m}$$

	Vazão (kmol/h)	Temperatura (°C)	Composição		
			x_1	x_2	x_3
ALIMENTAÇÃO	$4,80 \times 10^{-3}$	50	0,827	0,173	0,000
SOLVENTE	$1,69 \times 10^{-2}$	83	0,000	0,005	0,995
REFLUXO	$5,46 \times 10^{-3}$	55	0,983	0,017	0,000
DESTILADO	$3,90 \times 10^{-3}$	—	0,983	0,017	0,000
FUNDO	$1,78 \times 10^{-2}$	150	0,008	0,048	0,944

$$S/F = 3,51$$

$$R = 1,40$$

O erro experimental entre a fração molar de água calculada para o produto de fundo e a fração molar de água medida experimentalmente é de 13,8 %.

EXPERIÊNCIA N^o 10

$$z_R = 1,05 \text{ m}$$

$$d_R = 0,04 \text{ m}$$

$$z_E = 0,45 \text{ m}$$

$$d_E = 0,04 \text{ m}$$

	Vazão (kmol/h)	Temperatura (°C)	Composição		
			x_1	x_2	x_3
ALIMENTAÇÃO	$4,68 \times 10^{-3}$	47	0,854	0,146	0,000
SOLVENTE	$2,04 \times 10^{-2}$	83	0,000	0,005	0,995
REFLUXO	$3,00 \times 10^{-3}$	55	0,987	0,013	0,000
DESTILADO	$4,02 \times 10^{-3}$	—	0,987	0,013	0,000
FUNDO	$2,11 \times 10^{-2}$	144	0,001	0,035	0,963

$$S/F = 4,36$$

$$R = 0,74$$

O erro experimental entre a fração molar de água calculada para o produto de fundo e a fração molar de água medida experimentalmente é de 13,3 %.

EXPERIÊNCIA N^o 11

$$z_R = 1,05 \text{ m}$$

$$d_R = 0,04 \text{ m}$$

$$z_E = 0,45 \text{ m}$$

$$d_E = 0,04 \text{ m}$$

	Vazão (kmol/h)	Temperatura (°C)	Composição		
			x_1	x_2	x_3
ALIMENTAÇÃO	$4,74 \times 10^{-3}$	49	0,850	0,150	0,000
SOLVENTE	$1,46 \times 10^{-2}$	82	0,000	0,004	0,996
REFLUXO	$3,78 \times 10^{-3}$	54	0,987	0,013	0,000
DESTILADO	$3,90 \times 10^{-3}$	—	0,987	0,013	0,000
FUNDO	$1,54 \times 10^{-2}$	144	0,012	0,046	0,942

$$S/F = 3,08$$

$$R = 0,97$$

O erro experimental entre a fração molar de água calculada para o produto de fundo e a fração molar de água medida experimentalmente é de 15,7 %.

EXPERIÊNCIA N^o 12

$$z_R = 1,05 \text{ m}$$

$$d_R = 0,04 \text{ m}$$

$$z_E = 0,45 \text{ m}$$

$$d_E = 0,04 \text{ m}$$

	Vazão (kmol/h)	Temperatura (°C)	Composição		
			x_1	x_2	x_3
ALIMENTAÇÃO	$5,22 \times 10^{-3}$	45	0,856	0,144	0,000
SOLVENTE	$1,57 \times 10^{-2}$	83	0,000	0,004	0,996
REFLUXO	$2,58 \times 10^{-3}$	59	0,983	0,017	0,000
DESTILADO	$4,26 \times 10^{-3}$	—	0,983	0,017	0,000
FUNDO	$1,67 \times 10^{-2}$	139	0,017	0,044	0,939

$$S/F = 3,01$$

$$R = 0,60$$

O erro experimental entre a fração molar de água calculada para o produto de fundo e a fração molar de água medida experimentalmente é de 16,5 %.

EXPERIÊNCIA N^o 13

$$z_R = 1,05 \text{ m}$$

$$d_R = 0,04 \text{ m}$$

$$z_E = 0,45 \text{ m}$$

$$d_E = 0,04 \text{ m}$$

	Vazão (kmol/h)	Temperatura (°C)	Composição		
			x_1	x_2	x_3
ALIMENTAÇÃO	$4,14 \times 10^{-3}$	51	0,855	0,145	0,000
SOLVENTE	$1,26 \times 10^{-2}$	82	0,000	0,003	0,997
REFLUXO	$6,54 \times 10^{-3}$	58	0,989	0,011	0,000
DESTILADO	$3,54 \times 10^{-3}$	—	0,989	0,011	0,000
FUNDO	$1,32 \times 10^{-2}$	156	0,003	0,048	0,951

$$S/F = 3,04$$

$$R = 1,84$$

O erro experimental entre a fração molar de água calculada para o produto de fundo e a fração molar de água medida experimentalmente é de 9,0 %.

EXPERIÊNCIA N^o 14

$$z_R = 0,45 \text{ m}$$

$$d_R = 0,04 \text{ m}$$

$$z_E = 0,45 \text{ m}$$

$$d_E = 0,04 \text{ m}$$

	Vazão (kmol/h)	Temperatura (°C)	Composição		
			x_1	x_2	x_3
ALIMENTAÇÃO	$4,68 \times 10^{-3}$	50	0,860	0,140	0,000
SOLVENTE	$1,40 \times 10^{-2}$	82	0,000	0,004	0,996
REFLUXO	$6,30 \times 10^{-3}$	62	0,973	0,027	0,000
DESTILADO	$4,08 \times 10^{-3}$	—	0,973	0,027	0,000
FUNDO	$1,46 \times 10^{-2}$	150	0,004	0,042	0,955

$$S/F = 3,00$$

$$R = 1,57$$

O erro experimental entre a fração molar de água calculada para o produto de fundo e a fração molar de água medida experimentalmente é de 9,0 %.

EXPERIÊNCIA N^o 15

$$z_R = 0,45 \text{ m}$$

$$d_R = 0,04 \text{ m}$$

$$z_E = 0,45 \text{ m}$$

$$d_E = 0,04 \text{ m}$$

	Vazão (kmol/h)	Temperatura (°C)	Composição		
			x_1	x_2	x_3
ALIMENTAÇÃO	$7,14 \times 10^{-3}$	50	0,590	0,410	0,000
SOLVENTE	$1,51 \times 10^{-2}$	84	0,000	0,009	0,991
REFLUXO	$6,84 \times 10^{-3}$	62	0,923	0,077	0,000
DESTILADO	$4,08 \times 10^{-3}$	—	0,923	0,077	0,000
FUNDO	$1,82 \times 10^{-2}$	151	0,025	0,151	0,824

$$S/F = 2,12$$

$$R = 1,68$$

O erro experimental entre a fração molar de água calculada para o produto de fundo e a fração molar de água medida experimentalmente é de 5,7 %.

EXPERIÊNCIA N^o 16

$$z_R = 0,45 \text{ m}$$

$$d_R = 0,04 \text{ m}$$

$$z_E = 0,45 \text{ m}$$

$$d_E = 0,04 \text{ m}$$

	Vazão (kmol/h)	Temperatura (°C)	Composição		
			x_1	x_2	x_3
ALIMENTAÇÃO	$6,18 \times 10^{-3}$	55	0,670	0,330	0,000
SOLVENTE	$1,52 \times 10^{-2}$	75	0,000	0,007	0,993
REFLUXO	$8,64 \times 10^{-3}$	65	0,939	0,061	0,000
DESTILADO	$4,20 \times 10^{-3}$	—	0,939	0,061	0,000
FUNDO	$1,72 \times 10^{-2}$	152	0,011	0,110	0,879

$$S/F = 2,47$$

$$R = 2,06$$

O erro experimental entre a fração molar de água calculada para o produto de fundo e a fração molar de água medida experimentalmente é de 5,8 %.

EXPERIÊNCIA N^o 17

$$z_R = 0,45 \text{ m}$$

$$d_R = 0,04 \text{ m}$$

$$z_E = 0,60 \text{ m}$$

$$d_E = 0,045 \text{ m}$$

	Vazão (kmol/h)	Temperatura (°C)	Composição		
			x_1	x_2	x_3
ALIMENTAÇÃO	$1,10 \times 10^{-2}$	49	0,630	0,370	0,000
SOLVENTE	$2,75 \times 10^{-2}$	70	0,000	0,003	0,997
REFLUXO	$1,11 \times 10^{-2}$	60	0,930	0,070	0,000
DESTILADO	$5,94 \times 10^{-3}$	—	0,930	0,070	0,000
FUNDO	$3,26 \times 10^{-2}$	148	0,044	0,115	0,841

$$S/F = 2,50$$

$$R = 1,87$$

O erro experimental entre a fração molar de água calculada para o produto de fundo e a fração molar de água medida experimentalmente é de 2,7 %.

EXPERIÊNCIA N^o 18

$$z_R = 0,45 \text{ m}$$

$$d_R = 0,04 \text{ m}$$

$$z_E = 0,60 \text{ m}$$

$$d_E = 0,045 \text{ m}$$

	Vazão (kmol/h)	Temperatura (°C)	Composição		
			x_1	x_2	x_3
ALIMENTAÇÃO	$1,47 \times 10^{-2}$	54	0,667	0,333	0,000
SOLVENTE	$3,83 \times 10^{-2}$	74	0,000	0,005	0,995
REFLUXO	$1,72 \times 10^{-2}$	70	0,838	0,162	0,000
DESTILADO	$9,06 \times 10^{-3}$	—	0,838	0,162	0,000
FUNDO	$4,39 \times 10^{-2}$	165	0,050	0,083	0,867

$$S/F = 2,60$$

$$R = 1,90$$

O erro experimental entre a fração molar de água calculada para o produto de fundo e a fração molar de água medida experimentalmente é de 6,6 %.

EXPERIÊNCIA N^o 19

$$z_R = 0,45 \text{ m}$$

$$d_R = 0,04 \text{ m}$$

$$z_E = 0,60 \text{ m}$$

$$d_E = 0,045 \text{ m}$$

	Vazão (kmol/h)	Temperatura (°C)	Composição		
			x_1	x_2	x_3
ALIMENTAÇÃO	$1,63 \times 10^{-2}$	54	0,674	0,326	0,000
SOLVENTE	$4,14 \times 10^{-2}$	74	0,000	0,004	0,996
REFLUXO	$2,29 \times 10^{-2}$	70	0,696	0,304	0,000
DESTILADO	$1,24 \times 10^{-2}$	—	0,696	0,304	0,000
FUNDO	$4,53 \times 10^{-2}$	143	0,052	0,038	0,910

$$S/F = 2,46$$

$$R = 1,85$$

O erro experimental entre a fração molar de água calculada para o produto de fundo e a fração molar de água medida experimentalmente é de 11,3 %.

EXPERIÊNCIA N^o 20

$z_R = 0,45 \text{ m}$

$d_R = 0,04 \text{ m}$

$z_E = 0,60 \text{ m}$

$d_E = 0,045 \text{ m}$

	Vazão (kmol/h)	Temperatura (°C)	Composição		
			x_1	x_2	x_3
ALIMENTAÇÃO	$4,14 \times 10^{-9}$	47	0,633	0,367	0,000
SOLVENTE	$1,09 \times 10^{-2}$	76	0,000	0,006	0,994
REFLUXO	$4,98 \times 10^{-9}$	60	0,915	0,085	0,000
DESTILADO	$2,58 \times 10^{-9}$	—	0,915	0,085	0,000
FUNDO	$1,25 \times 10^{-2}$	164	0,021	0,109	0,870

$S/F = 2,64$

$R = 1,93$

O erro experimental entre a fração molar de água calculada para o produto de fundo e a fração molar de água medida experimentalmente é de 9,6 %.

EXPERIÊNCIA N^o 21

$z_R = 0,45 \text{ m}$

$d_R = 0,04 \text{ m}$

$z_E = 0,60 \text{ m}$

$d_E = 0,045 \text{ m}$

	Vazão (kmol/h)	Temperatura (°C)	Composição		
			x_1	x_2	x_3
ALIMENTAÇÃO	$7,74 \times 10^{-9}$	53	0,662	0,338	0,000
SOLVENTE	$3,90 \times 10^{-9}$	75	0,000	0,005	0,995
REFLUXO	$8,82 \times 10^{-9}$	63	0,853	0,147	0,000
DESTILADO	$5,70 \times 10^{-9}$	—	0,853	0,147	0,000
FUNDO	$5,94 \times 10^{-9}$	144	0,044	0,303	0,653

$S/F = 0,50$

$R = 1,55$

O erro experimental entre a fração molar de água calculada para o produto de fundo e a fração molar de água medida experimentalmente é de 13,4 %.

EXPERIENCIA N^o 22

$$z_R = 0,45 \text{ m}$$

$$d_R = 0,04 \text{ m}$$

$$z_E = 0,60 \text{ m}$$

$$d_E = 0,045 \text{ m}$$

	Vazão (kmol/h)	Temperatura (°C)	Composição		
			x_1	x_2	x_3
ALIMENTAÇÃO	$2,18 \times 10^{-2}$	57	0,683	0,317	0,000
SOLVENTE	$1,04 \times 10^{-2}$	72	0,000	0,005	0,995
REFLUXO	$2,17 \times 10^{-2}$	70	0,869	0,131	0,000
DESTILADO	$1,22 \times 10^{-2}$	—	0,869	0,131	0,000
FUNDO	$2,00 \times 10^{-2}$	129	0,214	0,269	0,517

$$S/F = 0,48$$

$$R = 1,77$$

O erro experimental entre a fração molar de água calculada para o produto de fundo e a fração molar de água medida experimentalmente é de 9,0 %.

