UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

961094

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE DESTILADORES MOLECULARES DE FILME DESCENDENTE E CENTRÍFUGO

AUTOR: Eng. Quím. CÉSAR BENEDITO BATISTELLA

ORIENTADORA: Profª Drª MARIA REGINA WOLF MACIEL

Dissertação submetida à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química-UNICAMP como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

julho - 1996

Campinas - SP

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

B32m

Batistella, César Benedito
Modelagem e simulação de destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo / César Benedito Batistella.--Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Destilação. 2. Separação (Tecnologia) - Modelos matemáticos. 3. Processos químicos - Equipamentos e acessórios. 4 Essencias e óleos essenciais. I. Maciel, Maria Regina Wolf. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

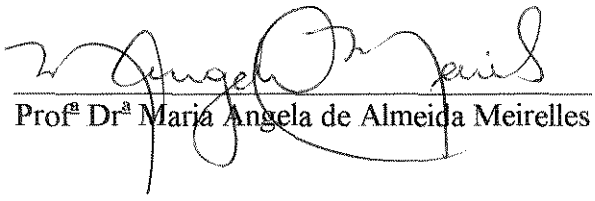
Esta versão corresponde à redação final da dissertação de mestrado defendida pelo Engenheiro Químico César Benedito Batistella e aprovada pela comissão julgadora em 15 de julho de 1996.

Profª Drª Maria Regina Wolf Maciel

Dissertação defendida e aprovada em 15 de julho de 1996, pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:

Profª Drª Maria Regina Wolf Maciel

Prof. Dr. Benjamin Gilbert



Profª Drª Maria Angela de Almeida Meirelles

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que, de uma forma ou outra, estiveram presentes na realização deste trabalho.

Em especial:

Aos meus pais, Antonio e Olinda, pela confiança e pelo carinho que depositaram em mim, pelos quais mantenho a mais profunda das gratidões e admiração.

A minha digníssima esposa Fernanda, a qual sempre me apoiou irrestritamente, cedendo muitas horas do nosso convívio familiar para a realização deste trabalho, a ela, o meu mais afetuoso abraço.

E a minha Orientadora, Profª Drª Maria Regina, por ter-me permitido aprender tanto com a realização deste trabalho, e mais que isso, pela presença sempre amiga, sua única maneira de ser.

RESUMO

A industrialização de compostos de propriedades terapêuticas requer muito esforço em sua manufatura, especialmente no estágio de purificação, devido às especificações rigorosas desses produtos químicos para serem usado no setor farmacêutico. No estágio de purificação, os processos mais usados são: extração líquido-líquido, cristalização, adsorção, lavagem sólido-líquido, destilação, etc. A destilação convencional, entretanto, em muitos casos, não pode ser utilizada, devido à instabilidade térmica dos compostos envolvidos. Existem, por exemplo, produtos sensíveis ao calor, tais como, vitaminas A, E, K, muitos intermediários farmacêuticos, como a ranitidina, diversos cosméticos, óleos de origem vegetal, como o derivado da desodorização do óleo de soja (DDOS), óleos essenciais de plantas com fins terapêuticos, etc. Em muitos casos, a destilação se apresenta como a única forma econômica de purificação. Surge então a destilação molecular, processo que utiliza alto vácuo e temperaturas reduzidas. Basicamente, há dois tipos de equipamentos para conduzir a destilação molecular: os destiladores de filme descendente e o centrífugo. Geralmente, esses equipamentos têm caráter multipropósito, designação comum na indústria de química fina. Desta forma, tornam-se importante a modelagem e a simulação rigorosa de tais destiladores, para estabelecer as condições de operação, e otimizar variáveis importantes, normalmente, o rendimento e a pureza do produto final. O objetivo deste trabalho, então, é a modelagem e a simulação dos destiladores de filme descendente e centrífugo, a partir das equações de balanços de massa, energia, momentum, e equação da taxa de evaporação. O sistema de equações resultantes é resolvido por um método de diferenças finitas implícito, o qual se apresenta muito estável. Os efeitos de diversos parâmetros na taxa da evaporação e na eficiência de separação foram estudados com sistemas binários. Uma análise comparativa entre os destiladores de filme descendente e centrífugo foi também realizada.

ABSTRACT

The industrialization of therapeutic property compounds requires a lot of efforts in their manufacture, especially in the purification stage because of the rigorous especifications of these chemical products to be used on the pharmaceutical sector. In the purification stage, the most used processes are: liquid-liquid extraction, crystallization, adsorption, solid-liquid washing, distillation, etc. The conventional distillation, however, in many cases, can not be utilized, because of the thermal instability of the involved compounds. Since, they are products sensitive to heat such as vitamines A, E, K, and many others pharmaceutical intermediaries, as for example ranitidine, several cosmetics, vegetal oils, solar protector as the parsol, high vacuum oil, and petroleum derivative products, etc. In many cases, the use of distillation shows itself as the only economic form of purification. Molecular distillation, so appears as an important separation process that utilizes high vacuum and low temperatures. Basically, there are two kinds of equipments for carrying out molecular distillation: the falling film and centrifugal distillators. Generally, these apparatuses have multipurpose functions, as usually designated in the fine chemical industry. Also for this, it becomes important the rigorous modeling and simulation of such distillators, to estabilish operating conditions, improve yield and purity of the final product, and to establish flexibility index. The objetive of this work, then, is the modeling and simulation of the falling film and centrifugal distillators, using the mass, energy and momentum balance equations. The equations were solved by finite difference methods. The effects of several parameters on the distillation rate and the separation efficiency were studied for binary systems. A comparative analysis between the falling film and centrifugal distillation apparatus was also carried out.

ÍNDICE

RESUMO I

ABSTRACT II

SÍMBOLOS USADOS VII

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO 01

CAPÍTULO II

REVISÃO DA LITERATURA E ESTADO DA ARTE 04

II.1. Introdução 04

II.2. Definição e descrição geral do processo de destilação molecular 04

II.3. Aplicações 07

II.4. Contribuições da literatura sobre destilação molecular 08

II.5. Aspectos teóricos 11

II.5.1. Considerações sobre o percurso livre médio 11

II.5.2. Taxa de evaporação 12

II.5.3. Considerações sobre eficiência e efeito térmico 13

II.5.4. Camada destilante 14

II.5.5. Alto vácuo 15

II.5.6. Poder de separação de uma unidade de destilação 15

II.6. Conclusões 17

CAPÍTULO III

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO DESTILADOR MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE 18

III.1. Introdução 18

III.2. Destiladores moleculares de filme descendente 18
III.2.1. Equipamento 18
III.2.2. Sistemas periféricos 19
III.2.2.1. Sistema de alimentação 19
III.2.2.2. Sistema de coleta das correntes efluentes do destilador 20
III.2.2.3. Sistema de vácuo 20
III.2.3. O processo de destilação 21
III.3. Modelagem 21
III.3.1. Perfil de velocidade 21
III.3.2. Taxa de evaporação da superfície no vácuo 23
III.3.3. Perfil de temperatura na camada líquida 25
III.3.4. Perfil de concentração na camada líquida 26
III.3.5. Composição local do destilado 27
III.3.6. Fator de separação local 27
III.4. Resolução numérica do sistema de equações 28
III.4.1. Algorítmo 31
III.5. Cálculos e estimativas de propriedades físicas, termodinâmicas e de transporte 34
III.5.1. Percurso livre médio 34
III.5.2. Densidade de líquido 36
III.5.3. Capacidade calorífica 37
III.5.4. Entalpia de vaporização 40
III.5.5. Pressão de vaporização 41
III.5.6. Viscosidade 42
III.5.7. Condutividade térmica 44
III.5.8. Difusividade mássica 45
III.5.9. Fator acêntrico 46
III.5.10. Volume molar do líquido no ponto de bolha 47
III.5.11. Propriedades críticas, temperatura normal no ponto de bolha

e temperatura de congelamento 48
III.6. Resultados da simulação do destilador de filme descendente 52
III.6.1. Caracterização do equipamento, condições iniciais do processo e propriedades físicas, termodinâmicas e de transporte do sistema 53
III.6.2. Resultados da simulação 54
III.6.3. Análise da consistência da modelagem matemática 61
III.7. Conclusão 65

CAPÍTULO IV

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO DESTILADOR MOLECULAR CENTRÍFUGO 66

IV.1. Introdução 66
IV.2. Destiladores moleculares centrífugos 66
IV.2.1. Equipamento 66
IV.2.2. Sistemas periféricos 68
IV.2.3. O processo de destilação 69
IV.3. Modelagem matemática do destilador molecular centrífugo 69
IV.3.1. Perfil de velocidade 70
IV.3.2. Taxa de evaporação na superfície do filme 73
IV.3.3. Perfil de temperatura na camada líquida 73
IV.3.4. Perfil da concentração na camada líquida 75
IV.3.5. Composição local do destilado 76
IV.3.6. Fator de separação local 76
IV.3.7. Expressão para o cálculo da espessura "S"do filme líquido 77
IV.4. Resolução numérica do sistema de equações 80
IV.4.1. Algorítmo 84
IV.5. Cálculos e estimativas das propriedades físicas, termodinâmicas e de transporte do sistema 87
IV.6. Resultados da simulação do destilador centrífugo 88

IV.6.1. Caracterização do equipamento e condições iniciais do processo 88
IV.6.2. Resultados da simulação 88
IV.6.3. Análise da consistência da modelagem matemática 96
IV.7. Conclusão 97

CAPÍTULO V

ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DOS DESTILADORES DE FILME DESCENDENTE E CENTRÍFUGO 98

V.1. Influência do aquecimento do evaporador no desempenho dos destiladores moleculares 98
V.2. Simulação dos processos de destilação molecular de filme descendente e centrífugo para um mesmo sistema 107
V.2.1. Sistema dibutilftalato-dibutilsebacato 108
V.2.2. Sistema dietilhexilftalato-dietilhexilsebacato 114
V.3. Análise de sensibilidade em relação às propriedades físicas, termodinâmicas e de transporte e às condições de processo 121
V.3.1. Análise de sensibilidade no destilador molecular de filme descendente ... 121
V.3.1.1 Perturbação nas condições de processos 134
V.3.2. Análise de sensibilidade no destilador molecular centrífugo 137
V.3.2.1 Perturbação nas condições de processos 148
V.4. Conclusão 152

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS 156

CAPÍTULO VII

BIBLIOGRAFIA 159

SÍMBOLOS USADOS

A_1 Constante definida pela equação IV.29, [-]

A_2 Constante definida pela equação IV.30, [-]

A_{esc} Área de escoamento, [m^2]

A_{evap} Área de evaporação, [m^2]

A_k Área superficial de condensação, [m^2]

A_v Área superficial de evaporação, [m^2]

B Constante definida pela equação IV.31, [-]

C Concentração, em fração molar, [-]

c_p Calor específico, [J/kg.K]

D Difusividade mássica, [m^2/s]

E Taxa de evaporação, [$kg/m^2.s$]

F Fração da área de condensação em relação às áreas de evaporação e de condensação, [-]

g Aceleração da gravidade, [m/s^2]

G Total de destilado, [$kg/m^2.s$]

h Distância entre as superfícies de evaporação e condensação, [m]

k Grau de anisotropia da fase vapor, [-]