EXPERIENCIA N^o 23

$$z_R = 0,45 \text{ m}$$

$$d_R = 0,04 \text{ m}$$

$$z_E = 0,60 \text{ m}$$

$$d_E = 0,045 \text{ m}$$

	Vazão (kmol/h)	Temperatura (°C)	Composição		
			x_1	x_2	x_3
ALIMENTAÇÃO	$1,48 \times 10^{-2}$	52	0,690	0,310	0,000
SOLVENTE	$7,56 \times 10^{-3}$	78	0,000	0,006	0,994
REFLUXO	$1,69 \times 10^{-2}$	64	0,827	0,173	0,000
DESTILADO	$1,22 \times 10^{-2}$	—	0,827	0,173	0,000
FUNDO	$1,24 \times 10^{-2}$	146	0,161	0,233	0,606

$$S/F = 0,51$$

$$R = 1,70$$

O erro experimental entre a fração molar de água calculada para o produto de fundo e a fração molar de água medida experimentalmente é de 14,1 %.

APENDICE C

DEFINIÇÃO DOS COEFICIENTES GLOBAIS DE TRANSFERENCIA DE MASSA

As equações que definem o número de unidades de transferência de massa e que foram empregadas na determinação dos coeficientes globais de transferência de massa são obtidas através de um balanço de massa diferencial no leito recheado.

Considera-se a coluna representada na Fig. (C.1).

O balanço material para o componente mais volátil (1) na fase vapor no elemento de volume $A\Delta z$, em estado estacionário é dado por:

$$\begin{array}{rclclcl} \text{taxa de entrada} & & \text{taxa de saída} & & \text{taxa de trans-} & & \\ \text{de massa por} & - & \text{de massa por} & + & \text{ferência de} & = & 0 \\ \text{escoamento em} & & \text{escoamento em} & & \text{massa em } A\Delta z & & \\ z + \Delta z & & z & & & & \end{array} \quad (C.1)$$

A taxa de transferência de massa por unidade de altura do leito é definida por:

$$N_1 = K_G a A (y_1'^* - y_1') = K_L a A (x_1' - x_1'^*) \quad (C.2)$$

onde

N_1 = Taxa de transferência de massa do componente 1 por unidade de altura do leito, kmol/h.m.

K_G = Coeficiente global de transferência de massa baseado nas

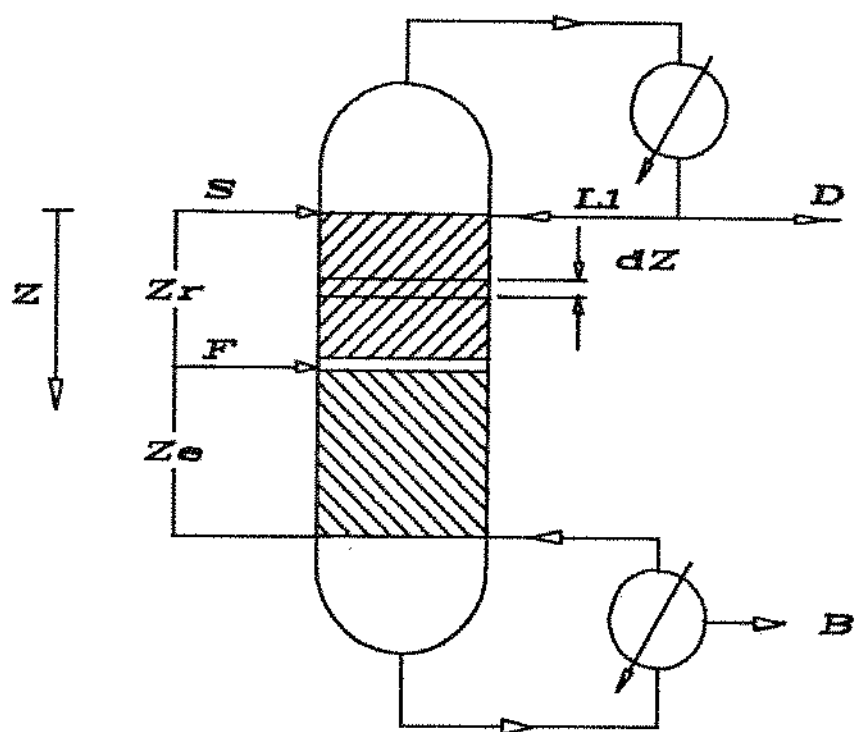


Fig. C.1 - Representação da coluna para o balanço de massa diferencial.

concentrações da fase vapor, kmol/h.m^2 .

K_L = Coeficiente global de transferência de massa baseado nas concentrações da fase líquida, kmol/h.m^2 .

a_e = Área efetiva de transferência de massa por unidade de volume do leito, m^2/m^3 .

A = Área da seção transversal do leito, m^2 .

y_1' = Fração molar livre de solvente do componente 1 na fase vapor na altura z da coluna.

$y_1'^*$ = Fração molar livre de solvente do componente 1 na fase

vapor em equilíbrio com a fase líquida no mesmo ponto z .

x_1' = Fração molar livre de solvente do componente 1 na fase líquida na altura z da coluna.

$x_1'^*$ = Fração molar livre de solvente do componente 1 na fase líquida em equilíbrio com a fase vapor no mesmo ponto z .

A eq. (C.1) pode ser escrita como:

$$Vy_1|_{z+\Delta z} - Vy_1|_z + N_1\Delta z = 0 \quad (C.3)$$

onde

V = Vazão molar da fase vapor, kmol/h.

y_1 = Fração molar do componente 1 na fase vapor.

Dividindo a eq. (C.3) por Δz e tomando o limite quando Δz tende a zero:

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{Vy_1|_{z+\Delta z} - Vy_1|_z}{\Delta z} = -N_1$$

$$\frac{d(Vy_1)}{dz} = -N_1 \quad (C.4)$$

Da definição de fração molar em base livre de solvente temos:

$$y_1 = y_1'(1-y_3) \quad (C.5)$$

onde

y_3 = Fração molar do solvente na fase vapor.

Como $y_3 = 0$, temos que $y_1 = y_1'$ e assim:

$$\frac{d(Vy_1')}{dz} = -N_1 \quad (C.6)$$

Substituindo a eq. (C.2) na eq. (C.6):

$$\frac{d(Vy_1')}{dz} + K_{G_e} A (y_1'^* - y_1') = 0 \quad (C.7)$$

Considerando que V assume valores diferentes entre si, porém constantes nas seções de retificação e de esgotamento, podemos tratar a eq. (C.7) da seguinte forma:

$$- \frac{d(Vy_1')}{(y_1'^* - y_1')} = K_{G_e} A dz \quad (C.8)$$

$$(K_{G_e})_R \left(\frac{A_R Z_R}{V_R} \right) = - \int_{y_1'(z=0)}^{y_1'(z=Z_R)} \frac{dy_1'}{(y_1'^* - y_1')} \quad (C.9)$$

$$(K_{G_e})_E \left(\frac{A_E Z_E}{V_E} \right) = - \int_{y_1'(z=Z_R)}^{y_1'(z=Z_E)} \frac{dy_1'}{(y_1'^* - y_1')} \quad (C.10)$$

onde os índices R e E representam, respectivamente, as seções de retificação e esgotamento da coluna.

De forma semelhante, um balanço material para a fase líquida é empregado na obtenção dos coeficientes globais de transferência de massa baseados nas concentrações da fase líquida.

Um balanço material semelhante ao da fase vapor resulta

em:

$$\frac{d(Lx_1)}{dz} = -N_1 \quad (C.11)$$

onde

L = Vazão molar da fase líquida, kmol/h.

x_1 = Fração molar do componente 1 na fase líquida.

Da definição de fração molar livre de solvente temos:

$$x_1 = x_1'(1-x_3) \quad (C.12)$$

Assim

$$\frac{d[Lx_1'(1-x_3)]}{dz} = -N_1 \quad (C.13)$$

onde

x_3 = Fração molar do solvente na fase líquida.

Mas $Lx_3 = S$ e a eq. (C.13) torna-se:

$$\frac{d[(L-S)x_1']}{dz} = -K_{L,a}A(x_1'-x_1'^*) \quad (C.14)$$

onde

S = Vazão molar de solvente, kmol/h.

com N_1 substituído pela eq. (C.2) escrita em termos das frações molares da fase líquida.

As considerações feitas a respeito de V também são válidas para (L-S) e, portanto a eq. (C.14) pode ser tratada da mesma forma que a eq. (C.7).

$$(K_{L \rightleftharpoons R} a_e)_R \left(\frac{A_R Z_R}{(L_R - S)} \right) = - \int_{y_1(z=0)}^{y_1(z=z_R)} \frac{dx_1'}{(x_1' - x_1'^*)} \quad (C.15)$$

$$(K_{L \rightleftharpoons E} a_e)_E \left(\frac{A_E Z_E}{(L_E - S)} \right) = - \int_{y_1(z=z_R)}^{y_1(z=z_E)} \frac{dx_1'}{(x_1'^* - x_1')} \quad (C.16)$$

Os termos à direita nas equações (C.9), (C.10), (C.15) e (C.16) são as definições dos números de unidades de transferência de massa correspondentes às seções de retificação e de esgotamento, baseadas, respectivamente, nas concentrações da fase vapor e da fase líquida. As integrais podem ser avaliadas numericamente, a partir do conhecimento das linhas de operação do equipamento e da curva de equilíbrio do sistema calculadas em base livre de solvente. A Fig. (C.2) representa, graficamente, a definição do número de unidades de transferência.

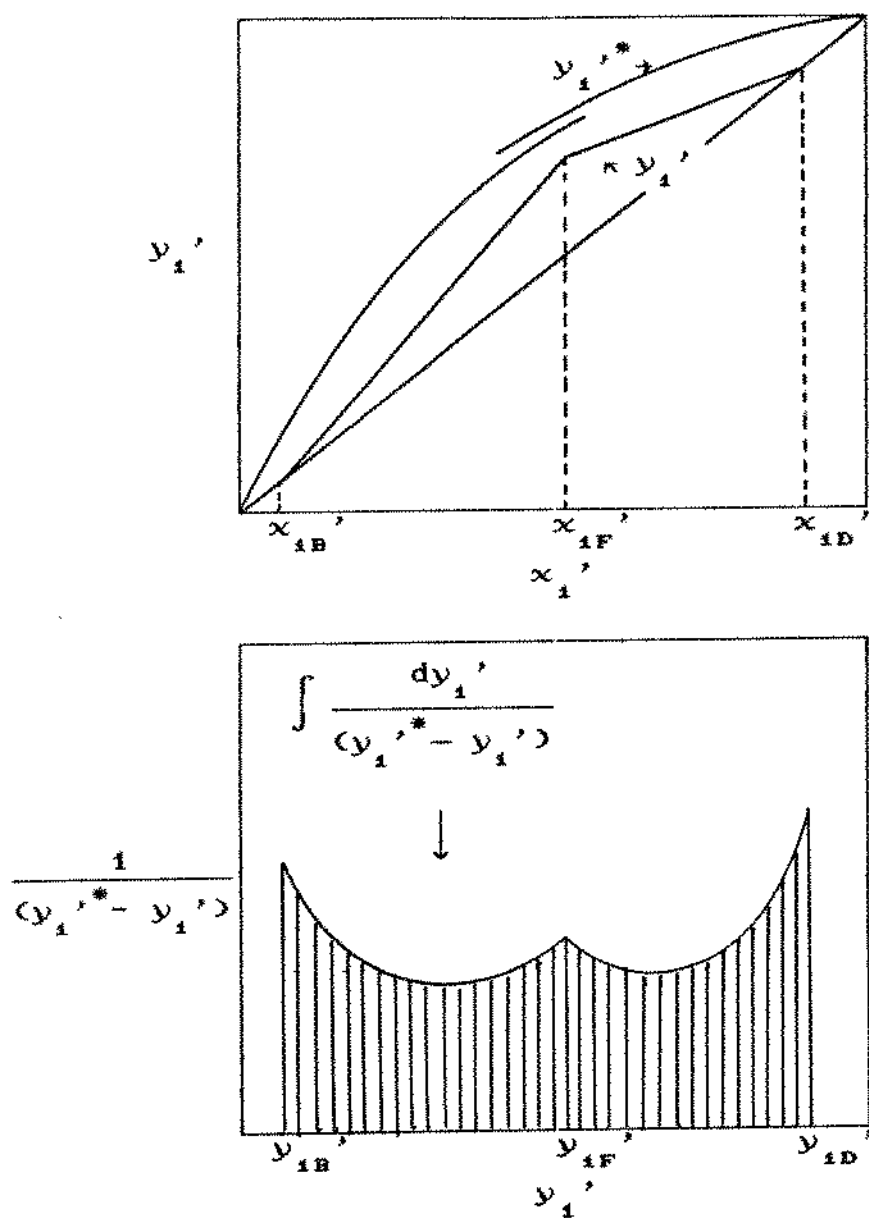


Fig. C.2 - Representação gráfica da integral para o cálculo do número de unidades de transferência de massa.

APÊNDICE D

PROGRAMA PARA CALCULO DOS COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASSA

O programa apresentado a seguir calcula o número de unidades de transferência e os coeficientes de transferência de massa pelas equações apresentadas no Apêndice C.