L Distância do filme líquido a ser percorrido no evaporador, [m]

m Taxa mássica, [kg/s]

M Peso molecular, [kg/kgmol]

n Número total de componentes, [-]

P^{sat} Pressão de saturação, [Pa]

r Coordenada radial, [m]

R Raio externo do evaporador, [m]

R_g Constante universal do gás, [J/kgmol.K]

S Espessura do filme líquido, [m]

T Temperatura, [K]

u Velocidade na direção x, [m/s]

v Velocidade na direção y, [m/s]

W Constante definida pela equação IV.28, [-]

Wz Velocidade axial no filme, [m/s]

x Distância do centro do rotor, [m]

y Distância da parede do rotor, [m]

Y Composição, fração molar local do destilado, [-]

SÍMBOLOS GREGOS

α Difusividade térmica, [m^2/s]

β Percurso livre médio da molécula de vapor, [m]

ΔH Entalpia de vaporização, [J/kg]

ΔS Variação da espessura do filme por um incremento de x, [m]

ϕ Ângulo de meio cone do rotor, [rad]

γ Fator de separação local, [-]

λ Condutividade térmica, [W/m.K]

η Viscosidade, [Pa.s]

μ Viscosidade cinemática, [m^2/s]

π Constante matemática, [-]

ρ Densidade, [kg/m^3]

Ω Velocidade angular, [rad/s]

SUBSCRITOS

i	Componente qualquer do sistema, [-]
j	Componentes, índice, [-]
o	Inicial, [-]
r	Distância radial do centro do evaporador, [m]
s	Superficie do filme líquido, [-]
w	Parede de aquecimento, [-]
x	Distância do centro do rotor, [m]
y	Distância da parede do rotor, [m]
z	Distância da alimentação, [m]
Δr	Incremento de r, [m]
Δz	Incremento de z, [m]
Δx	Incremento de x, [m]
Δy	Incremento de y, [m]

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO

A industrialização dos compostos de propriedades terapêuticas exige muito das técnicas de separação, especialmente a de purificação, devido à rigorosa especificação dos produtos comuns do setor farmacêutico, obrigando freqüentes evoluções nas técnicas de produção e purificação, visando sempre obter os produtos de uma forma econômica e que satisfaçam às exigências de qualidade. A etapa de purificação é de suma importância, uma vez que é nessa etapa que o produto vai adquirir a qualidade necessária para o uso por seres humanos e/ou em animais (Batistella e Maciel, $1994_{a,b}$).

Nas etapas de purificação, os processos mais comumente utilizados são: extração líquido-líquido, cristalização, adsorsão, lavagem sólido-líquido e destilação. A destilação convencional, entretanto, em muitos casos, não pode ser utilizada devido à instabilidade térmica dos compostos envolvidos, ou ainda, pela necessidade do uso de elevadas temperaturas para a operação. Têm-se como exemplos de processos com produtos sensíveis ao calor as vitaminas A, E e K, inúmeros intermediários farmacêuticos, como por exemplo a ranitidina, plastificadores, diversos cosméticos, óleos de origem vegetal, filtros solares, como o parsol, óleos para alto vácuo, produtos derivados do petróleo, como por exemplo o óleo de apiezon, etc (Batistella e Maciel, $1996_{a,b}$).

Surge então a destilação molecular, processo que utiliza alto vácuo e temperaturas reduzidas. Hoje, para essa tecnologia existem diversos tipos de equipamentos, entre eles, o destilador de filme descendente, o destilador com raspadores deslizantes, o destilador multicompartimentado e o destilador centrífugo, o mais comumente utilizado (devido à sua construção simples e à sua

alta taxa de destilação). Normalmente, esses equipamentos têm caráter multipropósito, designação comum na indústria de química fina, ou seja, devem ser capazes de operar os mais diversos processos de produção os quais exigem a destilação molecular. Nesse sentido, torna-se importante a simulação de cada processo que venha a se utilizar do destilador molecular para se estabelecer condições de operação, condições de otimização e para se conhecer o processo em termos das variáveis mais significativas, como por exemplo rendimento e pureza do produto final (Batistella e Maciel, $1996_{a,b}$). Entretanto, há poucos trabalhos de modelagem desse processo para simulações. Os que existem são recentes e bastante simplificados no que diz respeito a balanços de massa, energia e momentum e taxas de evaporação. No Brasil, que se tenha conhecimento, não há estudos de modelagem sobre este processo de separação. Com a criação e implantação do Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) em 1990, sob a coordenação da Profª Drª Maria Regina Wolf Maciel, vários processos de separação importantes para a indústria nacional e, outros importantes do ponto de vista de pesquisa, começaram a ser intensivamente estudados. Além destes, processos não convencionais começaram, também ,a ter um crescente interesse no LDPS para estudos e, dentre eles, surgiu a destilação molecular.

O objetivo deste trabalho é, portanto, desenvolver a modelagem matemática para o destilador molecular de filme descendente e para o destilador molecular centrífugo. A descrição dos processos de transferência em destilações a alto-vácuo é apresentada. A camada do filme líquido destilando tanto no destilador de filme descendente quanto no centrífugo é modelada pelas equações de balanços de massa, energia e momentum. As equações são resolvidas pelo método das diferenças finitas. Simulações dessas modelagens são apresentadas sob diversas condições de operação. A sensibilidade da resposta para variações de propriedades físicas e

parâmetros de projeto sobre a taxa de destilação e a eficiência de separação é estudada para uma mistura binária.

O capítulo II apresenta a revisão da literatura sobre a destilação molecular, bem como aplicações e aspectos teóricos.

No capítulo III estão apresentados o destilador molecular de filme descendente e sua modelagem matemática. Métodos de cálculos, estimativas de propriedades físicas e de transporte e uma simulação típica completam o capítulo.

O capítulo IV trata da apresentação do destilador molecular centrífugo, sua modelagem matemática bem como uma simulação típica para um sistema binário.

No capítulo V está apresentada uma análise do comportamento dos destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo e uma comparação do desempenho de cada um deles para um mesmo processo. São apresentados vários resultados de simulação objetivando análises de sensibilidade paramétrica, o estudo da influência do aquecimento, do tempo de destilação, da taxa de destilação, da composição de alimentação e da velocidade de rotação do rotor do destilador centrífugo.

O capítulo VI traz as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

E, finalmente, no capítulo VII está apresentada a bibliografia utilizada no presente trabalho.

CAPÍTULO II

REVISÃO DA LITERATURA E ESTADO DA ARTE

II.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo são apresentadas a definição e a descrição dos processos de destilação molecular, aplicações, contribuições da literatura, aspectos teóricos e conclusões.

II.2. DEFINIÇÃO E DESCRIÇÃO GERAL DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR.

Destilação molecular é um caso particular de evaporação, a qual ocorre em pressões extremamente baixas, de modo que o efeito do vapor gerado sobre o líquido praticamente não influencia a taxa e o fator de separação da evaporação. Para tanto, a superfície de evaporação e a superfície de condensação devem estar separadas entre si a uma distância da ordem de grandeza do percurso livre médio das moléculas evaporadas, ou seja, as moléculas evaporadas atingirão o condensador facilmente, uma vez que encontrarão um percurso relativamente desobstruído. Por esse motivo, a destilação molecular é considerada um processo de não equilíbrio (Hickman, 1943).

Este processo pode ser melhor caracterizado através da comparação com os dois tipos mais convencionais de separação líquido-vapor (Burrows, 1960):

Destilação convencional: vapor é geralmente formado no seio do líquido em forma de bolhas cuja taxa é proporcional ao calor cedido ao líquido pelo refervedor. A pressão total ativa no sistema é a pressão de vapor termodinâmica da fase líquida.

Evaporação: vapor é gerado na superfície de um líquido cuja condição termodinâmica se encontra abaixo do seu ponto de bolha a uma taxa que é função da temperatura da superfície do líquido e da condição do vapor acima da superfície, como ocorre na umidificação, secagem de sólidos, etc.

Destilação molecular: uma forma de evaporação em que a taxa é governada somente pela taxa de moléculas que escapam da superfície do líquido; isto difere dos dois casos anteriores, por não existir, praticamente, retorno das moléculas evaporadas para a fase líquida (não há equilíbrio líquido-vapor), e a temperatura e a taxa de evaporação são determinadas pela quantidade de calor fornecido ao líquido (pela superfície aquecida do evaporador) e não são influenciadas pela condição do vapor. Podem ocorrer à temperaturas maiores que a correspondente ao ponto de bolha da pressão do vapor. Por essa razão, a destilação molecular ocorre a uma taxa de vaporização que é a maior possível, desde que o condensador esteja a uma distância da superfície de evaporação correspondente ao percurso livre médio das moléculas evaporantes, e encontrem o condensador operando eficientemente. Isso difere da destilação convencional porque nem o ponto de bolha nem a formação de bolha são fatores determinantes; e da evaporação pelo fato de que ela ocorre quando existe uma diferença de temperatura entre as superfícies de evaporação e condensação, e é independente da condição da fase vapor (Greenberg, 1972).

Assim, a destilação molecular representa um tipo especial de vaporização a baixas pressões, e correspondente baixas temperaturas. Encontra, assim, utilidade na separação e purificação de materiais com moléculas de alto peso molecular bem como para aqueles termicamente sensíveis (Erciyes et al., 1987).

Admite-se na destilação convencional que a superfície do destilando é, em qualquer instante, uma amostra verdadeira do líquido, devido à alta turbulência

presente na fase líquida (convecção por ebulição e fluxos cruzados de líquido e vapor), e que a difusão das moléculas voláteis para a superfície é rápida em comparação com a velocidade de evaporação. Isto não é exatamente o que acontece na destilação molecular, onde o fluxo do líquido destilando é extremamente comportado; aí a convecção devido à ebulição não existe, e a viscosidade alta e os pesos moleculares elevados dificultam a difusão (Perry e Chilton, 1980). A destilação molecular eficiente exige, portanto, a renovação mecânica do filme superficial onde ocorre a evaporação. Isto pode ser feito de três formas:

- Pela agitação vigorosa do líquido, o que exige destilador com agitação. Tem-se como exemplo deste processo, o destilador molecular com raspadores deslizantes. Os raspadores, numa armação cilíndrica, giram entre o evaporador, raspando-se este, e o condensador, ambos cilíndricos e concêntricos;
- Pelo fluxo gravitacional em cascata, ou filme descendente. O equipamento de filme descendente é formado por dois tubos concêntricos. O tubo interno é o evaporador, e o tubo externo é o condensador;
- Pelo espalhamento mecânico do líquido, formando uma película muito fina. Neste procedimento, o destilando é espalhado sobre a superfície de um disco, ou cone, mediante aplicação da força centrífuga; esta é a forma preferida de evaporador (Perry e Chilton, 1980).

O destilador molecular, conforme será apresentado nos capítulos III e IV deste trabalho, é constituído basicamente de um evaporador (onde o destilando é espalhado em uma fina camada) com facilidades para aquecimento, e de um condensador, com facilidades para resfriamento (normalmente colocado muito próximo do evaporador, a alguns centímetros), ambos sob pressão da ordem de 0,001 a 0,0001 mmHg. Os sistemas periféricos são constituídos de bombas

dosadoras, bombas succionadoras, ambas responsáveis pelo fluxo de material no destilador, e de um sistema de geração de vácuo constituído normalmente por dois ou mais estágios.