As linhas de operação são definidas de acordo com o Apêndice E e as composições de equilíbrio são obtidas através da equação NRTL como descrito no Apêndice F.

Os dados de entrada necessários são os seguintes:

- número de componentes do sistema;
- parâmetros da equação de Antoine para cada componente do sistema, sendo a temperatura utilizada em °C e a pressão de vapor fornecida em mmHg;
- parâmetros da equação NRTL para cada binário componente do sistema em kcal/kmol;
- pressão na coluna de destilação, em mmHg;
- vazão de líquido nas seções de retificação e de esgotamento, L_R e L_E , kmol/h;
- vazão de vapor nas seções de retificação e de esgotamento, V_R e V_E , kmol/h;
- diâmetro do leito nas seções de retificação e de esgotamento, d_R e d_E , m;
- altura do leito nas seções de retificação e de esgotamento, z_R e z_E , m;
- vazão de solvente, S , kmol/h;

- vazão de destilado, D , kmol/h;
- composição do produto de fundo, x_{1B} , x_{2B} e x_{3B} ;
- composição da alimentação, x_{1F} , x_{2F} e x_{3F} ;
- composição do destilado, x_{1D} , x_{2D} e x_{3D} ;
- composição acima do fervedor, x_{1P} , x_{2P} e x_{3P} ;
- fração molar de solvente na fase líquida da seção de retificação, x_{3R} e na seção de esgotamento, x_{3E} ;
- número de pontos que serão utilizados para o cálculo da integral que define o número de unidades de transferência de massa.

A sequência de cálculos realizados para a determinação de $K_G a$ em cada seção da coluna é a seguinte:

a) Seção de Esgotamento

- 1 - todas as frações molares de etanol fornecidas como dados de entrada são convertidas em frações molares livres de solvente;
- 2 - através da linha de operação da seção de esgotamento são calculadas as frações molares de etanol na fase vapor correspondentes a x_{1P}' e a x_{1F}' , respectivamente, y_{1P}' e y_{1F}' ;
- 3 - define-se os valores em que será avaliada a função $F(y_1') = 1/(y_1'^* - y_1')$ e o valor de dy_1' (ver equação C.10) através da divisão do intervalo $(y_{1F}' - y_{1P}')$ pelo número de pontos desejados;
- 4 - para cada y_1' , determina-se o x_1' correspondente através da linha de operação da seção de esgotamento;
- 5 - transforma-se x_1' em x_1 a partir do valor de x_{3E} (dado de entrada) e determina-se $x_2 = 1 - x_1 - x_{3E}$;
- 6 - a partir das frações molares dos três componentes, calcula-se

a composição da fase vapor em equilíbrio pelo Método do Ponto de Bolha (Holland, 1980);

7 - determina-se o valor de $F(y_1') = 1/(y_1'^* - y_1')$;

8 - após o cálculo de $F(y_1')$ para todos os y_1' faz-se a integração numérica de $F(y_1')dy_1'$, através da Regra de Simpson, cujo resultado corresponde ao número de unidades de transferência de massa baseadas nas concentrações da fase vapor para a seção de esgotamento.

b) Seção de Retificação

O procedimento é o mesmo que foi descrito para a seção de retificação, com a diferença de que os limites de integração são y_{1D}' e y_{1F}' , de acordo com a eq. (C.9).

Quanto ao número de unidades de transferência baseado nas concentrações da fase líquida, a sequência de cálculos é a mesma que foi utilizada para a determinação do número de unidades de transferência baseado nas concentrações da fase vapor, com a exceção de que a integração é feita em termos de x_1' . Isso provoca uma outra diferença importante nos cálculos: no primeiro caso, a composição da fase líquida para a qual será calculada a composição de equilíbrio é conhecida, podendo ser aplicado o Método do Ponto de Bolha. No segundo caso, existe a composição da fase vapor e deseja-se calcular a composição da fase líquida em equilíbrio. No entanto, os coeficientes de atividade são dependentes da composição da fase líquida, e, portanto o algoritmo indicado para o cálculo do equilíbrio de fases é o Método do Ponto de Orvalho

(Holland, 1980). Infelizmente, no caso do sistema etanol-água-etileno glicol, este método apresenta problemas de convergência devido às pequenas frações molares de etileno glicol encontradas na fase vapor. Para contornar este problema, optou-se pela realização de uma regressão polinomial (Método dos Mínimos Quadrados) dos pares $(x_1', y_1'^*)$ obtidos pelo Método do Ponto de Bolha, possibilitando a determinação da composição da fase líquida em equilíbrio com uma fase vapor de composição conhecida. O grau do polinômio pode ser variado a cada execução do programa, de modo a obter-se a maior exatidão possível. Na maioria dos cálculos realizados foi empregado um polinômio de ordem 6, sendo que o desvio médio dos valores de $y_1'^*$ utilizados para a regressão e os reproduzidos pela equação resultante não ultrapassava 10^{-6} em fração molar.

Apresenta-se a seguir uma listagem do programa.

```

rem PROGRAMA PARA CALCULO DOS COEFICIENTES
rem DE TRANSFERENCIA DE MASSA EXPERIMENTAIS
defdbl a-z
n=3
n=n-1
n1=n
dim an(n1),bn(n1),cn(n1),al(n1,n1),p0(n1),fa(n1),x0(n1),at(n1,n1),a(n1,n1)
dim yg(n1),b(n1,n1),g(n1,n1),vv(n1),ww(n1),ab(n1),zz(n1),ac(n1,n1)
dim arr(20),rr(20,20),trr(20),aes(20),are(20)

rem LEITURA DOS PARAMETROS DAS EQUACOES DE ANTOINE E NRTL
for i=0 to n
  read an(i)
  read bn(i)
  read cn(i)
next i
data 8.1122,1592.864,226.184
data 8.07131,1730.63,233.426
data 8.09083,2088.936,203.454
na=n-1
for i=0 to na
  j0=i+1
  for j=j0 to n
    read al(i,j)
    read ac(i,j)
    read al(j,i)
    read ac(j,i)
    read a(i,j)
    read at(i,j)
    a(j,i)=a(i,j)
    at(j,i)=at(i,j)
  next j
next i
data -105.399,4.3784,786.711,4.07241,.171231,.005228
data 3231.59,-22.1546,-1039.65,12.7513,.3704,0
data 330.49,1.9209,-345.43,-2.1860,.185894,0
p=760
input "Estimativa de Temperatura";tk

rem INTRODUCAO DE DADOS
print:print
input "Numero do Experimento";exper
print:print "VARIAVEIS DA SECAO DE RETIFICACAO"
print:input "Vazao Total de Liquido (kmol/h)";lr
print:input "Vazao Total de Vapor (kmol/h)";vr
print:input "Diametro do Leito (m)";dr
print:input "Altura do Leito (m)";zr
print:print
print "VARIAVEIS DA SECAO DE ESGOTAMENTO"
print:input "Vazao Total de Liquido (kmol/h)";le
print:input "Vazao Total de Vapor (kmol/h)";ve
print:input "Diametro do Leito (m)";de
print:input "Altura do Leito (m)";ze
print:print
print:input "Vazao de Solvente (kmol/h)";s

```

```

print:input "Vazao de Destilado (kmol/h)";d
cls
print "COMPOSICOES"
print:print "Produto de Fundo"
for i=1 to 3
    print "x(";i;)"="
    input xb(i)
next i
print:print "Alimentacao"
for i=1 to 3
    print "x(";i;)"="
    input xf(i)
next i
print:print "Destilado"
for i=1 to 3
    print "x(";i;)"="
    input xd(i)
next i
print:print "Final do Leito Recheado"
for i=1 to 3
    print "x(";i;)"="
    input xp(i)
next i
print:print
print "FRACAO MOLAR DE SOLVENTE NO LEITO"
print:print "Retificacao"
print:input "xr(3)=";xr(3)
print:print "Esgotamento"
print:input "xe(3)=";xe(3)
print:print
input "Numero de Pontos a Serem Calculados";num
dim fye(num),fyr(num),xlel(num),ylel(num),xlrl(num),ylrl(num),yleles(num)
dim f(num),xl(num), yl(num), fxe(num),fxr(num),erro(num),ylrles(num)
dim inclie(num),inclir(num)
ar=3.1416*(dr^2)/4
ae=3.1416*(de^2)/4

rem TRANSFORMACAO DAS FRACOES MOLARES EM BASE LIVRE DE SOLVENTE
for i=1 to 2
    xbl(i)=xb(i)/(1-xb(3))
    xfl(i)=xf(i)/(1-xf(3))
    xdl(i)=xd(i)/(1-xd(3))
    xpl(i)=xp(i)/(1-xp(3))
next i

rem CALCULO DOS COEFICIENTES BASEADOS NA FASE GASOSA

rem ESGOTAMENTO
x(1)=xpl(1)
gosub 1000
ypl(1)=y(1)
x(1)=xfl(1)
gosub 1000
yfl(1)=y(1)
dye=(yfl(1)-ypl(1))/num

```

```

for i=0 to num
  yel(1)=ypl(1)+i*dye
  y(1)=yel(1)
  gosub 2000
  xel(1)=x(1)
  xlel(i)=xel(1)
  xe(1)=xel(1)*(1-xe(3))
  xe(2)=1-(xe(1)+xe(3))
  x0(0)=xe(1)
  x0(1)=xe(2)
  x0(2)=xe(3)
  gosub 10
  yeqe(1)=yg(0)
  yeqe(2)=yg(1)
  yeqe(3)=yg(2)
  yeqel(1)=yeqe(1)/(1-yeqe(3))
  ylel(i)=yeqel(1)
  fye(i)=1/(yeqel(1)-yel(1))
next i
for i=0 to num
  f(i)=fye(i)
next i
h=dye
gosub 4000
nutge=integral
kgae=nutge*ve/(ze*ae)

lprint:lprint
lprint "EXPERIMENTO NUMERO =" ;exper
lprint

rem CALCULO DA INCLINACAO MEDIA DA CURVA DE EQUILIBRIO NO ESGOTAMENTO
inclie=(ylel(num)-ylel(0))/(xlel(num)-xlel(0))
lprint:lprint "INCLINACAO MEDIA DA CURVA DE EQUILIBRIO - ESGOTAMENTO=" ;inclie
lprint:lprint

rem REGRESSAO DA CURVA DE EQUILIBRIO DA SECAO DE ESGOTAMENTO
lprint "Parametros da regressao da curva de equilibrio - ESGOTAMENTO"
for i=0 to num
  x1(i)=ylel(i)
  y1(i)=xlel(i)
next i
input "Qual e o grau da regressao da secao de esgotamento" ;grau
dg=grau
gosub 7000
for j=0 to grau
  aes(j)=coef(j)
next j
errmed=0
for i=0 to num
  xeqel(1)=0
  for j=0 to grau
    xeqel(1)=xeqel(1)+aes(j)*(ylel(i)^j)
  next j
  xeqe(1)=xeqel(1)*(1-xe(3))

```

```

    x0(0)=xeqe(1)
    x0(1)=1-xeqe(1)-xe(3)
    x0(2)=xe(3)
    gosub 10
    yleles(i)=yg(0)/(1-yg(2))
    erro(i)=abs(ylel(i)-yleles(i))
    erromed=erromed+erro(i)
next i
erromed=erromed/num
lprint "erro medio=";erromed

rem RETIFICACAO
ydl(1)=xdl(1)
x(1)=xf1(1)
gosub 5000
yf1(1)=y(1)
dyr=(ydl(1)-yf1(1))/num
for i=0 to num
    yrl(1)=yf1(1)+i*dyr
    y(1)=yrl(1)
    gosub 6000
    xrl(1)=x(1)
    x1rl(i)=xrl(1)
    xr(1)=xrl(1)*(1-xr(3))
    xr(2)=1-(xr(1)+xr(3))
    x0(0)=xr(1)
    x0(1)=xr(2)
    x0(2)=xr(3)
    gosub 10
    yeqr(1)=yg(0)
    yeqr(2)=yg(1)
    yeqr(3)=yg(2)
    yeqr1(1)=yeqr(1)/(1-yeqr(3))
    y1rl(i)=yeqr1(1)
    fyr(i)=1/(yeqr1(1)-yrl(1))
next i
for i=0 to num
    f(i)=fyr(i)
next i
h=dyr
gosub 4000
nutgr=integral
kgar=nutgr*vr/(zr*ar)

rem CALCULO DA INCLINACAO MEDIA DA CURVA DE EQUILIBRIO DA RETIFICACAO
inclir=(y1rl(num)-y1rl(0))/(x1rl(num)-x1rl(0))
lprint:lprint "INCLINACAO MEDIA DA CURVA DE EQUILIBRIO - RETIFICACAO=";inclir

rem REGRESSAO DA CURVA DE EQUILIBRIO DA SECAO DE RETIFICACAO
lprint:lprint "Parametros da regressao da curva de equilibrio - RETIFICACAO"
lprint
for i=0 to num
    x1(i)=y1rl(i)
    y1(i)=x1rl(i)
next i

```

```

input "Qual e o grau a ser utilizado na regressao da retificacao";graur
dg=graur
gosub 7000
for j=0 to graur
    are(j)=coef(j)
next j
erromed=0
for i=0 to num
    xeqrl(1)=0
    for j=0 to graur
        xeqrl(1)=xeqrl(1)+are(j)*(y1rl(1)^j)
    next j
    xeqr(1)=xeqrl(1)*(1-xr(3))
    x0(0)=xeqr(1)
    x0(1)=1-xeqr(1)-xr(3)
    x0(2)=xr(3)
    gosub 10
    ylrles(i)=yg(0)/(1-yg(2))
    erro(i)=abs(y1rl(i)-ylrles(i))
    erromed=erromed+erro(i)
next i
erromed=erromed/num
lprint "erro medio=";erromed

rem CALCULO DOS COEFICIENTES BASEADOS NA FASE LIQUIDA

rem ESGOTAMENTO
dx=(xfl(1)-xpl(1))/num
for i=0 to num
    xel(1)=xpl(1)+i*dx
    x(1)=xel(1)
    gosub 1000
    yel(1)=y(1)
    xeqel(1)=0
    for j=0 to graue
        xeqel(1)=xeqel(1)+aes(j)*(yel(1)^j)
    next j
    fxe(i)=1/(xel(1)-xeqel(1))
next i
for i=0 to num
    f(i)=fxe(i)
next i
h=dx
gosub 4000
nutle=integral
klae=nutle*(le-s)/(ze*ae)

rem RETIFICACAO
dxr=(xd1(1)-xfl(1))/num
for i=0 to num
    xrl(1)=xfl(1)+i*dxr
    x(1)=xrl(1)
    gosub 5000
    yrl(1)=y(1)

```

```

    xeqrl(1)=0
    for j=0 to graur
        xeqrl(1)=xeqrl(1)+are(j)*(yrl(1)^j)
    next j
    fxr(i)=1/(xrl(1)-xeqrl(1))
next i
for i=0 to num
    f(i)=fxr(i)
next i
h=dxr
gosub 4000
nutlr=integral
klar=nutlr*(lr-s)/(zr*ar)

100 rem IMPRESSAO DOS RESULTADOS
lprint:lprint
lprint "Coeficientes de Transferencia de Massa Baseados na Fase Gasosa"
lprint:lprint "Esgotamento:"
lprint:lprint "dy =" ;dye
lprint "NUTg =" ;nutge
lprint "Kga =" ;kgae
lprint:lprint "Retificacao:"
lprint:lprint "dy =" ;dyr
lprint "NUTg =" ;nutgr
lprint "Kga =" ;kgar
lprint:lprint
lprint "Coeficientes de Transferencia de Massa Baseados na Fase Liquida"
lprint:lprint "Esgotamento:"
lprint:lprint "dx =" ;dxe
lprint "NUTl =" ;nutle
lprint "Kla =" ;klae
lprint:lprint "Retificacao:"
lprint:lprint "dx =" ;dxr
lprint "NUTl =" ;nutlr
lprint "Kla =" ;klar
end

10 rem SUBROTINA DO EQUILIBRIO DE FASES
ts=tk
zm=0
920 zm=zm+1
tc=ts-273.15
rt=1.98586*ts
for l=0 to n
    b(l,1)=0
    g(l,1)=1
next l
for l=0 to na
    md=l+1
    for k=md to n
        a(l,k)=a(l,k)+at(l,k)*tc
        b(l,k)=(al(l,k)+ac(l,k)*tc)/rt
        g(l,k)=exp(-a(l,k)*b(l,k))
        b(k,1)=(al(k,1)+ac(k,1)*tc)/rt
        g(k,1)=exp(-a(l,k)*b(k,1))
    next k

```

```

next l
for ij=0 to n
  vv(ij)=0
  ww(ij)=0
  for k=0 to n
    vv(ij)=vv(ij)+x0(k)*g(k,ij)
    ww(ij)=ww(ij)+x0(k)*g(k,ij)*b(k,ij)
  next k
  ab(ij)=ww(ij)/vv(ij)
  zz(ij)=ab(ij)
next ij
for l=0 to n
  for m=0 to n
    ab(l)=ab(l)+x0(m)*g(l,m)*(b(l,m)-zz(m))/vv(m)
  next m
next l
for ij=0 to n
  fa(ij)=exp(ab(ij))
next ij
su=0
for ij=0 to n
  p0(ij)=10^(an(ij)-bn(ij)/(cn(ij)+tc))
  yg(ij)=x0(ij)*p0(ij)*fa(ij)/p
  su=su+yg(ij)
next ij
su=log(su)
if abs(su)<=.00001 then goto 1430
if zm=1 then goto 1360
dt=su*(1/ts-1/st)/(su-us)
goto 1370
1360 dt=.00001
1370 st=ts
ts=1/(1/ts-dt)
us=su
goto 920
1430 return

1000 rem LINHA DE OPERACAO DA SECAO DE ESGOTAMENTO
y(1)=((le-s)/ve)*x(1)+((ve-le)/ve)*xb(1)
return

2000 rem LINHA DE OPERACAO DA SECAO DE ESGOTAMENTO EXPLICITA EM X
x(1)=(y(1)-((ve-le)/ve)*xb(1))/((le-s)/ve)
return

4000 rem SUBROTINA PARA INTEGRACAO NUMERICA
rem REGRA DE SIMPSON
soma1=0
for i=1 to (num-1) step 2
  soma1=soma1+f(i)
next i
soma2=0
for i=2 to (num-2) step 2
  soma2=soma2+f(i)

```

```

next i
integral=(h/3)*(f(0)+f(num)+4*soma1+2*soma2)
return

5000 rem LINHA DE OPERACAO DA SECAO DE RETIFICACAO
y(1)=((1r-s)/vr)*x(1)+(vr-1r)*d*xdl(1)/(vr*(d-s))
return

6000 rem LINHA DE OPERACAO DA SECAO DE RETIFICACAO EXPLICITA EM X
x(1)=(y(1)-(vr-1r)*d*xdl(1)/(vr*(d-s)))/((1r-s)/vr)
return

7000 rem SUBROTINA PARA REGRESSAO POLINOMIAL - ORDEM N
lprint "Ordem do Polinomios:";dg
nrr=num+1
for j=1 to 2*dg+1
    arr(j)=0
next j
for j=1 to dg+1
    for k=1 to dg+2
        rr(j,k)=0
        trr(k)=0
    next k
next j
arr(1)=nrr
for ii=1 to nrr
    x=x1(ii-1)
    y=y1(ii-1)
    for j=2 to 2*dg+1
        arr(j)=arr(j)+x^(j-1)
    next j
    for k=1 to dg+1
        rr(k,dg+2)=trr(k)+y*x^(k-1)
        trr(k)=trr(k)+y*x^(k-1)
    next k
    trr(dg+2)=trr(dg+2)+y^2
next ii
for j=1 to dg+1
    for k=1 to dg+1
        rr(j,k)=arr(j+k-1)
    next k
next j
ng=dg+1
for k=1 to ng-1
    a$="nao"
    pivot=rr(k,k)
    for i=k to ng
        if abs(rr(i,k))>abs(pivot) then
            pivot=rr(i,k)
            a$="sim"
            linha=i
        end if
    next i
    if a$="sim" then

```

```

aux2=rr(linha,ng+1)
rr(linha,ng+1)=rr(k,ng+1)
rr(k,ng+1)=aux2
    for i=1 to ng
        aux1=rr(linha,i)
        rr(linha,i)=rr(k,i)
        rr(k,i)=aux1
    next i
end if
if pivot=0 then print "DETERMINANTE=0 NA LINHA ";k
    for l=k+1 to ng
        fator=-rr(l,k)/pivot
        for cc=k to ng
            rr(l,cc)=rr(l,cc)+rr(k,cc)*fator
        next cc
        rr(l,ng+1)=rr(l,ng+1)+rr(k,ng+1)*fator
    next l
next k
rr(ng,ng+1)=rr(ng,ng+1)/rr(ng,ng)
for l=ng-1 to 1 step -1
    soma=0
    for cc=ng to l+1 step -1
        soma=soma+rr(l,cc)*rr(cc,ng+1)
    next cc
    rr(l,ng+1)=(rr(l,ng+1)-soma)/rr(l,l)
next l
coef(0)=rr(1,dg+2)
for j=1 to dg
    coef(j)=rr(j+1,dg+2)
next j
pp=0
for j=2 to dg+1
    pp=pp+rr(j,dg+2)*(trr(j)-arr(j)*trr(1)/nrr)
next j
qq=trr(dg+2)-trr(1)^2/nrr
z1=qq-pp
var1=nrr-dg-1
var2=pp/qq
lprint "coeficiente da determinacao (R^2) =";var2
lprint "coeficiente da correlacao =";sqr(var2)
lprint "erro padrao da estimativa =";sqr(abs(z1/var1))
lprint
return

```

APÊNDICE E

CÁLCULO DAS LINHAS DE OPERAÇÃO DO EQUIPAMENTO

E.1) Desenvolvimento das Equações das Linhas de Operação

As linhas de operação foram obtidas a partir de um balanço material para a seção de retificação e outro para a seção de esgotamento, como indica a Fig. (E.1).

a) Retificação

- balanço para o componente mais volátil:

$$L_R x_{1R} + Dx_{1D} = V_R y_{1R} \quad (E.1)$$

onde

L_R = Vazão molar de líquido no interior da coluna na seção de retificação, kmol/h.

V_R = Vazão molar de vapor no interior da coluna na seção de retificação, kmol/h.

D = Vazão molar de destilado (produto de topo), kmol/h.

x_{1R} = Fração molar de etanol na fase líquida na seção de retificação.

y_{1R} = Fração molar de etanol na fase vapor na seção de retificação.

x_{1D} = Fração molar de etanol no produto de topo.

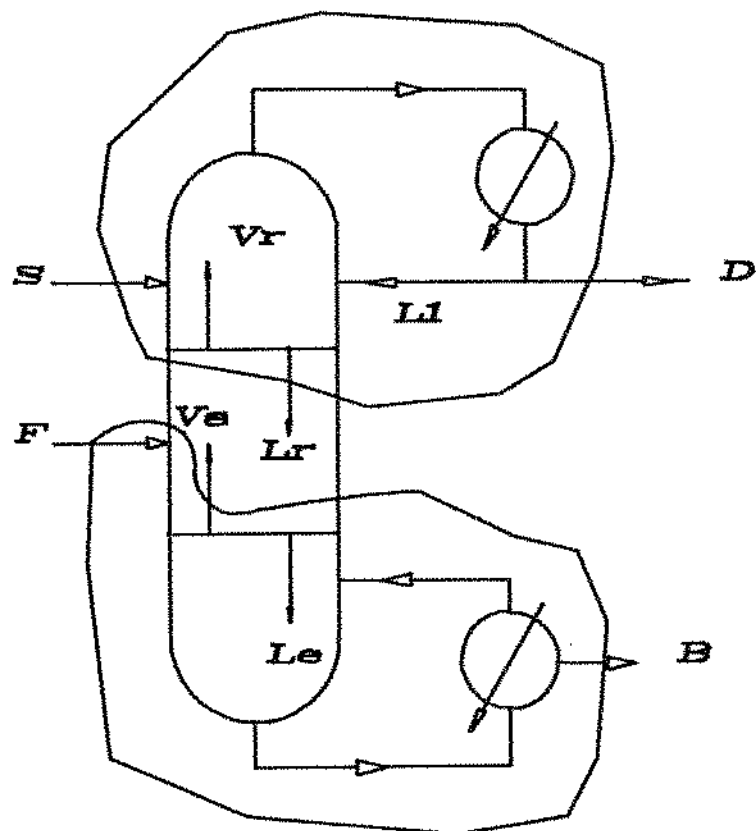


Fig. E.1 - Volume de controle considerado para o cálculo das linhas de operação.

- balanço global:

$$V_R = D - S + L_R \quad (E.2)$$

onde

S = Vazão molar de solvente, kmol/h.

Substituindo (E.2) em (E.1):

$$L_{R1R} x_{1R} + D x_{1D} = D y_{1R} - S y_{1R} + L_{R1R} y_{1R}$$

$$L_R (x_{1R} - y_{1R}) = y_{1R} (D-S) - Dx_{1D} \quad (E.3)$$

Explicitando L_R na eq. (E.2) e substituindo em (E.3), obtém-se, após algumas simplificações:

$$V_R (x_{1R} - y_{1R}) = x_{1R} (D-S) - Dx_{1D} \quad (E.4)$$

Dividindo a eq. (E.3) pela eq. (E.4) chega-se à expressão que representa a linha de operação:

$$y_{1R} = \left(\frac{L_R}{V_R} \right) x_{1R} + \frac{(V_R - L_R) Dx_{1D}}{V_R (D - S)} \quad (E.5)$$

Transformando as frações molares y_{1R} e x_{1R} para base livre de solvente:

$$y_{1R} = y_{1R}' \quad (E.6)$$

$$x_{1R} = x_{1R}' (1 - x_{2R}) \quad (E.7)$$

onde

y_{1R}' = Fração molar de etanol livre de solvente na fase vapor na seção de retificação.

x_{1R}' = Fração molar de etanol livre de solvente na fase líquida na seção de retificação.

x_{2R} = Fração molar de solvente na fase líquida na seção de retificação.

Substituindo as eqs. (E.6) e (E.7) na eq. (E.5) e fazendo $S = L_R x_{9R}$ chega-se à expressão final:

$$y_{1R}' = \left[\frac{(L_R - S)}{V_R} \right] x_{1R}' + \frac{(V_R - L_R) D x_{1D}' (1 - x_{9D})}{V_R (D - S)} \quad (E.8)$$

onde

x_{9D} = Fração molar de solvente no destilado.

b) Esgotamento

- balanço para o componente mais volátil:

$$L_E x_{1E} = V_E y_{1E} + B x_{1B} \quad (E.9)$$

onde

L_E = Vazão molar de líquido no interior da coluna na seção de esgotamento, kmol/h.