II.3. APLICAÇÕES

As possíveis aplicações da destilação molecular são:

- Produção da vitamina A a partir dos α, β-carotenos obtidos do óleo de palma (Ooi, et al., 1994), e do óleo da fruta da palmeira buriti (CODETEC, 1992).
- Produção da vitamina E a partir dos α, β, γ, δ tocoferóis obtidos do destilado de desodorização do óleo de soja (DDOS) (CODETEC, 1992).
- Produção da vitamina K (Hickman, 1943).
- Completar a destilação de produtos industriais sintéticos com pontos de ebulição elevados como plastificadores, dímeros de ácidos graxos, separação de mono e dí-glicerídios (Holló, et al., 1971, e Perry e Chilton, 1980).
- Participação em etapas de síntese de produtos farmacêuticos como na produção de ranitidina (CODETEC, 1992).
- Preparação de inúmeros cosméticos, como por exemplo a lanolina e frações de alcoóis de lanolina (Chemy Union, 1995).
- Separação de produtos de alto peso molecular derivados do petróleo, como por exempo, os óleos de Apiezon (Burch, 1928, Holló, et al., 1971 e Rees, 1975).
- Purificação e fracionamento de óleos essenciais (Holló et al., 1971)
- Aplicações em análise química para identificação de compostos em uma mistura (Myher, 1993).
- Purificação de óleos de silicones de alto peso molecular para bombas de difusão (Rees, 1980)

II.4. CONTRIBUIÇÕES DA LITERATURA SOBRE DESTILAÇÃO MOLECULAR

A teoria e os métodos da destilação molecular para separação e purificação de vários materiais têm sido investigados e reportados por muitos pesquisadores, tendo início nos esforços de Langmuir (1913) que predisse a taxa de evaporação sob alto vácuo. A seguir, encontram-se os trabalhos de Bronsted e Hevesy (1920) que deram início a estudos de laboratório purificando o mercúrio e Burch (1928) purificando resíduos de petróleo não destiláveis de alto peso molecular (óleos de Apiezon).

Aplicações comerciais de destilação molecular tiveram início na década de 1930 quando Hickman (1936) utilizando um destilador de filme descendente, produziu vitaminas a partir de óleos de peixe. Na década de 40, novos equipamentos industriais foram desenvolvidos: o destilador molecular de filme descendente com sistema de raspagem e o destilador molecular centrífugo, também por Hickman (1943). Neste trabalho, Hickman apresentou inúmeros processos aplicativos em destilação molecular, bem como detalhes mecânicos e operacionais dos equipamentos desenvolvidos.

Hickman e Trevoy (1952) determinaram os fatores que influenciam a taxa de destilação (como a agitação da superfície), e analisaram o comportamento da destilação sob alto vácuo, através de estudos em laboratório utilizando tensímetros e "pot still".

Burrows (1960) apresentou o primeiro trabalho mais importante para corrigir a condição de idealidade da equação da taxa de evaporação apresentada por Langmuir (1913) e a primeira mais importante, embora simples, modelagem do destilador molecular de filme descendente. Correções da lei de Langmuir também

foram feitas por Heideger (1962) considerando a resistência interfacial para evaporação.

Greenberg (1972) apresentou a primeira modelagem, embora simplificada, de um destilador molecular centrífugo, onde considera o fluxo de um líquido puro sobre a superfície cônica em rotação do destilador. A análise da transferência de calor foi limitada para os casos nos quais a temperatura da alimentação e do destilado são iguais. Isto é válido somente quando a alimentação é pré-aquecida e as perdas de calor por evaporação são pequenas.

Holló et al. (1972) apresentaram, de forma detalhada, as principais aplicações da destilação molecular, com ênfase na obtenção de óleos essenciais de plantas.

A eficiência de separação do destilador molecular foi estudada por Maa e Tsay (1973), considerando os efeitos do resfriamento da superfície de evaporação, da não idealidade da mistura líquida introduzindo o coeficiente de atividade, e da depleção do composto mais volátil. Por outro lado, as equações diferenciais para transferência de massa e calor não foram resolvidas simultaneamente. Kawala (1974) demonstrou experimentalmente que o coeficiente de separação é função muito mais forte da temperatura do que da composição da mistura.

Perry e Chilton (1980) apresentaram uma descrição geral do processo de destilação molecular, incluindo tópicos teóricos e esquema dos diversos equipamentos de destilação encontrados no mercado.

Análise de um destilador molecular centrífugo durante a destilação de uma mistura binária foi feita por Ruckenstein, et al.(1983) com estudo do efeito da resistência difusional e da taxa de evaporação sobre o fator de separação, porém com análise da transferência de calor simplificada.

Modificação do trabalho de Burrows (1960) foi feita por Kawala (1983) introduzindo o conceito de propriedade anisotrópica da fase vapor.

Bose e Parmer (1984) analisaram a influência da resistência da transferência de massa e calor na eficiência de separação em destiladores, através da modelagem em estado não estacionário utilizando tensímetros.

Kaplon et al. (1986) analisaram a evaporação de um líquido puro em destiladores centrífugos com disco rotativo (evaporador) isolado, porém, usando modelo para transferência de calor simplificado e lei de Langmuir (1913) para cálculo da taxa de evaporação corrigida pela expressão dada por Kawala (1983).

Ferron (1986) utilizando a equação de Boltzmann descreveu a dinâmica da fase vapor pelo método dos momentos, apresentando assim uma forma alternativa para o cálculo da taxa de evaporação em relação a proposta por Langmuir (1913).

Bhandarkar e Ferron (1988) em seus trabalhos em modelagem dos processos de transporte em destiladores moleculares providenciaram o primeiro passo no sentido da completa caracterização da destilação em alto vácuo, descrevendo equações completas de balanços de massa, energia, e momentum, porém, utilizando a equação de Langmuir para o cálculo da taxa de evaporação. Apresentaram, ainda, um procedimento simplificado para *scale-up* do processo de destilação molecular.

Kawala e Stephan (1989), da mesma forma que Bhandarkar e Ferron (1988), desenvolveram a modelagem de um destilador molecular de filme descendente, porém utilizando a equação de Kawala (1983) para o cálculo da taxa de evaporação.

Bhandarkar (1988) complementou seu trabalho anteriormente citado, introduzindo a proposta de Ferron (1986) para o cálculo da taxa de evaporação e considerando o comportamento não ideal do condensador para o destilador molecular centrífugo.

Kawala (1992) desenvolveu a modelagem para o destilador molecular centrífugo modelando em termos de transferência de massa e calor, porém utilizando a equação da taxa de evaporação de Kawala (1974); pouca mudança apresentou em relação aos resultados de Bhandarkar e Ferron (1988) onde se usou a equação de Langmuir.

Ishikawa et al. (1992) desenvolveram pela primeira vez uma modelagem matemática para o destilador molecular com refluxo. Os resultados apresentaram consistência com os valores experimentais, porém, com alguns desvios, resultantes da ausência da equação de balanço de calor e da equação de balanço de massa bastante simplificada.

Dessa forma, a abordagem mais moderna, e a que foi considerada neste trabalho, é a modelagem de Bhandarkar e Ferron (1988) uma vez que providenciou uma adequada caracterização da destilação molecular em termos de balanços de massa e energia.

II.5. ASPECTOS TEÓRICOS

II.5.1. CONSIDERAÇÕES SOBRE O PERCURSO LIVRE MÉDIO

A definição da destilação molecular como "a que está baseada no percurso livre médio das moléculas emergentes" implica em que se as moléculas sofrem colisões, de quaisquer espécies, particularmente com as moléculas do gás residual

(normalmente o ar atmosférico que se infiltra no sistema devido ao alto vácuo, e algum outro gás que possa estar dissolvido na mistura destilante originalmente), elas tenderão a chegar ao condensador ou poderão atingir novamente a fase líquida; a destilação se tornará mais lenta e será progressivamente do tipo mais equilibrante à medida que essas moléculas evaporantes retornam à fase líquida repetitivamente (Perry e Chilton, 1980). Segundo Burch (1928), a chance de uma molécula atingir o condensador numa só tentativa, deve variar com a distância entre o evaporador e o condensador em múltiplos do percurso livre médio, ou seja, se o condensador estiver a uma distância do evaporador menor que o percurso livre médio, a chance da molécula atingir o condensador na primeira tentativa é grande.

Uma expressão bastante conhecida para o cálculo do percurso livre médio é a equação de Maxwell (Perry e Chilton, 1980):

$$L = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi\delta^2 N} \qquad \text{(II.1)}$$

Dessa forma, nota-se pela equação (II.1) que o percurso livre médio (L) é função inversa do diâmetro molecular (δ) e do número de moléculas por unidade de volume (N).

A título ilustrativo, os livres percursos médios das moléculas no ar residual a uma pressão de 0,001 mmHg, são da ordem de 3 cm para o ftalato de butila e de 2 cm para o óleo de oliva (Perry e Chilton, 1980).

II.5.2. TAXA DE EVAPORAÇÃO

A taxa teórica de evaporação pode ser calculada rigorosamente da teoria cinética dos gases (Loeb, 1961) baseada no conceito de que, no equilíbrio, o número de moléculas partindo da e retornando para a fase líquida, por unidade de tempo são iguais e, onde a interação entre essas moléculas não existem. Uma aproximação foi empregada por Langmuir (1913), em seus estudos de pressão de vapor com filamentos de tungstênio, onde derivou a equação para taxa teórica de evaporação, amplamente utilizada para a destilação molecular, como segue abaixo:

$$E_i = P_i^{sat}\left(\frac{Mi}{2\pi R_g T}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(II. 2)}$$

É interessante notar que a equação (II.2), a qual expressa a taxa teórica de evaporação, é função do peso molecular (M_i), da pressão de saturação (P_i^{sat}) e da temperatura da superfície evaporante (T). Portanto, o processo de destilação é função das condições da superfície e não é afetado pela fase vapor, como já comentado neste trabalho, desde que as colisões na fase vapor (entre as moléculas destilantes e gases não condensáveis, como o ar) não sejam significantes, que, pela teoria cinética dos gases, ocorre em pressões muito baixas (as moléculas evaporantes irão atingir o condensador sem influência das moléculas vizinhas, ou seja, a distância entre a superfície de evaporação e o condensador é da ordem de grandeza do percurso livre médio das moléculas evaporantes). Caso contrário, a taxa de evaporação real é menor que aquela dada pela equação (II.2), quando as colisões na fase vapor tornam-se relevantes. Este fenômeno pode ser muito importante quando a pressão de operação for maior que 0,005 mmHg (Perry e Chilton, 1980).

Neste trabalho, para o destilador centrífugo, a taxa de evaporação é calculada pela equação (II.2), de Langmuir, e pela equação de Kawala (1983) no caso do destilador de filme descendente.