V_E = Vazão molar de vapor no interior da coluna na seção de esgotamento, kmol/h.

B = Vazão molar de produto de fundo, kmol/h.

x_{1E} = Fração molar de etanol na fase líquida na seção de esgotamento.

y_{1E} = Fração molar de etanol na fase vapor na seção de esgotamento.

x_{1B} = Fração molar de etanol no produto de fundo.

-balanço global:

$$L_E = V_E + B \quad (E.10)$$

Explicitando V_E na eq. (E.10) e substituindo na eq. (E.9) obtém-se:

$$L_E x_{1E} = L_E y_{1E} - B y_{1E} + B x_{1B}$$

$$L_E (x_{1E} - y_{1E}) = B(x_{1B} - y_{1E}) \quad (E.11)$$

Substituindo a eq. (E.10) na eq. (E.9):

$$V_E (x_{1E} - y_{1E}) = B(x_{1B} - x_{1E}) \quad (E.12)$$

Dividindo a eq. (E.11) pela eq. (E.12) e rearranjando:

$$y_{1E} = \left[\frac{L_E}{V_E} \right] x_{1E} + \frac{(V_E - L_E)}{V_E} x_{1B} \quad (E.13)$$

Transformando as frações molares em frações em base livre de solvente e fazendo $S = \frac{L_E}{V_E} x_{1E}$ a eq. (E.13) pode ser escrita como:

$$y_{1E}' = \left[\frac{(L_E - S)}{V_E} \right] x_{1E}' + \frac{(V_E - L_E)}{V_E} x_{1B}' (1 - x_{3B}') \quad (E.14)$$

onde

y_{1E}' = Fração molar de etanol livre de solvente na fase vapor na seção de esgotamento.

x_{1E} = Fração molar de etanol livre de solvente na fase líquida na seção de esgotamento.

x_{3E} = Fração molar de solvente na seção de esgotamento.

x_{1B} = Fração molar de etanol livre de solvente no produto de fundo.

x_{3B} = Fração molar de solvente no produto de fundo.

A eq. (E.14) é a expressão final para a linha de operação da seção de esgotamento.

E.2) Determinação das Vazões de Líquido e Vapor no Leito Recheado

As vazões de líquido e de vapor foram calculadas a partir das seguintes hipóteses:

- os calores latentes de vaporização dos dois componentes que se evaporam eram iguais entre si;
- não existiam perdas térmicas da coluna para o ambiente;
- a entrada das correntes L_1 , S e F na coluna a uma temperatura inferior à da mesma no ponto de entrada causava a condensação de uma determinada quantidade de vapor, proporcional à quantidade de energia necessária para elevar a temperatura da corrente de entrada até a temperatura da coluna neste ponto.

A seguir será detalhado o procedimento de cálculo das vazões em cada seção da coluna.

Ao longo do desenvolvimento experimental foram utilizadas algumas formas, diferentes entre si, de arranjo da coluna. Isto é, nos primeiros experimentos, a altura da seção de esgotamento era

45 cm, a seção de retificação media 90 cm e havia, ainda, um pequeno leito recheado, com 15 cm de altura, separando a alimentação do solvente da introdução do refluxo (experiências n^o 1 a 6). Posteriormente, passou-se a introduzir o refluxo e o solvente no mesmo ponto da coluna, que passou a contar com uma seção de retificação de 105 cm de altura. A seção de esgotamento permaneceu inalterada (experiências n^o 7 a 13). Em seguida, a altura da seção de retificação foi reduzida à mesma altura da seção de esgotamento, ficando as duas com 45 cm (experiências n^o 14 a 16). Finalmente, mantendo-se a seção de enriquecimento com 45 cm de altura, alterou-se o esgotamento, que passou a ter uma altura de 60 cm (experiências n^o 17 a 23).

Nos experimentos em que o etileno glicol e o refluxo foram introduzidos em pontos diferentes da coluna, esta foi dividida em três seções, como indica a Fig (E.2), sendo as vazões de líquido e de vapor de cada seção calculadas da seguinte maneira:

- Seção A

$$L_A = L_1 + L_{c1} \quad (E.15)$$

$$V_A = V_2 + L_{c1} \quad (E.16)$$

sendo

$$L_1 = R \times D$$

$$V_2 = L_1 + D$$

onde

L_A = Vazão de líquido na coluna na seção A (ver Fig. E.2), kmol/h.

V_A = Vazão de vapor na coluna na seção A, kmol/h.

L_1 = Vazão de refluxo, kmol/h.

R = Razão de refluxo (L_1/D), adimensional.

D = Vazão de destilado, kmol/h.

V_2 = Vazão de vapor que deixa o topo da coluna e entra no condensador, kmol/h.

L_{a1} = Número de moles condensados para a elevação da temperatura de entrada do refluxo até a temperatura da coluna no ponto de introdução do mesmo. L_{a1} é considerado tanto em L_A como em V_A , porque é uma quantidade que chega ao ponto de introdução do refluxo como parte de V_A e, após condensado, retorna adicionada a L_A , kmol/h.

$$L_{a1} = \frac{L_1 C_{p_{L1}} (T_7 - T_{L1})}{\Delta H_{vap1}} \quad (E.17)$$

onde

$C_{p_{L1}}$ = Calor específico da corrente L_1 , calculada como a média dos calores específicos dos componentes presentes em L_1 , ponderada pelas suas respectivas frações molares, kcal/kmol.°C.

T_{L1} = Temperatura de entrada da corrente L_1 , °C.

T_7 = Temperatura da coluna no ponto de introdução do refluxo (tomada n° 7, Fig. II.1), °C.

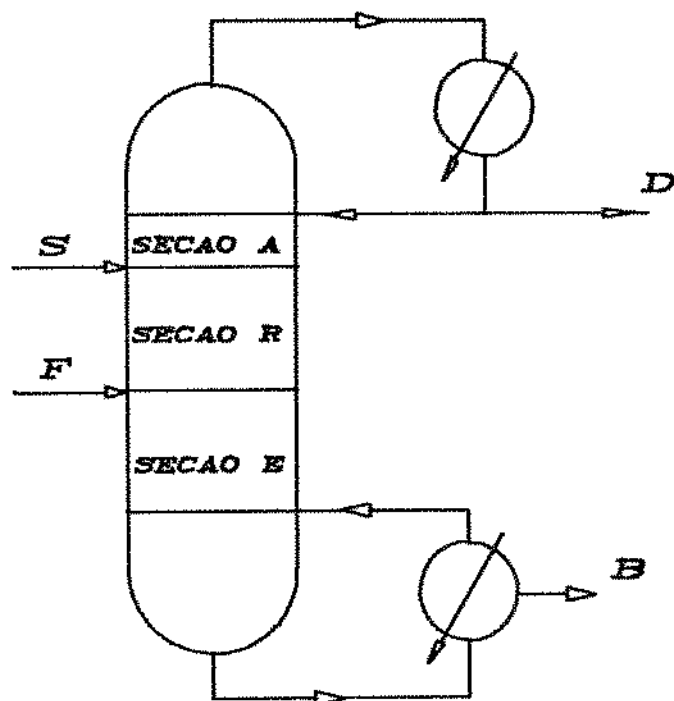


Fig. E.2 - Representação esquemática das seções consideradas para o cálculo das vazões de líquido e vapor da coluna.

ΔH_{vapi} = Calor latente de vaporização do vapor no ponto da coluna em que é introduzido L_i , calculado como a média dos calores latentes dos componentes puros ponderada por suas respectivas frações molares, kcal/kmol.

- Seção R

$$L_R = L_1 + L_{a1} + S + L_{a2} \quad (E.18)$$

$$V_R = V_2 + L_{a1} + L_{a2} \quad (E.19)$$

onde

L_R = Vazão de líquido na seção de retificação da coluna (Fig. E.2), kmol/h.

V_R = Vazão de vapor na seção de retificação da coluna, kmol/h.

S = Vazão de solvente, kmol/h.

L_{a2} = Número de moles condensados para a elevação da temperatura de entrada do solvente até a temperatura da coluna no ponto de introdução do mesmo, kmol/h.

$$L_{a2} = \frac{SCp_s (T_s - T_s)}{\Delta H_{vap2}} \quad (E.20)$$

onde

Cp_s = Calor específico da corrente S, calculada como a média dos calores específicos dos componentes presentes em S, ponderada pelas suas respectivas frações molares, kcal/kmol.°C.

ΔH_{vap2} = Calor latente de vaporização do vapor no ponto da coluna em que é introduzido S, calculado como a média dos calores latentes dos componentes puros ponderada por suas respectivas frações molares, kcal/kmol.

T_s = Temperatura da coluna no ponto de introdução da corrente S

(tomada n° 5), °C.

T_s = Temperatura da corrente S, °C.

- Seção E

$$L_E = L_1 + L_{a1} + S + L_{a2} + F + L_{a3} \quad (E.21)$$

$$V_E = V_2 + L_{a1} + L_{a2} + L_{a3} \quad (E.22)$$

onde

L_E = Vazão de líquido na seção de esgotamento da coluna, kmol/h.

V_E = Vazão de vapor na seção de esgotamento da coluna, kmol/h.

F = Vazão de alimentação da mistura etanol/água, kmol/h.

L_{a3} = número de moles de vapor condensados para a elevação da temperatura de entrada da alimentação até a temperatura da coluna no ponto de introdução da mesma, kmol/h.

$$L_{a3} = \frac{FCp_F (T_2 - T_F)}{\Delta H_{vap3}} \quad (E.23)$$

onde

Cp_F = Calor específico da corrente F, calculada como a média dos calores específicos dos componentes presentes em F, ponderada pelas suas respectivas frações molares, kcal/kmol.°C.

ΔH_{vap3} = Calor latente de vaporização do vapor no ponto da coluna em que é introduzido F, calculado como a média dos calores

latentes dos componentes puros ponderada por suas respectivas frações molares, kcal/kmol.

T_2 = Temperatura da coluna no ponto de introdução da corrente F (tomada nº 2), °C.

T_F = Temperatura da corrente F, °C.

Os calores específicos e os calores latentes de vaporização dos componentes puros foram obtidos no Manual de Engenharia Química, 5ª ed., (Perry e Chilton, 1986).

A partir do experimento nº 7, quando o refluxo e o etileno glicol passaram a ser introduzidos na mesma altura da coluna, o procedimento de cálculo foi o mesmo, com a diferença de que a seção A foi eliminada.

APENDICE F

DETERMINAÇÃO DA CURVA DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA

A relação entre as concentrações das fases líquida e vapor quando estas estão em equilíbrio é dada pela equação abaixo:

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_{vpi}}{P} \quad (F.1)$$

onde

y_i = Fração molar do componente i na fase vapor.

x_i = Fração molar do componente i na fase líquida.

γ_i = Coeficiente de atividade do componente i na fase líquida, adimensional.

P_{vpi} = Pressão de vapor do componente i na temperatura do sistema, atm.

P = Pressão do sistema, atm.

A derivação da eq. (F.1) foi descrita no item (I.1), que trata dos fundamentos da destilação extrativa.

Do modo como está escrita, a eq. (F.1) traz, implicitamente aceita, a consideração de que a fase vapor é ideal.

Se conhecemos todas as variáveis situadas à direita da eq. (F.1), podemos, para uma determinada composição da fase líquida, calcular a composição da fase vapor que estaria em equilíbrio com a mesma. Procedendo assim para vários pontos de composição da fase líquida, podemos construir a curva de

equilíbrio do sistema.

A pressão de vapor do componente puro pode ser facilmente calculada pela equação de Antoine. A dificuldade, então, reside na determinação dos coeficientes de atividade (γ_i).

Os coeficientes de atividade são obtidos através da eq. (1.6), resultante da equação de Gibbs-Duhem e do conceito de Energia de Gibbs em Excesso, G^E . A resolução da eq. (1.6) só é possível com a adoção de um modelo matemático para G^E .

Com base no trabalho de Meirelles (1987), decidiu-se pelo uso da equação NRTL, definida pelas eqs. (1.7) a (1.10), para a descrição do equilíbrio de fases do sistema em questão.

Os parâmetros necessários à utilização da equação NRTL referem-se aos binários que compõem o sistema. No sistema etanol-água-etileno glicol, os binários são altamente polares, o que torna mais difícil uma representação satisfatória do equilíbrio de fases, particularmente, no que diz respeito aos pares etanol-etileno glicol e água-etileno glicol, já que o binário etanol-água, por ser bastante estudado, encontra-se bem descrito. Meirelles (1987) concluiu que o uso de parâmetros dependentes da temperatura na equação NRTL melhorava consideravelmente a descrição de cada mistura binária, aumentando assim a confiabilidade da predição do equilíbrio de fases do sistema global.

Os parâmetros da mistura etanol-etileno glicol foram obtidos a partir da regressão de dados isobáricos publicados por Thorat et al. (1978), resultando em desvios médios de 1,33 °C na temperatura e de 0,0217 (em fração molar) na composição da fase

vapor, enquanto que os parâmetros NRTL apresentados por Gmehling e Onken (1977) resultavam em desvios médios de 5,02 °C na temperatura e 0,0332 na fração molar. Os parâmetros da mistura água-etileno glicol foram obtidos pela regressão de diferentes dados isobáricos e isotérmicos (Van Ness et al., 1984; Nath e Bonder, 1983; Trimble e Potts, 1935). Os valores resultantes representaram os dados isobáricos (0,996 bar) de Trimble e Potts com um desvio médio de temperatura de 1,22 °C e desvio médio na composição da fase vapor de 0,0200 em fração molar. Usando os parâmetros NRTL de Gmehling e Onken (1977), os desvios chegaram a 4,36 °C e 0,0488 em fração molar. Todos os desvios relativos à composição da fase vapor referem-se à fração molar do componente mais volátil.