II.5.3. CONSIDERAÇÕES SOBRE EFICIÊNCIA E EFEITO TÉRMICO

A eficiência do destilador molecular está normalmente entre 0,4 a 0,6; a do destilador convencional sob vácuo é da ordem de 0,001 a 0,0001 (Perry e Chilton, 1980). Usando-se outra forma de expressão, uma molécula evaporante no destilador molecular escapa permanentemente do líquido na primeira ou na segunda tentativa, enquanto que no destilador convencional ela pode retornar ao destilando umas mil vezes antes de finalmente atingir a saída. Desta forma, na destilação molecular, a alta taxa comparativa de destilação proporciona ao destilando o menor tempo possível de processo, e ainda, devido às baixas temperaturas de operação, o risco de decomposição térmica do material é reduzido ao mínimo. Por exemplo, numa vaporização industrial efetuada a 10 mmHg, a exposição térmica é da ordem de 300.000 vezes maior que a existente num destilador molecular centrífugo (Perry e Chilton, 1980).

II. 5.4 CAMADA DESTILANTE

Como postulado anteriormente, a destilação molecular é um fenômeno de superfície. Para tanto, é imprescindível que a área superficial seja a máxima possível por unidade de volume do destilando; esta condição é obtida quando uma camada muito fina é formada no evaporador. Esse efeito favorece imediatamente a transferência de calor da placa aquecida do evaporador até a superfície de evaporação. Por outro lado, a viscosidade alta e a ausência de ebulição inibem a convecção, diferentemente do que ocorre nos casos da destilação convencional. Dessa forma, a destilação molecular eficiente exige a renovação mecânica do filme

superficial, feita normalmente por três formas básicas: agitação vigorosa do líquido, através de um agitador; pelo fluxo gravitacional em cascata, ou filme descendente; ou pelo espalhamento mecânico através da força centrífuga, forma preferida de renovação da superfície do filme (Perry e Chilton, 1980). Por exemplo, num destilador centrífugo, a espessura do filme não deve exceder 0,1 mm (Billet, 1979).

II.5.5. ALTO VÁCUO

Somente é possível realizar eficientemente a destilação molecular em pressões de 0,0001 a 0,001 mmHg. Os destiladores moleculares exigem bombas de alto vácuo para operarem. Em virtude de a pressão no destilador ser tão baixa, e uma vez que nenhuma bomba prática pode chegar a esta redução de pressão num só estágio, é habitual empregar duas ou mais bombas em série, cada unidade tendo um modelo especial para realizar sua tarefa. A bomba que é usada para o vácuo final é, em geral, a bomba de difusão de Langmuir, atingindo vácuo da ordem de 0,0001 mmHg. O vácuo primário é obtido por bombas mecânicas, conhecidas por bombas auxiliares, e proporcionam vácuo da ordem de 0,01 mmHg. Os destiladores moleculares industriais podem ser operados por grandes bombas de difusão em série com bombas rotativas mecânicas seladas a óleo, com velocidade de 100 a 200 pés cúbicos por minuto. As substâncias destiladas, são invariavelmente arrastadas para o sistema de vácuo, que, dependendo do material destilado, provoca problemas mecânicos, normalmente corrosão no sistema primário de vácuo, ou mesmo, contaminação do meio ambiente por gases tóxicos ou fétidos. Por isso, muitos destiladores moleculares operam com ejetores a vapor para o vácuo primário, onde esses gases são absorvidos pela corrente do vapor, que, dessa forma, pode ser condensado e tratado na forma líquida.

Uma unidade típica de vácuo para destiladores de grande porte é constituída por três bombas ejetoras a vapor, duas bombas reforçadoras a óleo e uma bomba de

difusão do tipo autofracionante com capacidade de 1000 a 5000 litros por segundo, operando junto ao destilador (Perry e Chilton, 1980).

II.5.6. PODER DE SEPARAÇÃO DE UMA UNIDADE DE DESTILAÇÃO

O poder de separação é definido como a razão entre a separação ocorrida na destilação e o grau máximo de separação. O grau máximo de separação numa única passagem por um destilador molecular é definido, por sua vez, como um "prato teórico molecular". Apesar de pesquisas terem sido feitas para definição deste conceito, ficou aparente que o grau máximo de separação é variável, dependendo das condições de operação e também do tipo de equipamento, sendo maior nas destilações a pequenas taxas e melhor aproximada quando a agitação superficial é grande, como no caso do destilador centrífugo. Os destiladores centrífugos deram ótimas separações para o sistema etilhexilftalato-etilhexilsebacato, e foram definidas como as de um prato teórico, com as taxas de evaporação correspondendo a pressões de operação da ordem de 0,001 mmHg ou menores (Hickmann e Trevoy, 1952). O fato é que, normalmente, num único ato de destilação molecular, a separação é ruim, como por exemplo seria numa coluna de destilação convencional com um único prato. Recorre-se, então, a uma série de redestilações efetuadas numa cascata de destiladores moleculares separados. Quando se introduz uma mistura binária aproximadamente no centro da cascata, e se os destilados são reunidos com os resíduos de um destilador para trás, e os resíduos com os destilados de um destilador para frente, os componentes emergem concentrados em cada segmento da cascata (Perry e Chilton, 1980). Foram desenvolvidos para substituir o sistema de cascatas fracionadores de múltiplo efeito. Eles demonstraram ser redundantes, pois a superfície do destilante, em cada compartimento desse sistema, permanece "comportada", de modo que o poder de separação para os componentes de uma mistura deve ficar muito abaixo da unidade; o que se ganha pela repetição é parcialmente perdida pela ineficiência (baixo poder

de separação), enquanto isso, o risco térmico é multiplicado pelo número de estágios (Perry e Chilton, 1980). Recentes estudos têm proposto o uso de um único destilador, porém com o uso de refluxo, substituindo o sistema de cascata e reduzindo o investimento em equipamentos (Ishikawa et al., 1992).

II.6. CONCLUSÕES

Destilação molecular é um processo inicialmente desenvolvido para permitir a purificação de produtos termossensíveis e hoje muito difundido em indústrias de química fina. A principal característica dessa tecnologia é o uso de alto vácuo. Nesta condição, a temperatura de destilação será reduzida, impedindo a decomposição do material durante o processo. A destilação molecular é um tipo particular de evaporação onde se introduz o conceito do percurso livre médio e onde se tem altas taxas de destilação por área destilante, fato que reduz consideravelmente o tempo de exposição do produto ao calor do processo. Os estudos de destilação molecular tiveram início na década de 40 com Hickmann, e atualmente existem poucos trabalhos feitos no sentido do melhor entendimento deste processo e de uma caracterização mais completa de seus fenômenos. Portanto, este trabalho de tese tem por finalidade estudar a modelagem e simulação dos dois mais importantes destiladores moleculares e, assim, obter o conhecimento necessário do processo, evoluir na modelagem e simulação e dar continuidade com trabalhos experimentais. Este assunto faz parte de uma das linhas de pesquisas do LDPS/FEQ/UNICAMP e, assim, pretende-se continuar estudando-o cada vez mais profundamente.

CAPÍTULO III

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO DESTILADOR MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE

III.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresentam-se a descrição do equipamento de filme descendente, a modelagem matemática do processo de separação, as variáveis envolvidas, os cálculos e estimativas de propriedades, a resolução numérica das equações e os resultados obtidos com a separação do sistema dibutilftalato-dibutilsebacato tomado como caso estudo.

III.2. DESTILADORES MOLECULARES DE FILME DESCENDENTE

III.2.1. EQUIPAMENTO

Um equipamento típico de destilação molecular de filme descendente é mostrado na figura III.1. A parte principal do destilador consiste de um evaporador (E) e de um condensador (C), ambos cilíndricos e concêntricos. A distância entre as paredes do evaporador e do condensador são da ordem de 2 a 5 cm, em cujo espaço fisico existe vácuo normalmente da ordem de 10^{-4} a 10^{-3} mmHg. O evaporador pode ou não ser aquecido internamente. O aquecimento pode ser elétrico ou por um fluido quente (FQ), conforme a construção do evaporador. O condensador é dotado de uma camisa para circulação de fluido de resfriamento (FF), normalmente a água. Todo o sistema é evacuado por bombas de alto-vácuo (VA). As dimensões desses equipamentos variam da ordem de 10 cm (escala laboratório) até 5 metros de altura (escala industrial) (Batistella e Maciel, 1994).

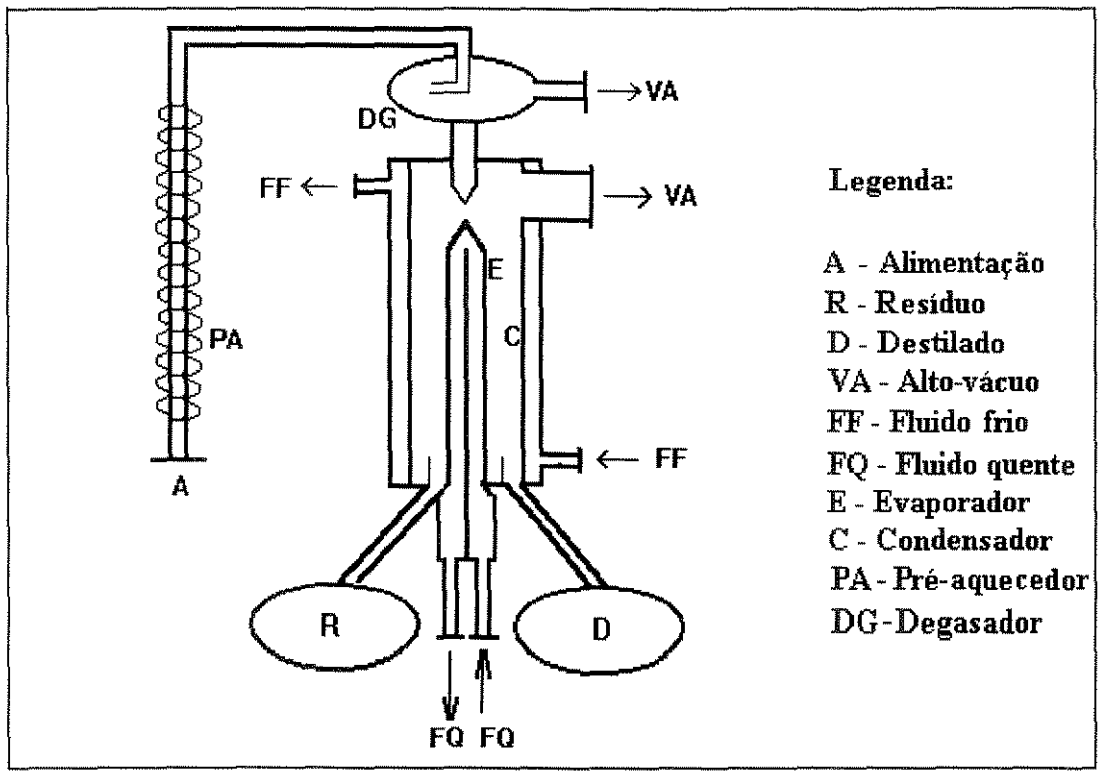


Figura III.1. Esquema simplificado de um destilador molecular de filme descendente (Kawala e Stephan, 1989).

III.2.2. SISTEMAS PERIFÉRICOS

III.2.2.1. SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO

O líquido a ser destilado, normalmente estocado em tambores, é introduzido no sistema de destilação (A) e submetido a um pré-aquecimento (PA), onde atinge a temperatura de alimentação necessária (determinada por meio de simulação). A seguir, o líquido é submetido a uma degaseificação numa câmara anterior ao destilador (DG) e, finalmente, é alimentado na parte superior do evaporador (E). A taxa de alimentação do líquido a ser destilado deve ser controlada por meio de uma válvula, ou por uma bomba dosadora.

III.2.2.2. SISTEMA DE COLETA DAS CORRENTES EFLUENTES DO DESTILADOR

Os recipientes de coleta podem pertencer ao mesmo sistema (evacuado) do destilador. Nesse caso, as correntes efluentes se dirigem diretamente para esses reservatórios; contudo, para grandes capacidades, os recipientes estão a pressão normal e torna-se, então, indispensável o uso de bombas de sucção para retirada das correntes efluentes do destilador. A corrente de destilado é, então armazenada no reservatório D, e a corrente de resíduo é armazenado no reservatório R.

III.2.2.3. SISTEMA DE VÁCUO

Os destiladores moleculares requerem bombas de alto-vácuo para operarem eficientemente. Em virtude de a pressão no destilador ser da ordem de 10^{-3} mmHg, e uma vez que nenhuma bomba pode chegar a essa redução de pressão num só estágio, é habitual empregar duas ou mais bombas de vácuo em série, cada qual, operando numa determinada pressão. O vácuo final é obtido com bombas de difusão de Langmuir, tanto em escala de laboratório quanto industrial. Num segundo estágio de vácuo, usam-se bombas rotativas mecânicas seladas a óleo, as quais operam com pressões da ordem de 10^{-1} mmHg. A nível de laboratório, ou escala piloto, esses dois estágios de vácuo já são suficientes para uma operação eficiente. Para uma escala industrial, costuma-se utilizar mais um estágio de vácuo, uma vez que a vazão do vácuo é alta. Utilizam-se, comumente, sistemas de ejetores a vapor, ou mesmo bombas de vácuo de lóbulos (tipo *roots*).

A capacidade, em m^3/seg, do sistema de vácuo como um todo depende da taxa de destilação do destilador molecular.

III.2.3. O PROCESSO DE DESTILAÇÃO

O líquido a ser destilado (A) é aquecido, por meio de um sistema térmico ou elétrico (PA), até a temperatura de alimentação, degaseificado no degaseificador (DG), e alimentado na parte superior do evaporador (E). O líquido escoa, por meio da força de gravidade, uniformemente na parede externa do evaporador na forma de um fino filme descendente, onde é parcialmente vaporizado, e o vapor gerado é condensado pelo condensador (C). Na parte inferior do equipamento, através de chicanas, o resíduo e o condensado escoam para recipientes distintos de resíduo (R) e de destilado (D), respectivamente.

III.3. MODELAGEM

A modelagem desenvolvida neste capítulo para o destilador molecular de filme descendente é diferente daquela proposta por Kawala e Stephan (1989). Inicialmente, desenvolveu-se a modelagem da mesma forma que esses autores, e notou-se elevada concordância com seus resultados, porém, o balanço de massa global não foi satisfeito. Finalmente, foi proposta uma nova condição de contorno, e verificou-se que o balanço de massa global foi satisfeito, mostrando, assim, que a modelagem desenvolvida é bem mais realista.

III.3.1. PERFIL DE VELOCIDADE

A figura III.2 apresenta a distribuição da velocidade num filme líquido escoando descendentemente na superfície do evaporador do destilador molecular.

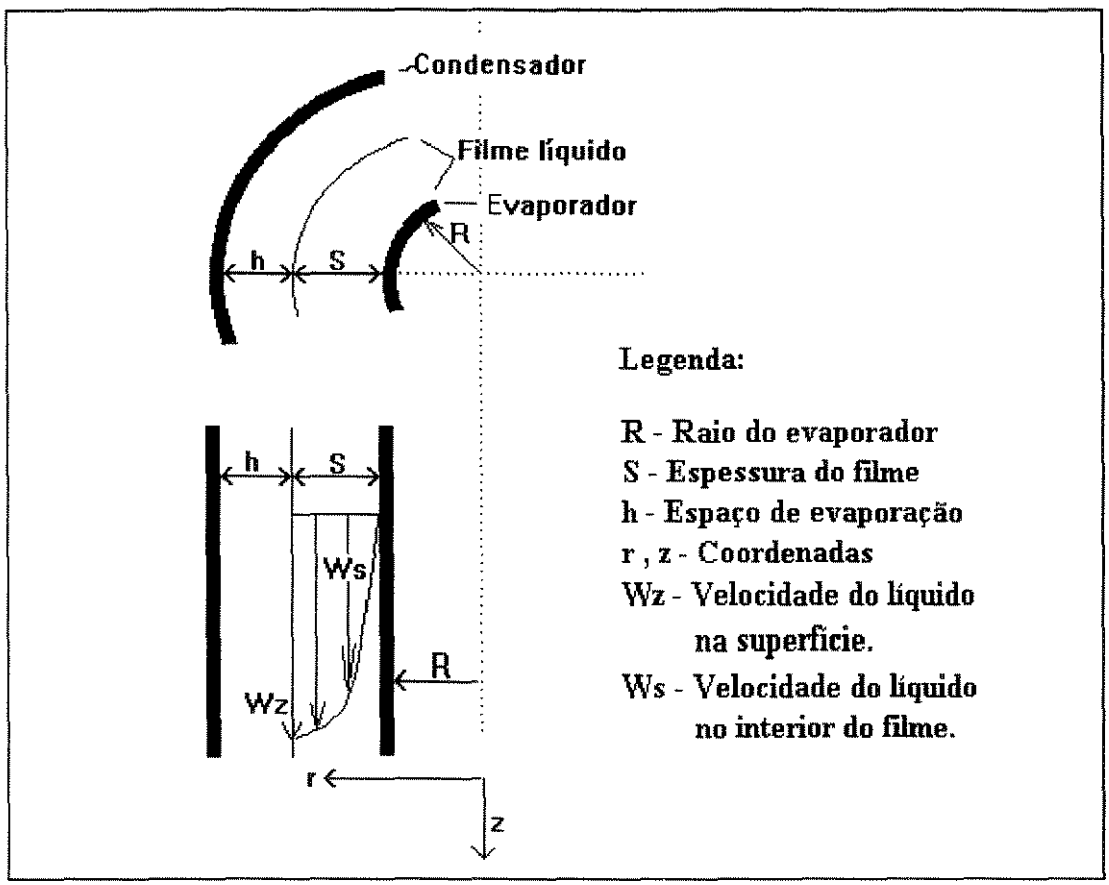


Figura III.2. Perfil de velocidade do líquido no filme escoando ao redor do evaporador (Kawala e Stephan, 1989).

Esse perfil de velocidade se refere ao escoamento laminar e isotérmico de um filme. Em muitos casos de destilação molecular, o líquido evaporando é altamente viscoso e assim o número de Reynolds é pequeno. Pode-se assumir, portanto, que praticamente nenhuma onda é formada na superfície do filme descendente (Kawala e Stephan, 1989). Sob tais condições, o perfil de velocidade no filme é dado pela equação (Stephan, 1988):

$$W_Z = \frac{g\rho}{\eta} S^2 \left[\frac{r-R}{S} - \frac{1}{2}\left(\frac{r-R}{S}\right)^2 \right] \qquad \text{(III.1)}$$

sendo que r varia na faixa de $R < r < R+S$, e η e ρ representam a viscosidade e a densidade médias do líquido evaporando, respectivamente.

O perfil de velocidade W_Z do filme líquido é usado nas equações de balanço de massa e de energia para o cálculo dos perfis de concentração e de temperatura, respectivamente, bem como para o cálculo do tempo de retenção do líquido no destilador (tempo de destilação).

O fluxo de massa do líquido (m) é dado por:

$$\dot{m} = \frac{2\pi R g \rho^2}{3\eta} S^3 \qquad \text{(III.2)}$$

Para o cálculo da espessura do filme líquido em um dado ponto do evaporador do equipamento, o fluxo de massa do vapor (G) deve ser levado em consideração; ele é obtido a partir da equação da continuidade do filme evaporando:

$$\frac{d\dot{m}}{dz} + 2\pi r R \dot{G} = 0 \qquad \text{(III.3)}$$

ou

$$\dot{m} = \dot{m}_0 - 2\pi R \int_{z_0}^{z} \dot{G} dz \qquad \text{(III.4)}$$

Substituindo-se a equação (III.4) na equação (III.2) chega-se à expressão para a espessura do filme:

$$S = \left[3\eta \left(\frac{\dot{m}_0}{2\pi R g \rho^2} - \frac{1}{g\rho^2} \int_{z_0}^{z} \dot{G} dz \right) \right]^{\frac{1}{3}} \qquad \text{(III.5)}$$

A equação da espessura do filme líquido é usada no cálculo do perfil de velocidade e nas equações de balanço de massa e energia como a variável independente de integração dessas equações.

III.3.2. TAXA DE EVAPORAÇÃO DA SUPERFÍCIE NO VÁCUO

A taxa efetiva da evaporação superficial, E_i , é obtida da teoria cinética dos gases, levando em conta as propriedades anisotrópicas do vapor (Kawala, 1983). A

equação para a taxa foi derivada de uma modificação do modelo de Burrows (1960). A modificação está baseada na suposição de que a propriedade anisotrópica das moléculas vaporizadas perde sentido se o número de colisões for maior que dois (Kawala e Stephan, 1989). Desta forma, a equação da taxa fica:

$$\dot{E}_i = C_{iS} P_i^{sat} \left(\frac{M_i}{2\pi R_g T} \right)^{\frac{1}{2}} \left[1-(1-F)\left(1-e^{-\frac{h}{k\beta}} \right)^d \right] \qquad \text{(III.6)}$$

onde,

$$F = \frac{A_k}{A_k + A_v} \qquad \text{(III.7)}$$

Resultados experimentais (Kawala, 1983) indicam que a melhor concordância entre experimentos e modelo é obtida quando a equação (III.6) for usada com $d = 5$. O grau de anisotropia k da fase vapor no espaço entre o evaporador e o condensador é dado por (Kawala e Stephan, 1989):

$$\log k = 0{,}2F + 1{,}38(F + 0{,}1)^4 \qquad \text{(III.8)}$$

A anisotropia indica que as propriedades da fase vapor são dependentes da posição, ou seja, da direção de propagação das moléculas destilantes até o condensador, e, portanto, a anisotropia depende da geometria do evaporador e do condensador, pelo fato do percurso livre médio das moléculas evaporantes estar na ordem da distância entre o evaporador e o condensador. Portanto, quanto mais anisotrópica for a fase vapor, maior será a taxa de evaporação, por haver menor retorno das moléculas evaporadas à fase líquida. Então, as moléculas partirão da fase líquida e imediatamente atingirão o vapor. Caso a distância entre o evaporador e o condensador seja bem maior que o percurso livre médio das moléculas, a fase vapor tenderá para uma condição de equilíbrio, evaporando e retornando para a fase líquida, que por sua vez, faz com que as propriedades na fase vapor não dependam mais da posição, por estar homogênea, e a taxa de evaporação se tornará mais lenta (Kawala, 1983).

A equação da taxa de evaporação é utilizada no cálculo da espessura do filme líquido e nas condições de contorno nos balanços de massa e energia. No balanço de massa, a taxa de evaporação provoca um gradiente de concentração de todos os componentes na superfície de evaporação do líquido, enquanto que no balanço de energia a taxa de evaporação provoca um gradiente de temperatura na superfície de evaporação. A partir da equação da taxa pode-se determinar a quantidade de destilado e a quantidade de resíduo resultantes na destilação, bem como a composição local do destilado.