Os parâmetros utilizados são apresentados a seguir, em unidades de kcal/kmol e as temperaturas em K.

Etanol/Água:

$$\Delta g_{12} = -105,399 + 4,37840 \cdot T$$

$$\Delta g_{21} = 786,711 + 4,07241 \cdot T$$

$$\alpha_{12} = \alpha_{21} = 0,171231 + 0,005228 \cdot T$$

Etanol/Etileno Glicol:

$$\Delta g_{13} = 3231,590 - 22,15460 \cdot T$$

$$\Delta g_{31} = -1039,650 + 12,75130 \cdot T$$

$$\alpha_{13} = \alpha_{31} = 0,370400$$

Água/Etileno Glicol:

$$\Delta g_{23} = 330,490 + 1,92090 \cdot T$$

$$\Delta G_{32} = -345,430 - 2,18600 \cdot T$$

$$\alpha_{23} = \alpha_{32} = 0,185894$$

Para o cálculo da pressão de vapor foi utilizada a equação de Antoine com parâmetros de Gmehling e Onken (1977), os quais também foram utilizados na determinação dos parâmetros anteriormente apresentados.

O conjunto formado pelas eqs. (F.1) e (I.7) a (I.10) foi resolvido por um algoritmo de natureza iterativa bastante conhecido, o Método do Ponto de Bolha (Holland, 1980).

APENDICE G

ESTIMATIVA DAS PROPRIEDADES FISICAS DO SISTEMA

FASE GASOSA

a) Viscosidade da Mistura Gasosa

A teoria de Chapman-Enskog pode ser estendida para a determinação da viscosidade de uma mistura gasosa multicomponente. A expressão utilizada é

$$\mu_{mG} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{y_i \mu_{iG}}{\sum_{j=1}^n y_j \theta_{ij}}}{n} \quad (C.1)$$

onde

μ_{mG} = Viscosidade da mistura gasosa, 10^{-6} g/cm.s.

μ_{iG} = Viscosidade do componente i em fase gasosa, 10^{-6} g/cm.s.

y_i = Fração molar do componente i.

θ_{ij} = Parâmetro adimensional.

Existem vários métodos que permitem a estimativa dos parâmetros θ_{ij} e θ_{ji} presentes na equação (C.1). Devido à polaridade dos componentes da mistura, empregou-se a aproximação de Brokaw, dada pela expressão

$$\theta_{ij} = (\mu_{iG}/\mu_{jG})^{1/2} S_{ij} A_{ij} \quad (C.2)$$

onde θ_{ji} é obtido pelo intercâmbio dos índices. A_{ij} é uma função apenas das massas moleculares dos componentes do sistema.

$$A_{ij} = m_{ij} M_{ij}^{-1/2} \left[1 + \frac{M_{ij} - M_{ij}^{0,45}}{2(1 + M_{ij}) + \frac{(1 + M_{ij}^{0,45})m_{ij}^{-1/2}}{1 + m_{ij}}} \right] \quad (C.3)$$

com

$$m_{ij} = \left[\frac{4}{(1 + M_{ij}^{-1})(1 + M_{ij})} \right]^{0,25} \quad (C.4)$$

e

$$M_{ij} = M_i / M_j \quad (C.5)$$

onde

M_i = Massa molecular do componente i.

A função S_{ij} é dada por:

$$S_{ij} = S_{ji} = \frac{1 + (T_i^* T_j^*)^{1/2} + (\delta_i \delta_j / 4)}{[1 + T_i^* + (\delta_i^2 / 4)]^{1/2} [1 + T_j^* + (\delta_j^2 / 4)]^{1/2}} \quad (C.6)$$

Os parâmetros adimensionais δ e T^* para gases polares são calculados de acordo com as funções potenciais de Stockmayer. δ é um parâmetro polar definido por

$$\delta_i = \frac{\mu_{pi}^2}{2\epsilon_i \sigma_i^3} \quad (C.7)$$

onde μ_p é o momento dipolo, σ é o diâmetro de colisão e ϵ e δ são denominados parâmetros de Stockmayer. T^* é uma temperatura adimensional dada por

$$T_i^* = \frac{\kappa T}{\epsilon_i} \quad (C.8)$$

onde κ é a constante de Boltzmann.

Os valores de μ_p , σ , ϵ/κ e δ para etanol e água podem ser encontrados na tabela 9-2 de Reid et alii (1977).

Para a determinação de θ_{ij} e μ_{m0} resta ainda calcular as viscosidades dos componentes puros na temperatura em que se encontra a mistura. Novamente é recomendada a aplicação da teoria de Chapman-Enskog por meio da equação

$$\mu_{i0} = 26,69 \frac{\sqrt{M_i T}}{\sigma_i^2 \Omega_{\mu i}} \quad (C.9)$$

Na equação acima a viscosidade é dada em μP (micropoise, $1 \mu P = 1,000 \times 10^{-4}$ cP) e a temperatura deve estar em K. Ω_{μ} é a integral de colisão que pode ser calculada por meio das funções potenciais de Lennard-Jones ou de Stockmayer. A primeira é normalmente utilizada se as moléculas são não-polares, enquanto que a segunda é mais apropriada para uma mistura de gases polares.

Ω_v é calculada por

$$\Omega_{vi}(\text{Stockmayer}) = \Omega_{vi}(\text{Lennard-Jones}) + \frac{0,2\delta_i^2}{T_i^*} \quad (\text{C.10})$$

Por sua vez, a integral de colisão calculada por Lennard-Jones pode ser obtida por

$$\Omega_{vi}(\text{Lennard-Jones}) = \left[\frac{A}{T_i^{*B}} \right] + \frac{C}{\exp DT_i^*} + \frac{E}{\exp FT_i^*} \quad (\text{C.11})$$

onde

$$\begin{array}{lll} A = 1,16145 & B = 0,14874 & C = 0,52487 \\ D = 0,77320 & E = 2,16178 & F = 2,43787 \end{array}$$

Reid *et alii* (1977) recomendam o procedimento descrito acima para o cálculo da viscosidade de misturas gasosas polares afirmando que o erro raramente é superior a 3 ou 4 %.

b) Peso Específico da Mistura Gasosa

A fase vapor foi considerada como sendo ideal. Dessa forma, aplicando-se a lei dos gases ideais, o peso específico da mistura é dado por

$$\rho_{mg} = \frac{PM_{mg}}{RT} \quad (\text{C.12})$$

onde

ρ_{mG} = Peso específico da mistura gasosa, Kg/m³.

P = Pressão do sistema, atm.

T = Temperatura absoluta, K.

R = Constante dos gases ideais.

M_{mG} = Massa molecular média da mistura, dada por:

$$M_{mG} = \sum_{i=1}^n y_i M_i \quad (C.13)$$

c) Coeficiente de Difusão do Etanol na Fase Gasosa

Segundo Reid *et alii* (1977), a teoria que descreve a difusão em misturas gasosas binárias a pressões baixas e moderadas encontra-se bem desenvolvida. Essa teoria resulta da solução da equação de Boltzmann e seu desenvolvimento é creditado a Chapman e Enskog, que chegaram, independentemente, à equação comumente utilizada.

$$D_{ABG} = 1,858 \times 10^{-9} T^{3/2} \frac{[(M_A + M_B)/M_A M_B]^{1/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (C.14)$$

onde

D_{ABG} = Coeficiente de difusão de A em B na fase gasosa, em cm²/s.

T = temperatura, K.

P = Pressão, atm.

σ = Comprimento característico, Å.

Ω_D = Integral de colisão de difusão, adimensional.

A chave para o uso da eq. (C.14) é a seleção de uma lei de forças intermoleculares e o cálculo de σ_{AB} e Ω_D . Neste sentido, por tratar-se de uma mistura de componentes polares, foram empregadas as seguintes relações:

$$\Omega_D = \frac{A}{T^{*B}} + \frac{C}{\exp DT^*} + \frac{E}{\exp FT^*} + \frac{G}{\exp HT^*} + \frac{0,19\delta_{AB}^2}{T^*} \quad (C.15)$$

onde

$$\begin{array}{llll} A = 1,06036 & B = 0,15610 & C = 0,19300 & D = 0,47635 \\ E = 1,03587 & F = 1,52996 & G = 1,76474 & H = 3,89411 \end{array}$$

$$T^* = \frac{\kappa T}{\epsilon_{AB}} \quad (C.16)$$

onde

κ é a constante de Boltzmann.

Os parâmetros δ_{AB} , (ϵ_{AB}/κ) e σ_{AB} são calculados a partir dos parâmetros dos componentes individuais, da seguinte forma:

$$\delta_{AB} = (\delta_A \delta_B)^{1/2} \quad (C.17)$$

$$\frac{\epsilon_{AB}}{\kappa} = \left(\frac{\epsilon_A}{\kappa} \frac{\epsilon_B}{\kappa} \right)^{1/2} \quad (C.18)$$

$$\sigma_{AB} = (\sigma_A \sigma_B)^{1/2} \quad (C.19)$$

Os parâmetros individuais são, por sua vez, dados por

$$\delta = \frac{1,94 \times 10^3 \mu_p^2}{V_b T_b} \quad (C.20)$$

onde

μ_p = Momento dipolo, debyes.

V_b = Volume molar do líquido à temperatura de ebulição, cm^3/gmol , cujo cálculo será detalhado durante o cálculo do peso específico da mistura líquida.

T_b = Temperatura normal de ebulição, K.

$$\frac{\varepsilon}{\kappa} = 1,18(1 + 1,3\delta^2)T_b \quad (C.21)$$

$$\sigma = \left(\frac{1,585V_b}{1 + 1,3\delta^2} \right)^{1/3} \quad (C.22)$$

Reid et alii (1977) relatam que este método fornece coeficientes de difusão para misturas contendo componentes polares com erros em torno de 15%.

FASE LÍQUIDA

Para a predição das propriedades da fase líquida considerou-se a mistura de etanol, água e etileno glicol, com composição e temperatura variando a cada experimento.

a) Viscosidade da Fase Líquida

As expressões mais exatas utilizadas para a predição da viscosidades de misturas líquidas não são baseadas apenas em dados

dos componentes puros, como acontece em fase gasosa. São necessários dados experimentais de viscosidades para a mistura em questão, e preferencialmente, a várias temperaturas. Entretanto, quando esses dados não são disponíveis, pode-se utilizar equações alternativas que, embora menos exatas, ganham muito em simplicidade. Neste trabalho, devido à falta dos dados experimentais necessários ao uso de expressões mais complexas, optou-se pela seguinte equação

$$\ln(\mu_{mL}) = \sum_{i=1}^n x_i \ln(\mu_{iL}) \quad (C.23)$$

onde

μ_{mL} = Viscosidade da mistura líquida, cP.

μ_i = Viscosidade do componente i em fase líquida, cP.

x_i = Fração molar do componente i na mistura líquida.

É necessário, ainda, um método adequado à estimativa da viscosidade de cada componente na temperatura média de cada experimento.

Para a faixa de temperaturas observadas durante os experimentos, quando a temperatura reduzida (T/T_c) nunca ultrapassou o valor 0,75, é possível a utilização da equação abaixo

$$\log \mu_L = B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \quad (C.24)$$

onde

μ_L = Viscosidade do líquido, cP.

T = Temperatura, K.

B e T_0 = Parâmetros relacionados à estrutura molecular do composto.

Os valores de B e T_0 para etanol, água e etileno glicol foram encontrados no Apêndice A de Reid et alii (1977). Segundo estes autores, os erros nas viscosidades de misturas líquidas calculadas como descrito acima são inferiores a 15%.

b)Peso Específico da Mistura Líquida

O peso específico da mistura líquida foi calculado através da estimativa do volume molar da mistura, posteriormente convertido a volume específico pelo peso molecular médio da mistura.

A relação utilizada foi a lei de Amagat, que assume que quando dois ou mais líquidos são misturados a pressão e temperatura constantes, seus volumes são aditivos. Sabe-se que quando os componentes são polares, essa hipótese não é verdadeira, porém, a outra equação disponível para esse tipo de estimativa, além de necessitar de dados experimentais para o cálculo de parâmetros, é bastante complexa, envolvendo etapas de cálculo iterativo. Dessa forma, optou-se pela solução obtida através da lei de Amagat.

$$V_{mL} = \sum_{i=1}^n x_i V_{iL} \quad (C.25)$$

onde

V_{mL} = Volume molar da mistura líquida, cm^3/mol .

V_{iL} = Volume molar do componente i na fase líquida, cm^3/mol .

x_i = Fração molar do componente i na mistura líquida.

O volume molar de cada componente puro foi calculado pelo método proposto por Gunn e Yamada, considerado por Reid *et alii* (1977), como o mais exato para líquidos saturados.

$$\frac{V_L}{V_{sc}} = V_r^{(0)} (1 - \omega \Gamma) \quad (C.26)$$

onde V_L é o volume molar do líquido e V_{sc} é um parâmetro definido por

$$V_{sc} = \frac{RT_c}{P_c} (0,2920 - 0,0967\omega) \quad (C.27)$$

onde

R = Constante dos gases ideais.