III.3.3. PERFIL DE TEMPERATURA NA CAMADA LÍQUIDA

A entalpia de vaporização de um líquido escoando sobre a superfície do evaporador sem aquecimento e evaporando sob vácuo é suprida pela energia contida internamente nas camadas do líquido. A evaporação ocorre na superfície livre do líquido e o calor requerido é suprido pelas camadas interiores do líquido por condução e convecção. Isto produz um gradiente radial de temperatura no líquido. Em adição, um gradiente axial de temperatura também ocorre, o que provoca alteração na taxa de evaporação. O fluxo de calor devido à convecção natural é pequeno e pode ser desprezado (Kawala e Stephan, 1989).

A temperatura no líquido obedece à equação de Fourier-Kirchhoff, a qual tem a seguinte forma em coordenadas cilíndricas para fluxo de calor estacionário (somente fluxo vertical do líquido e transferência de calor axial desprezível):

$$Wz\frac{\partial T}{\partial z} = \alpha\left[\frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2}\right] \qquad \text{(III.9)}$$

Esta equação representa o balanço de energia para um sistema multicomponente e fornece os perfis de temperatura no filme líquido. A partir

destes perfis é possível avaliar a máxima temperatura a que o produto foi esposto. Além disso, os perfis de temperatura permitem o cálculo da taxa de evaporação e da composição local do destilado.

A condição inicial e as condições de contorno são:

1) $T = T_0$ para $z = 0$ e $R \le r \le R + S$ (III.10)

2) $\dfrac{\partial T}{\partial r} = 0$ (evaporador sem aquecimento) (III.11)

ou } para $r = R$ e $0 \le z \le L$

$T = T_w$ (evaporador com aquecimento) (III.12)

3) $\dfrac{\partial T}{\partial r} = -\dfrac{\sum\left(E_i \Delta H_i^{vap}\right)}{\lambda}$ para $r = R + S$ e $0 \le z \le L$ (III.13)

III.3.4. PERFIL DE CONCENTRAÇÃO NA CAMADA LÍQUIDA

Na destilação de misturas multicomponentes, a taxa de evaporação na superfície é rápida comparada com a taxa de difusão dos componentes no filme líquido o que, adicionalmente, resulta numa distribuição de concentração radial e axial.

A concentração, em fração molar, na camada líquida para uma mistura multicomponente pode ser expressa pela seguinte equação, a qual é válida para difusão axial e fluxos radial e azimutal (circular) desprezíveis:

$$Wz\frac{\partial C_i}{\partial z} = D_i\left(\frac{1}{r}\frac{\partial C_i}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2}\right) \qquad \text{(III.14)}$$

Esta equação representa o balanço de massa para um sistema multicomponente onde a transferência de massa é representada pela difusividade mássica (D_i) e fornece os perfis de concentração no filme líquido, bem como a

concentração final do resíduo. A partir destes perfis é possível também avaliar a taxa de evaporação e o fator de separação local.

A condição inicial e as condições de contorno são:

1) $C_i = C_{i0}$ para $z = 0$ e $R \leq r \leq R + S$ (III.15)

2) $\frac{\partial C_i}{\partial r} = 0$ para $r = R$ e $0 \leq z \leq L$ (III.16)

3) $\frac{\partial C_i}{\partial r} = -\frac{E_i - C_i M_i \left(\sum_{j=1}^{n} \frac{E_j}{M_j} \right)}{\rho D_i}$ para $r = R + S$ e $0 \leq z \leq L$ (III.17)

III.3.5. COMPOSIÇÃO LOCAL DO DESTILADO

A composição local do destilado, Y, é calculada através da equação:

$$Y_i = \frac{E_i / M_i}{\sum_{j=1}^{n} (E_j / M_j)} \quad \text{(III.18)}$$

onde n é o número de componentes do destilando.

A partir da composição local do destilado, pode-se determinar a composição média da corrente efluente do destilador molecular, bem como obter o fator de separação local. Dessa forma, é possível avaliar o grau máximo de separação e analisar se a separação foi a desejada, ou seria necessário mudar as condições de processo, ou mesmo, utilizar mais um estágio de separação.

III.3.6. FATOR DE SEPARAÇÃO LOCAL

O fator de separação local, γ, é calculado através da equação:

$$\gamma_i = \frac{Y_i}{1-Y_i}\frac{1-C_{iS}}{C_{iS}} \qquad \text{(III.19)}$$

onde C_{iS} representa a concentração, em fração molar, do componente *i* na superfície de evaporação.

O fator de separação local permite obter o valor do fator de separação geral, bem como avaliar o poder de separação do equipamento. Fazendo uma análise paralela com o valor de temperatura ao longo da destilação, pode-se tirar informações para a otimização da temperatura na destilação de forma a obter o melhor fator de separação possível, sem comprometer a estabilidade térmica dos componentes.

III.4. RESOLUÇÃO NUMÉRICA DO SISTEMA DE EQUAÇÕES

As equações diferenciais parciais (III.9) e (III.14) são resolvidas numericamente pelo método das diferenças finitas implícito (Carnahan et al., 1969). Este método se apresentou estável e consistente para o sistema de equações em estudo. Usando diferenças, as equações relacionadas anteriormente podem ser escritas da seguinte forma:

transformando a equação (III.9) (balanço de energia) em diferenças finitas:

$$Wz\left(\frac{T_{r,z+\Delta z}-T_{r,z}}{\Delta z}\right)=\frac{\alpha}{r}\left(\frac{T_{r+\Delta r,z+\Delta z}-T_{r-\Delta r,z+\Delta z}}{2\Delta r}\right)+ +\alpha\left(\frac{T_{r+\Delta r,z+\Delta z}-2T_{r,z+\Delta z}+T_{r-\Delta r,z+\Delta z}}{\Delta r^2}\right) \qquad \text{(III.20)}$$

ou melhor:

$$\left[\frac{\alpha\Delta z}{W_z\Delta r}\left(\frac{1}{2r}-\frac{1}{\Delta r}\right)\right]T_{r-\Delta r,z+\Delta z}+\left(1+\frac{2\alpha\Delta z}{\Delta r^2 W_z}\right)T_{r,z+\Delta z}-\left[\frac{\alpha\Delta z}{W_z\Delta r}\left(\frac{1}{2r}+\frac{1}{\Delta r}\right)\right]T_{r+\Delta r,z+\Delta z}=T_{r,z} \tag{III.21}$$

- a condição de contorno em $r = R$ no caso de evaporador isolado fornece:

$$Wz\left(\frac{T_{r,z+\Delta z}-T_{r,z}}{\Delta z}\right)=\alpha\left(\frac{2T_{r+\Delta r,z+\Delta z}-2T_{r,z+\Delta z}}{\Delta r^2}\right) \tag{III.22}$$

ou melhor:

$$\left(1+2\frac{\alpha\Delta z}{\Delta r^2 W_z}\right)T_{r,z+\Delta z}-2\frac{\alpha\Delta z}{\Delta r^2 W_z}T_{r+\Delta r,z+\Delta z}=T_{r,z} \tag{III.23}$$

- para o caso de evaporador com aquecimento, a condição de contorno é:

$$T = T_w \tag{III.24}$$

- a condição de contorno para $r = R + S$ (na superfície de evaporação) fornece:

$$Wz\left(\frac{T_{r,z+\Delta z}-T_{r,z}}{\Delta z}\right)=\frac{\alpha}{r}\left(-\frac{\sum\left(E_i\Delta H_i^{vap}\right)}{\lambda}\right)+\alpha\left(\frac{-\frac{2\Delta r\sum\left(E_i\Delta H_i^{vap}\right)}{\lambda}-2T_{r,z+\Delta z}+2T_{r-\Delta r,z+\Delta z}}{\Delta r^2}\right) \tag{III.25}$$

ou melhor:

$$-\frac{2\alpha\Delta z}{W_z\Delta r^2}T_{r-\Delta r,z+\Delta z}+\left(\frac{2\alpha\Delta z}{W_z\Delta r^2}+1\right)T_{r,z+\Delta z}=-\frac{\alpha\Delta z\sum\left(E_i\Delta H_i^{vap}\right)}{W_z\lambda}\left(\frac{1}{r}+\frac{2}{\Delta r}\right)+T_{r,z} \tag{III.26}$$

- ainda, a condição inicial em $z = 0$ fornece:

$$T = T_o \tag{III.27}$$

Transformando a equação (III. 14) (balanço de massa) em diferenças finitas, obtém-se:

$$Wz\left(\frac{C_{i\,r,z+\Delta z}-C_{i\,r,z}}{\Delta z}\right)=\frac{D_i}{r}\left(\frac{C_{i\,r+\Delta r,z+\Delta z}-C_{i\,r-\Delta r,z+\Delta z}}{2\Delta r}\right)+ +D_i\left(\frac{C_{i\,r+\Delta r,z+\Delta z}-2C_{i\,r,z+\Delta z}+C_{i\,r-\Delta r,z+\Delta z}}{\Delta r^2}\right) \quad \text{(III.28)}$$

ou melhor:

$$\left[\frac{D_i\Delta z}{W_z\Delta r}\left(\frac{1}{2r}-\frac{1}{\Delta r}\right)\right]C_{i\,r-\Delta r,z+\Delta z}+\left(1+\frac{2D_i\Delta z}{\Delta r^2W_z}\right)C_{i\,r,z+\Delta z}- -\left[\frac{D_i\Delta z}{W_z\Delta r}\left(\frac{1}{2r}+\frac{1}{\Delta r}\right)\right]C_{i\,r+\Delta r,z+\Delta z}=C_{i\,r,z} \quad \text{(III.29)}$$

- a condição de contorno em $r = R$ fornece:

$$Wz\left(\frac{C_{i\,r,z+\Delta z}-C_{i\,r,z}}{\Delta z}\right)=D_i\left(\frac{2C_{i\,r+\Delta r,z+\Delta z}-2C_{i\,r,z+\Delta z}}{\Delta r^2}\right) \quad \text{(III.30)}$$

ou melhor:

$$\left(1+2\frac{D_i\Delta z}{\Delta r^2W_z}\right)C_{i\,r,z+\Delta z}-2\frac{D_i\Delta z}{\Delta r^2W_z}C_{i\,r+\Delta r,z+\Delta z}=C_{i\,r,z} \quad \text{(III.31)}$$

- a condição de contorno em $r = R + S$ (na superfície de evaporação) fornece:

$$Wz\left(\frac{C_{i\,r,z+\Delta z}-C_{i\,r,z}}{\Delta z}\right)=\frac{D_i}{r}\left(-\frac{E_i-C_iM_i\sum(E_j/M_j)}{\rho D_i}\right)+ +D_i\left(\frac{-2\Delta r\left(\frac{E_i-C_iM_i\sum(E_j/M_j)}{\rho D_i}\right)-2C_{i\,r,z+\Delta z}+2C_{i\,r-\Delta r,z+\Delta z}}{\Delta r^2}\right) \quad \text{(III.32)}$$

ou melhor:

$$-\frac{2D_i\Delta z}{W_z\Delta r^2}C_{i\,r-\Delta r,z+\Delta z}+\left(1+\frac{2D_i\Delta z}{W_z\Delta r^2}\right)C_{i\,r,z+\Delta z}=C_{i\,r,z}-\frac{\left(E_i-C_iM_i\sum(E_j/M_j)\right)\Delta z}{\rho W_z}\left(\frac{1}{r}-\frac{2}{\Delta r}\right) \quad \text{(III.33)}$$

- ainda a condição inicial em $z = 0$ fornece:

$$C_i = C_{i0} \qquad \text{(III.34)}$$

O sistema de equações representado pelas equações (III.21), (III.23), (III.24), (III.26), (III.27), (III.29), (III.31), (III.33) e (III.34) é resolvido da seguinte forma:

- Para cada valor de z, o valor de r varia de $r = R$ (parede do evaporador) até $r = R+S$ (superfície de evaporação). Dessa forma, formar-se-á um conjunto de $S/\Delta r+1$ equações independentes. Essas equações apresentam coeficientes que geram uma matriz tridiagonal, a qual é resolvida por eliminação de Gauss.