T_c = Temperatura crítica, K.

P_c = Pressão crítica, atm.

Na eq. (C.26), $V_r^{(0)}$ e Γ são funções da temperatura reduzida e ω é o fator acêntrico. Para a faixa de temperaturas utilizada define-se

$$V_r^{(0)} = 0,33593 - 0,33953T_r + 1,51941T_r^2 - 2,02512T_r^3 + 1,11422T_r^4 \quad (C.28)$$

$$\Gamma = 0,29607 - 0,09045T_r - 0,04842T_r^2 \quad (C.29)$$

onde

$$T_r = T/T_c$$

Os fatores acêntricos do etanol e da água, bem como os volumes, temperaturas e pressões críticas para os três componentes do sistema encontram-se no Apêndice A de Reid *et alii* (1977). Porém, o fator acêntrico do etileno glicol precisou ser calculado. Para isso foi utilizada a relação entre o fator acêntrico e o fator de compressibilidade crítica, Z_c

$$Z_c = 0,291 - 0,080\omega \quad (C.30)$$

O fator de compressibilidade crítica do etileno glicol está tabelada no Apêndice A de Reid *et alii* (1977).

Uma vez calculado o volume molar da mistura líquida, o peso específico é obtido empregando-se o peso molecular médio da mesma.

$$\rho_{mL} = \frac{M_{mL}}{V_{mL}} \quad (C.31)$$

onde

$$\rho_{mL} = \text{Peso específico da mistura líquida, g/cm}^3.$$

M_{mL} = Massa molecular média da mistura líquida dada por:

$$M_{mL} = \sum_{i=1}^n x_i M_i \quad (C.32)$$

c) Coefficiente de Difusão do Etanol na Mistura Líquida

As correlações existentes para a estimativa de coeficientes de difusão em fase líquida referem-se, em quase todos os casos, aos coeficientes de difusão a diluição infinita, D_{ABL}^0 . Porém, a partir desses coeficientes é possível estimar o efeito da concentração na difusividade. Além disso, só é possível a estimativa de coeficientes de difusão em misturas binárias, sendo necessária uma relação adicional que permita a extrapolação para a difusividade de um componente (neste caso, o etanol) na mistura multicomponente.

Para o cálculo da difusividade a diluição infinita optou-se pela correlação de Wilke-Chang, que é largamente utilizada. Em testes com 251 sistemas soluto-solvente realizados por Reid et alii (1977), o erro médio observado ficou em torno de 10%.

$$D_{ABL}^0 = 7,4 \times 10^{-8} \frac{(\phi M_B)^{1/2} T}{\mu_{BL} V_A^{0,6}} \quad (C.33)$$

onde

D_{ABL}^0 = Coeficiente de difusão do soluto A em concentrações muito baixas no solvente B na fase líquida, cm^2/s .

M_B = Peso molecular do solvente B.

T = Temperatura absoluta, K.

μ_{bl} = Viscosidade do solvente b em fase líquida, cP.

V_A = Volume molar do soluto A na sua temperatura normal de ebulição, cm^3/gmol , calculado pela equação (C.26).

ϕ = Fator de associação do solvente b , adimensional.

Recomenda-se que quando o solvente for água, ϕ seja tomado como 2,26. Para o etanol $\phi = 1,5$ e para o etileno glicol $\phi = 1,0$.

A correção para o efeito da concentração foi feita através da relação de Vignes, recomendada por ter sido bastante testada e apresentar resultados geralmente bons, embora para misturas com componentes que se associam a qualidade dos resultados possa piorar um pouco.

$$D_{ABL} = (D_{ABL}^0)^{x_B} (D_{BAL}^0)^{x_A} \quad (C.34)$$

onde

D_{ABL} = Difusividade de A em b na fase líquida, cm^2/s .

x_B e x_A = Frações molares dos componentes b e A , respectivamente.

De posse dos coeficientes de difusão de cada um dos binários que compõem a mistura multicomponente, pode-se obter o coeficiente de difusão do etanol na mistura líquida através do conceito de difusividade efetiva proposto por Wilke (1950).

$$D_{1mL} = \frac{1 - x_1}{\sum_{j=2}^n \frac{x_j}{D_{1j}}} \quad (C.35)$$

Na equação acima está implícita a hipótese de que as espécies 2 e 3 presentes na mistura movem-se com a mesma velocidade ou permanecem estacionárias. Essa hipótese foi assumida como verdadeira, já que as formas rigorosas de cálculo de D_{1mL} incluem as contribuições do fluxo total de massa, levando a processos iterativos complexos.

d) Tensão Superficial da Mistura Líquida

Para sistemas contendo um ou mais componentes polares, o único método disponível para a estimativa da tensão superficial é a relação de Macleod-Sugden. Essa correlação é adequada a sistemas não-aquosos, mas, não existindo nenhuma equação alternativa, optou-se pelos resultados fornecidos pela mesma, pois após a comparação dos resultados fornecidos por ela com alguns dados experimentais, os erros não foram muito grandes.

$$\sigma_{mL}^{1/4} = \sum_{i=1}^n [P_i] (\rho_{mL} x_i - \rho_{mG} y_i) \quad (C.36)$$

onde

σ_{mL} = Tensão superficial da mistura líquida, dynas/cm.

$[P_i]$ = Parâmetro do componente i.

ρ_{mL} = Densidade da mistura líquida, g/mol/cm³.

ρ_{mG} = Densidade da mistura gasosa, g/mol/cm³.

x_i = Fração molar do componente i na fase líquida.

y_i = Fração molar do componente i na fase vapor.

A baixas pressões o termo envolvendo a densidade da mistura gasosa pode ser desprezado. O cálculo da parâcora de cada componente é feito pelo método da contribuição de grupos, com o auxílio da tabela 12-1 de Reid *et alii* (1977).

A Tab. (6.1) apresenta as propriedades físicas da fase líquida de cada experimento estimadas pelos métodos apresentados. Na mesma tabela é apresentada a fração molar de etileno glicol na fase líquida de cada experiência.

A Tab. (6.2) apresenta as propriedades físicas da fase vapor.

Tab. G.1 - Propriedades físicas da fase líquida de cada experiência.

N ^o Exp.	Seção	x_g	μ_L (cp)	ρ_L (kg/m ³)	D_L (cm ² /s)	σ_L (dynas/cm)
08	esq.	0,531	0,826	885,7	$1,115 \times 10^{-4}$	20,38
14	esq.	0,515	0,817	880,8	$0,599 \times 10^{-4}$	20,63
14	ret.	0,646	1,244	906,4	$0,202 \times 10^{-4}$	21,43
15	esq.	0,474	0,654	879,4	$7,890 \times 10^{-4}$	19,37
15	ret.	0,641	1,167	906,4	$0,409 \times 10^{-4}$	21,02
16	esq.	0,470	0,684	877,1	$3,648 \times 10^{-4}$	19,85
16	ret.	0,598	1,107	901,9	$0,392 \times 10^{-4}$	21,34
17	esq.	0,510	1,037	905,4	$2,169 \times 10^{-4}$	21,88
17	ret.	0,650	1,338	913,8	$0,315 \times 10^{-4}$	21,66
18	esq.	0,510	0,798	887,4	$2,351 \times 10^{-4}$	20,33
18	ret.	0,650	1,308	913,1	$0,361 \times 10^{-4}$	21,51
20	esq.	0,510	0,951	903,3	$3,942 \times 10^{-4}$	21,21
20	ret.	0,650	1,311	912,7	$0,330 \times 10^{-4}$	21,54
21	esq.	0,180	0,531	861,3	$3,412 \times 10^{-4}$	22,67
21	ret.	0,294	0,711	873,9	$1,908 \times 10^{-4}$	23,34
22	esq.	0,184	0,555	861,4	$3,407 \times 10^{-4}$	23,22
22	ret.	0,313	0,739	876,1	$1,525 \times 10^{-4}$	23,30
23	esq.	0,183	0,528	857,9	$3,551 \times 10^{-4}$	22,71
23	ret.	0,293	0,739	877,0	$1,816 \times 10^{-4}$	23,59

Tab. 6.2 - Propriedades físicas da fase vapor de cada experiência.

N ^o Exp.	Seção	μ_a (cp)	ρ_a (kg/m ³)	D_a (cm ² /s)
08	esg.	0,0115	1,264	1,681 x 10 ⁻¹
14	esg.	0,0112	1,376	1,690 x 10 ⁻¹
14	ret.	0,0107	1,487	1,592 x 10 ⁻¹
15	esg.	0,0122	1,012	1,736 x 10 ⁻¹
15	ret.	0,0110	1,362	1,610 x 10 ⁻¹
16	esg.	0,0119	1,129	1,718 x 10 ⁻¹
16	ret.	0,0110	1,373	1,601 x 10 ⁻¹
17	esg.	0,0113	1,174	1,539 x 10 ⁻¹
17	ret.	0,0108	1,392	1,557 x 10 ⁻¹
18	esg.	0,0117	1,155	1,672 x 10 ⁻¹
18	ret.	0,0109	1,348	1,566 x 10 ⁻¹
20	esg.	0,0116	1,085	1,574 x 10 ⁻¹
20	ret.	0,0109	1,386	1,566 x 10 ⁻¹
21	esg.	0,0114	1,132	1,548 x 10 ⁻¹
21	ret.	0,0108	1,376	1,539 x 10 ⁻¹
22	esg.	0,0112	1,213	1,540 x 10 ⁻¹
22	ret.	0,0108	1,390	1,541 x 10 ⁻¹
23	esg.	0,0114	1,165	1,566 x 10 ⁻¹
23	ret.	0,0108	1,373	1,522 x 10 ⁻¹

APENDICE H

COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASSA CALCULADOS PELAS CORRELAÇÕES DE BOLLES E FAIR (1982), SHERWOOD E HOLLOWAY (1940), NORMAN (1961) E ONDA ET ALII (1968)

A Tab. (H.1) apresenta os coeficientes de transferência de massa das fases líquida e vapor calculados pela correlação apresentada por Bolles e Fair (1982), eqs. (III.20) e (III.16), respectivamente, bem como os coeficientes globais resultantes da aplicação das eqs. (III.22) e (III.23), empregando o valor de m_{eq} calculado pela eq. (III.29).

A Tab. (H.2) mostra os resultados da utilização das eqs. (III.15) e (III.19), propostas por Sherwood e Holloway (1940) e Norman (1961). Os coeficientes globais foram calculados da mesma forma que os da Tab. (H.1).

Na Tab. (H.3) encontram-se os coeficientes calculados pelas correlações de Onda et alii (1968), eqs. (III.14), (III.17) e (III.21), juntamente com os coeficientes globais resultantes.

Os valores de m_{eq} , por serem iguais em todos os cálculos são omitidos na Tab. (H.3).

Tab. H.1 - Coeficientes de transferência de massa calculados pela correlação de Bolles e Fair (1982).

Nº Exp.	Seção	m_{eq}	$k_a a_e$ (kmol/h.m³)	$k_L a_e$ (kmol/h.m³)	$K_a a_e$ (kmol/h.m³)	$K_L a_e$ (kmol/h.m³)
08	esg.	0,422	853,20	298,00	386,37	163,05
14	esg.	0,347	949,96	216,46	376,55	130,66
14	ret.	0,262	836,03	82,63	229,00	60,00
15	esg.	1,028	897,30	1059,52	479,68	493,11
15	ret.	0,453	849,28	132,50	220,41	99,84
16	esg.	0,743	1092,92	697,97	505,18	375,35
16	ret.	0,394	1062,90	144,00	271,96	107,15
17	esg.	0,762	1080,72	674,64	486,66	370,84
17	ret.	0,413	1959,71	191,17	374,44	154,64
18	esg.	0,374	1954,87	905,70	1081,69	404,65
18	ret.	0,555	3485,12	292,26	457,47	253,89
20	esg.	1,057	243,58	310,86	133,26	140,82
20	ret.	0,431	484,13	79,98	134,15	57,82
21	esg.	0,969	365,67	377,84	188,71	182,86
21	ret.	0,613	632,71	201,88	216,60	132,77
22	esg.	0,807	1631,30	964,76	689,90	556,75
22	ret.	0,548	2592,05	435,87	608,62	333,52
23	esg.	0,860	1048,71	738,37	472,08	405,99
23	ret.	0,589	1124,78	186,94	247,53	145,80

Tab. H.2 - Coeficientes de transferência de massa calculados pela correlação de Sherwood e Holloway (1940) e Norman (1961).

N ^o Exp.	Seção	m_{eq}	$k_a a_e$ (kmol/h.m ³)	$k_L a_e$ (kmol/h.m ³)	$K_a a_e$ (kmol/h.m ³)	$K_L a_e$ (kmol/h.m ³)
08	esq.	0,422	48,44	288,14	45,23	19,09
14	esq.	0,347	49,23	208,00	45,50	15,79
14	ret.	0,262	43,77	91,68	38,90	10,19
15	esq.	1,028	56,66	955,15	53,40	54,90
15	ret.	0,453	48,24	142,63	41,83	18,95
16	esq.	0,743	60,70	628,20	56,64	42,08
16	ret.	0,394	53,62	150,47	47,02	18,52
17	esq.	0,762	70,81	612,62	65,08	49,59
17	ret.	0,413	79,09	184,73	67,21	27,76
18	esq.	0,374	102,59	757,07	97,64	36,52
18	ret.	0,555	116,96	257,92	93,44	51,86
20	esq.	1,057	29,50	374,43	27,23	28,78
20	ret.	0,431	32,62	96,40	28,47	12,27
21	esq.	0,969	40,13	416,35	36,70	35,57
21	ret.	0,613	42,80	230,86	38,43	23,56
22	esq.	0,807	98,75	829,21	90,09	72,70
22	ret.	0,548	103,91	399,38	90,94	49,84
23	esq.	0,860	76,16	680,60	69,47	59,75
23	ret.	0,589	64,56	217,64	54,96	32,37

Tab. H.3 - Coeficientes de transferência de massa calculados pela correlação de Onda *et alii* (1968).