A espessura do filme foi dividida em 200 intervalos iguais, e o comprimento do evaporador foi dividido em 100 intervalos iguais, de forma que não houve desvios consideráveis na composição da fase líquida (variável mais sensível).

III. 4.1 ALGORÍTMO

O sistema de equações representante da modelagem do destilador molecular de filme descendente pode ser resolvido da seguinte forma simplificada:

1- Resolução da equação (III.6)
2- Resolução da equação (III.5)
3- Resolução da equação (III.1)
4- Resolução do sistema de equações formado pelas equações (III.21), (III.23) ou (III.24), (III.26), e (III.27)
5- Resolução do sistema de equações formado pelas equações (III.29), (III.31), (III.33) e (III.34)

6- Incrementar o valor de r em Δr

7- Retornar ao passo 3 até $r = R + S$

8- Incrementar o valor de z em Δz

9- Retornar ao passo 1 até $z = L$

10- Fim.

O diagrama de blocos para a resolução do sistema de equações da modelagem matemática do destilador de filme descendente está apresentado na figura III.3, a seguir:

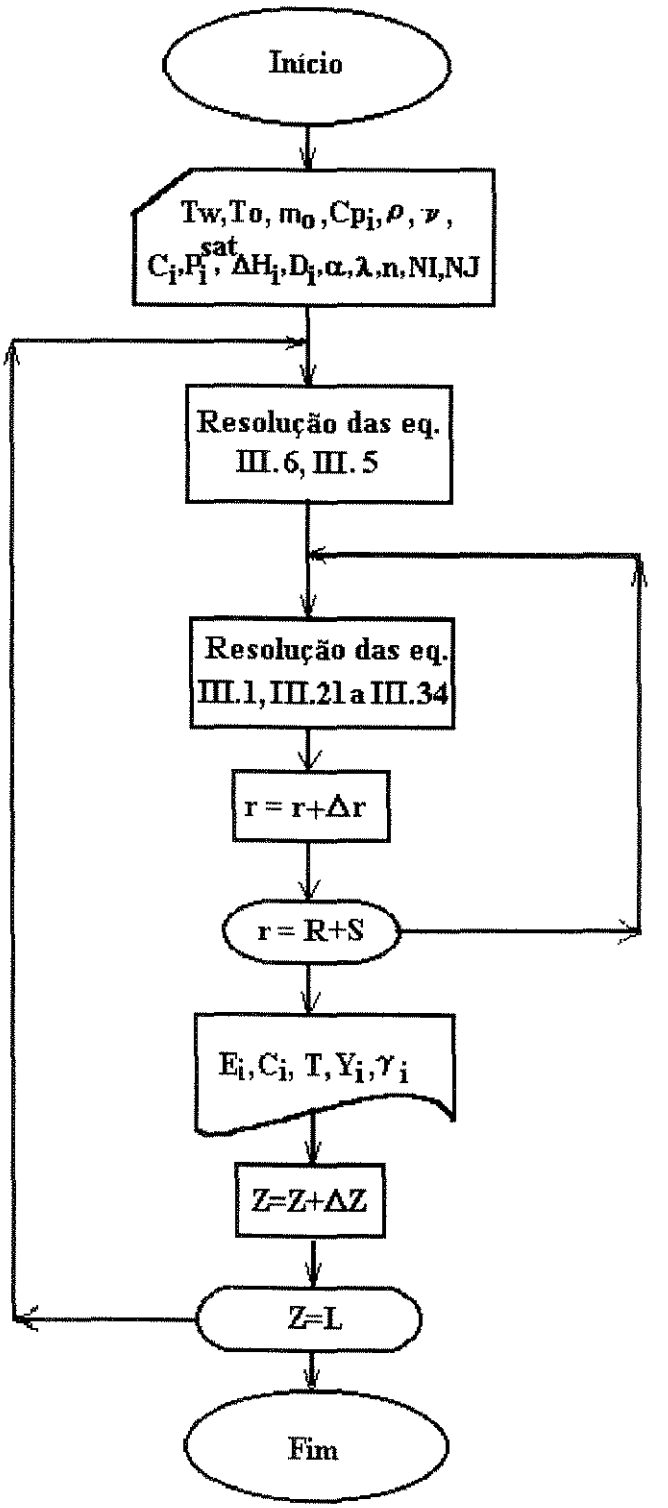


Figura III.3. Diagrama de blocos para a resolução do sistema de equações geradas na modelagem matemática do destilador de filme descendente.

III.5. CÁLCULOS E ESTIMATIVAS DE PROPRIEDADES FÍSICAS, TERMODINÂMICAS E DE TRANSPORTE

III.5.1. LIVRE PERCURSO MÉDIO

O conceito de livre percurso médio da mistura destilante é utilizado na equação da taxa de evaporação e tem importância para o cálculo da taxa de destilação e da composição do destilado. É fortemente influenciado pela temperatura da fase vapor (temperatura da superfície de evaporação) e pela pressão do sistema, e depende, fundamentalmente, do tipo de estrutura dos compostos envolvidos.

O livre percurso médio é definido como a distância, ou mais precisamente, a média das distâncias percorridas por uma molécula entre duas colisões sucessivas com moléculas do mesmo tipo ou com moléculas de outro componente. Normalmente, na destilação molecular, o valor do livre percurso médio é da ordem de 2 a 5 cm para pressões de processo de 10^{-3} mmHg, ou seja, valores próximos a medida da distância entre o evaporador e o condensador (exigência para que a destilação ocorra eficientemente) (Holló et al., 1971).

A equação de Clausius (Perry e Chilton, 1980) fornece o valor do livre percurso médio, L, do componente em condições ideais, isto é, percurso sem colisões com gases residuais:

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 N} \qquad \text{(III.35)}$$

para:

$N = 9{,}66.10^{18}\,\frac{P}{T}$ (expressão desenvolvida da equação de estado para gás ideal)

$\sigma = 8{,}09.10^{-9} V_c^{\frac{1}{3}}$ (Reid et al., 1987)

onde: L = livre percurso médio, em cm

N = número de moléculas por unidade de volume, em moléculas/cm^3

P = pressão, em mmHg

T = temperatura, em K

Vc = volume crítico, em cm^3/mol

σ = diâmetro da molécula, em cm

Na prática, vapores de moléculas grandes (destilantes) colidem com moléculas relativamente pequenas do gás residual, e, portanto, o livre percurso médio definido pela equação (III.35) deve ser corrigido. Sendo assim, para moléculas grandes, com diâmetro σ_2 , destilando em um gás permanente, (ou residual, normalmente o ar), com diâmetro σ_1, o livre percurso médio das moléculas destilantes, L_{σ_2}, pode ser calculado pela expressão de Loeb (Perry e Chilton, 1980):

$$L_{\sigma_2} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi N_2 \sigma_2^2 + \pi N_1 \sigma_1^2 \sqrt{\frac{C_1^2 + C_2^2}{C_2}}} \qquad \text{(III.36)}$$

onde: C = velocidade média do gás, em cm/seg

L_{σ_2} = livre percurso médio da molécula destilante na presença de gases residuais, em cm

N = número de moléculas por unidade de volume, em moléculas/cm^3

σ = diâmetro da molécula, em cm

1 = refere-se ao gás residual

2 = refere-se às moléculas destilando

III.5.2. DENSIDADE DE LÍQUIDO

A densidade mássica da mistura destilante é utilizada na equação de balanço de massa e tem importância para o cálculo dos perfis de velocidade e espessura da camada líquida do filme destilante.

Existem várias correlações para estimativas da densidade de líquidos puros: a equação de Goyal (Perry e Chilton, 1980) apresenta bons resultados para $T_r < 0,8$; condição normalmente encontrada na destilação molecular, com erro máximo de 5%:

$$\rho = \frac{P_c M}{T_c}\left(\frac{0,0662}{Z_c^{0,773}} - 0,091 T_r\right) \qquad \text{(III.37)}$$

A equação modificada de Rackett (Reid et al., 1987) fornece bons resultados para estimativas de densidade de líquidos puros em seu ponto de ebulição, com erro máximo de 5%:

$$\rho_{eb} = \frac{MP_c}{RT_c\left(Z_{RA}^{\left[1+(1-T_r)^{2/7}\right]}\right)} \qquad \text{(III.38)}$$

onde:

$$Z_{RA} = 0,29056 - 0,08775\omega$$

É possível relacionar a densidade de um composto puro a qualquer temperatura através da equação de Mathias, com erro máximo de 2% (Perry e Chilton, 1980):

$$\rho = \rho_{eb}\left(\frac{2T_c - T}{2T_c - T_{eb}}\right) \qquad \text{(III.39)}$$

A densidade da mistura pode ser calculada através da seguinte expressão com erro máximo de 5% (Reid et al., 1987):

$$\rho_m = \sum(x_i \rho_i) \qquad \text{(III.40)}$$

onde: M = peso molecular, em g/gmol

P_c = pressão crítica, em bar

R = constante universal do gás, em bar.cm^3 /mol.K

T_c = temperatura crítica, em K

T_{eb} = temperatura do líquido em seu ponto de ebulição, em K

T_r = temperatura reduzida

x_i = fração mássica do componente i

ρ = densidade do líquido, em g/ml

ρ_{eb} = densidade do líquido em seu ponto de ebulição, em g/ml

ρ_i = densidade do componente i, em g/ml

ρ_m = densidade da mistura líquida, em g/ml

ω = fator acêntrico

III.5.3. CAPACIDADE CALORÍFICA

A capacidade calorífica da mistura destilante é utilizada na equação de balanço de energia e tem importância para o cálculo do perfil de temperatura na camada líquida do filme destilante. Esta variável informa a quantidade de calor armazenada no filme líquido. É sensível às variações de temperatura e depende fundamentalmente do tipo da estrutura das moléculas dos compostos envolvidos.

As capacidades caloríficas de líquidos orgânicos puros, a 20 °C, podem ser avaliadas através do método de contribuição aditiva de grupos de Chueh-Swanson,

o qual apresenta erro médio de 3% e máximo de 5% (Reid et. al, 1987). As contribuições dos grupos estão apresentadas na tabela III.1 e o valor final da capacidade calorífica do componente é a soma direta de todas as contribuições de grupos, dada pela equação (III.41).

$$Cp = \sum \Delta_{Cp} \quad \text{(III.41)}$$

onde Δ_{Cp} é dado na tabela III.1

Tabela III.1. Contribuições de grupos para capacidade calorífica de líquidos a 20°C pelo método de Chueh-Swanson, em J/mol K (Reid et al.,1987).