N ^o Exp	Seção	a_v (m ⁻¹)	$k_a a_v$ (kmol/h.m ³)	$k_L a_v$ (kmol/h.m ³)	$K_a a_v$ (kmol/h.m ³)	$K_L a_v$ (kmol/h.m ³)
08	esg.	315,27	344,72	426,55	257,06	108,48
14	esg.	314,28	369,55	307,96	260,91	90,54
14	ret.	282,32	321,69	105,86	179,10	46,92
15	esg.	336,19	372,93	1647,25	302,52	311,00
15	ret.	292,82	340,58	172,16	179,61	61,37
16	esg.	334,93	418,08	1044,12	322,22	239,41
16	ret.	296,75	381,01	186,50	211,09	63,17
17	esg.	349,72	453,69	925,14	330,27	251,67
17	ret.	335,11	531,79	206,50	257,70	106,43
18	esg.	386,35	660,50	1153,97	544,04	203,47
18	ret.	370,36	761,61	293,50	312,11	173,22
20	esg.	254,63	173,99	504,87	127,53	134,80
20	ret.	256,79	223,82	107,54	117,98	50,85
21	esg.	236,81	244,82	759,87	186,57	180,79
21	ret.	223,70	290,53	353,17	193,14	118,39
22	esg.	318,58	612,50	1501,45	460,80	371,86
22	ret.	299,57	702,76	606,16	429,73	235,49
23	esg.	294,77	475,39	1266,30	359,37	309,05
23	ret.	218,70	431,05	324,53	241,84	142,45

APÊNDICE I

SIMULAÇÃO DE UMA OPERAÇÃO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA EM COLUNA DE PRATOS IDEAIS

Serão apresentados os resultados da simulação de uma operação de destilação extrativa em coluna de pratos, realizada através de um programa que utiliza o Método da Relaxação para atingir a convergência. Os estágios são considerados ideais.

As especificações da coluna são as seguintes:

- n° de pratos = 12, incluindo o condensador (prato n° 1) e o fervedor (prato n° 12);
- condensador total;
- introdução do solvente no prato n° 2;
- vazão de solvente $S = 3,00 \times 10^{-2}$ kmol/h, $x_{1s} = 0$, $x_{2s} = 0,01$, $x_{3s} = 0,99$, $T_s = 70^{\circ}\text{C}$;
- alimentação de etanol/água no prato n° 7;
- vazão de alimentação $F = 1,5 \times 10^{-2}$ kmol/h, $x_{1F} = 0,85$, $x_{2F} = 0,15$, $x_{3F} = 0$, $T = 60^{\circ}\text{C}$;
- destilado $D = 12,75 \times 10^{-3}$ kmol/h;
- taxa de refluxo $R = 0,6$ e razão $S/F = 2,0$;
- pressão = 1 atm.

A Tab. (I.1) mostra a composição das fases líquida e vapor de cada estágio da coluna. O perfil de concentração é apresentado na Fig. (I.1). A Tab. (I.2) mostra as vazões de líquido e de vapor, bem como a temperatura em cada estágio da coluna. O perfil de temperatura é apresentado na Fig. (I.2).

Tab. I.1 - Perfil de concentração nas fases líquida e vapor.

Composições em Fração Molar						
Prato	x_1	y_1	x_2	y_2	x_3	y_3
01	0,9810	0,9810	0,0072	0,0072	0,0118	0,0118
02	0,2654	0,9810	0,0096	0,0072	0,7249	0,0118
03	0,2645	0,9803	0,0105	0,0079	0,7249	0,0118
04	0,2625	0,9787	0,0126	0,0095	0,7250	0,0119
05	0,2585	0,9751	0,0171	0,0130	0,7244	0,0119
06	0,2578	0,9676	0,0274	0,0208	0,7148	0,0117
07	0,4133	0,9555	0,0618	0,0384	0,5249	0,0062
08	0,4064	0,9511	0,0686	0,0427	0,5251	0,0062
09	0,3818	0,9353	0,0920	0,0584	0,5261	0,0063
10	0,2948	0,8799	0,1648	0,1131	0,5403	0,0070
11	0,0813	0,6902	0,2250	0,2867	0,6937	0,0231
12	0,0073	0,2043	0,0763	0,4723	0,9164	0,3234

Tab. I.2 - Perfil de temperatura e de vazões de líquido e de vapor.

Prato	Temperatura (°C)	L (kmol/h)	V (kmol/h)
01	78,54	$7,65 \times 10^{-3}$	$12,75 \times 10^{-3}$
02	93,89	$41,25 \times 10^{-3}$	$20,40 \times 10^{-3}$
03	93,93	$41,15 \times 10^{-3}$	$23,90 \times 10^{-3}$
04	94,03	$41,14 \times 10^{-3}$	$23,90 \times 10^{-3}$
05	94,20	$41,18 \times 10^{-3}$	$23,90 \times 10^{-3}$
06	94,06	$41,55 \times 10^{-3}$	$23,93 \times 10^{-3}$
07	86,47	$56,57 \times 10^{-3}$	$24,30 \times 10^{-3}$
08	86,61	$56,56 \times 10^{-3}$	$24,33 \times 10^{-3}$
09	87,13	$56,47 \times 10^{-3}$	$24,31 \times 10^{-3}$
10	89,62	$55,67 \times 10^{-3}$	$24,22 \times 10^{-3}$
11	108,99	$51,64 \times 10^{-3}$	$23,42 \times 10^{-3}$
12	165,49	$32,25 \times 10^{-3}$	$19,39 \times 10^{-3}$

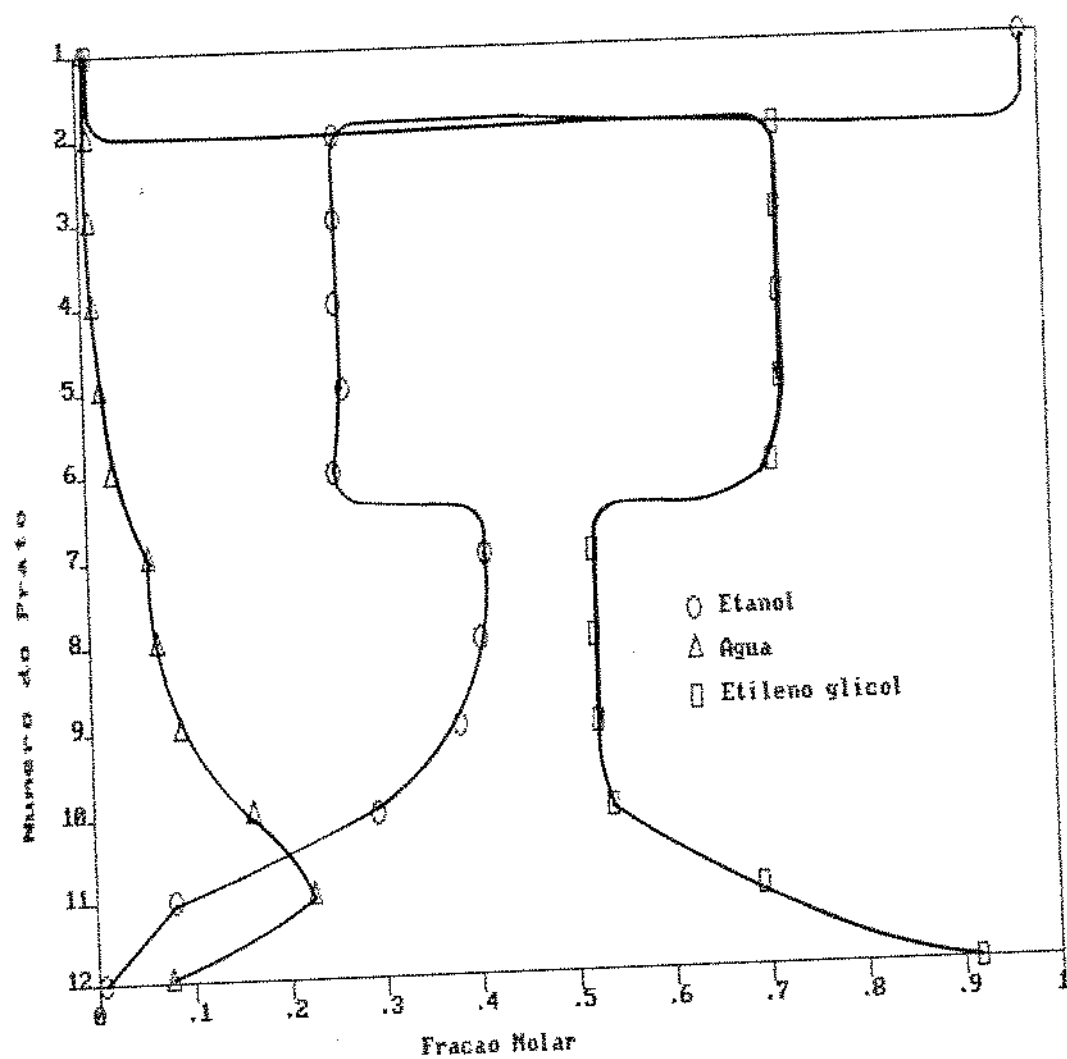


Fig. 1.1 - Perfil de concentração da fase líquida.

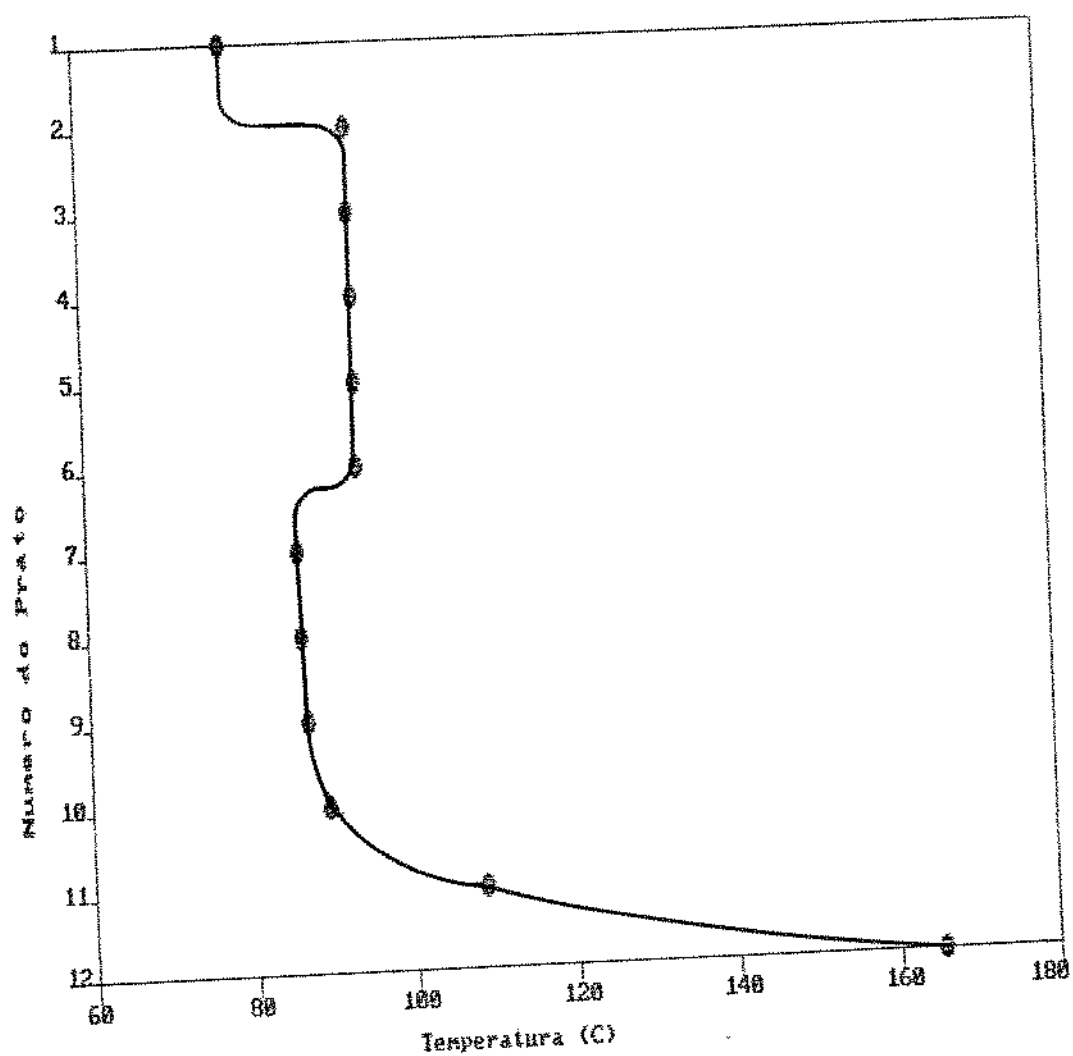


Fig. 1.2 - Perfil de temperatura.