Grupo	Δ_{Cp}
-CH3	36,8
-CH2-	30,4
>CH-	21,0
>C<	7,36
=CH2	21,8
=CH-	21,3
=C<	15,9
≡CH	24,7
≡C-	24,7
>CH- (*)	18,0
=C< ou >C< (*)	12,0
>CH- (*)	22,0
-CH2- (*)	26,0
H-N-H	58,6
H-N<	43,9
-N<	31,0
=N- (*)	19,0
-C≡N	58,2
-O-	35,0
>C=O	53,0
-CH=O	53,0
O=C-OH	79,9
O=C-O-	60,7
-CH2OH	73,2
>CHOH	76,1

>COOH	111,3
-OH	44,8
-ONO2	119,2
-Cl (#)	36,0
-Cl (&)	25,0
-Br	38,0
-F	17,0
-I	36,0
-SH	44,8
-S-	33,0

(*) - grupo compondo anel
(#) - Primeiro ou segundo halogênio em um átomo de carbono
(&) - Terceiro ou quarto halogênio em um átomo de carbono

Para temperaturas diferentes de 20 °C deve ser utilizada a equação de Watson (Perry e Chilton, 1980):

$$\frac{Cp_2}{Cp_1} = \left(\frac{W_1}{W_2}\right)^{2,8}$$

onde:

$$W = 0,1745 - 0,0838Tr$$

Para o cálculo da capacidade calorífica de uma mistura líquida pode-se usar a seguinte expressão (Perry e Chilton, 1980):

$$Cpm = \sum(x_i Cpi) \qquad \text{(III.42)}$$

onde: Cp = capacidade calorífica, em J/mol K

Cpi = capacidade calorífica do componente i, em J/mol K

Cpm = capacidade calorífica da mistura, em J/mol K

T_r = temperatura reduzida

W = fator de expansão da fase líquida

x_i = fração mássica do componente i

1 = temperatura 1 (normalmente a de referência, 20 °C)

2 = temperatura 2 (a de operação)

III.5.4. ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO

A entalpia de vaporização é utilizada na equação de balanço de energia e tem importância para o cálculo do perfil de temperatura na camada líquida do filme destilante. Esta variável informa a quantidade de calor removida pela evaporação. É sensível às variações de temperatura e depende, fundamentalmente, do tipo da estrutura das moléculas dos compostos envolvidos.

A equação de Chen (Reid et al., 1987) fornece para a estimativa da entalpia de vaporização de um líquido puro à temperatura normal de ebulição, com erro médio da ordem de 2%, a seguinte expressão:

$$\Delta H_b^{vap} = \frac{RT_cT_{b_r}\left(3{,}978T_{b_r} - 3{,}958 + 1{,}555\ln P_c\right)}{1{,}07 - T_{b_r}} \qquad \text{(III.43)}$$

Para entalpia de vaporização em temperaturas diferentes à da normal de ebulição, pode-se utilizar a equação de Watson (Perry e Chilton, 1980), com erros da ordem de 2%:

$$\Delta H^{vap} = \Delta H_b^{vap}\left(\frac{T_c - T}{T_c - T_b}\right)^{0{,}38} \qquad \text{(III.44)}$$

onde: P_c = pressão crítica, em bar

T_b = temperatura normal de ebulição, em K

$T_{b_r} = T_b / T_c$ = temperatura normal de ebulição reduzida

T_c = temperatura crítica, em K

ΔH^{vap} = entalpia de vaporização, em J/mol

ΔH_b^{vap} = entalpia de vaporização à temperatura normal de ebulição, J/mol

III.5.5. PRESSÃO DE VAPORIZAÇÃO

A pressão de vapor é utilizada na equação da taxa de evaporação, E_i , e tem importância para o cálculo do total de destilação e da composição do destilado. É fortemente influenciada pela temperatura da superfície de evaporação (fase líquida).

A estimativa da pressão de vapor para compostos puros a baixas pressões pode ser feita através da correlação analítica de Riedel (Perry e Chilton, 1980) a qual apresenta erro máximo de 5% em seus resultados:

$$\log\left(\frac{P_c}{P^{vap}}\right) = 0{,}118B' - 7\log T_r + \left(\alpha_c - 7\right)\left(0{,}0364B' - \log T_r\right) \qquad \text{(III.45)}$$

para:

$$B' = \frac{36}{T_r} - 35 - \left(T_r\right)^6 + 42\ln T_r$$

$$\alpha_c = 0{,}9076\left(1 + \frac{T_{b_r}\ln(1.01P_c)}{1 - T_{b_r}}\right)$$

Quando se conhecem dois pontos de pressão de vapor próximos ao de trabalho, pode-se utilizar a equação de Antoine (Reid et al., 1987) para o cálculo de pressões de vapor dada pela expressão:

$$\log P^{vap} = A - \frac{B}{T + C} \qquad \text{(III.46)}$$

onde: A = constante característica da substância, a ser ajustada

B = constante característica da substância, a ser ajustada

B' = constante da equação de Riedel

C = constante característica da substância, a ser ajustada

P = pressão, bar

P_c = pressão crítica, em bar

P^{vap} = pressão de vapor, em bar

T = temperatura, em K

T_b = temperatura normal de ebulição, em K

T_{b_r} = temperatura normal de ebulição reduzida

T_c = temperatura crítica, em K

α_c = parâmetro de Riedel

III.5.6. VISCOSIDADE

A viscosidade da mistura destilante é utilizada na equação de balanço de massa e tem importância para o cálculo dos perfis de velocidade e espessura da camada líquida do filme destilante. É fortemente sensível às variações de temperatura.

A viscosidade de um líquido puro pode ser determinada em função da temperatura, desde que se tenha dois valores de viscosidade para duas temperaturas distintas. A equação de Guzman-Andrade (Perry e Chilton, 1980), a seguir, apresenta erros máximos de 2%:

$$\mu = A\exp\left(\frac{B}{T}\right) \qquad \text{(III.47)}$$

onde: A e B = constantes a ajustar

Quando não se tem nenhum valor de viscosidade, o seu valor pode ser estimado a partir da expressão de Przezdziecki e Sridhar (Reid et al., 1987) a qual é uma modificação da equação de Hildebrand, que apresenta erros da ordem de 40%:

$$\mu = \frac{V_o}{E(V - V_o)} \qquad \text{(III.48)}$$

para:

$$E = -1{,}12 + \frac{V_c}{12{,}94 + 0{,}10M - 0{,}23P_c + 0{,}0424T_f - 11{,}58(T_f / T_c)}$$

$$V_o = 0{,}0085\omega T_c - 2{,}02 + \frac{V_f}{0{,}342(T_f / T_c) + 0{,}894}$$

ainda, para o cálculo de V ou V_f, conhecendo-se o volume do líquido para uma determinada temperatura (T^R) pode-se usar:

$$V(T) = \frac{f(T)}{f(T^R)} V^R$$

para:

$$f(T) = H_1(1 - \omega H_2)$$

e

$$H_1 = 0{,}33593 - 0{,}33953T_r + 1{,}51941T_r^2 - 2{,}02512T_r^3 + 1{,}11422T_r^4$$

$$H_2 = 0{,}29607 - 0{,}09045T_r - 0{,}04842T_r^2$$

A viscosidade de uma mistura líquida pode ser calculada através da seguinte expressão, com erro médio de 4% (Perry e Chilton, 1980):

$$\mu_m{}^{1/3} = \sum(x_i \, \mu_i{}^{1/3}) \qquad \text{(III.49)}$$

onde: M = peso molecular, em g/gmol

P_c = pressão crítica, em bar

T_c = temperatura crítica, em K

T_f = temperatura de congelamento, em K

T_r = temperatura reduzida

T^R = temperatura de referência, em K

V = volume molar do líquido à temperatura T, em cm^3/mol

V_c = volume crítico, em cm^3/mol

V_f = volume no ponto de congelamento, em cm^3/mol

x_i = fração mássica do componente i

μ = viscosidade, em cP

μ_i = viscosidade do componente i, em cP

μ_m = viscosidade da mistura, em cP

ω = fator acêntrico

III.5.7. CONDUTIVIDADE TÉRMICA

A condutividade térmica da mistura destilante é utilizada na equação de balanço de energia e tem importância para o cálculo do perfil de temperatura na camada líquida do filme destilante. Esta variável informa com qual taxa o calor é transferido pelo filme líquido até a superfície de evaporação. É ligeiramente sensível às variações de temperatura e depende fundamentalmente do tipo da estrutura das moléculas dos compostos envolvidos.

A condutividade térmica de um líquido puro pode ser estimada pela expressão de Sato (Reid et al., 1987) com erro médio de 20%, conforme descrito a seguir:

$$\lambda = \frac{(1{,}11 / M^{1/2})[3 + 20(1 - T_r)^{2/3}}{3 + 20(1 - T_{b_r})^{2/3}} \qquad \text{(III.50)}$$

A condutividade térmica em uma mistura líquida pode ser calculada através da seguinte expressão (Perry e Chilton, 1980), com erros da ordem de 4%:

$$\lambda_m = \sum(x_i \lambda_i) \qquad \text{(III.51)}$$

onde: M = peso molecular, em g/gmol

T_{br}= temperatura no ponto de bolha reduzida

T_r = temperatura reduzida

x_i = fração mássica do componente i

λ = condutividade térmica, em W/m K

λ_i = condutividade térmica do componente i, em W/m K

λ_m = condutividade térmica da mistura líquida, em W/m K

III.5.8. DIFUSIVIDADE MÁSSICA

A difusividade mássica da mistura destilante é utilizada na equação de balanço de massa e tem importância para o cálculo do perfil de concentração na camada líquida do filme destilante. Esta variável informa com qual taxa os componentes são transferidos pelo filme líquido até a superfície de evaporação. É ligeiramente sensível às variações de temperatura e depende fundamentalmente do tipo da estrutura das moléculas dos compostos envolvidos.

Uma expressão largamente utilizada para cálculo de difusividade de um composto A a baixa concentração num solvente B é a equação de Wilke-Chang (Reid et al., 1987), a qual apresenta erro médio de 10%:

$$D_{AB}^{o} = \frac{7{,}4.10^{-8}\left(M_B\right)^{0,5} T}{\mu_B V_{b\,A}^{0,6}} \qquad \text{(III.52)}$$

onde: D_{AB}^{o} = coeficiente de difusão do soluto A no solvente B, em cm^2 /seg

M_B = peso molecular do solvente B, em g/mol

T = temperatura, em K

μ_B = viscosidade do solvente B, em cP

V_{bA} = volume molar do solvente A na temperatura normal de ebulição, cm^3 /mol

A estimativa da difusão de um componente à concentração elevada em uma mistura ideal multicomponente pode ser feita através da equação de Perkins-Geankoplis (Reid et al., 1987) com erro médio de 10%:

$$D^{o}_{Am}\,\mu_m^{0,8} = \sum_{j-1\neq A}^{n} x_j D^{o}_{Aj}\,\mu_j^{0,8} \qquad \text{(III.53)}$$

onde: D^{o}_{Am}= coeficiente de difusão de A na mistura, em cm ^{2}/s

D^{o}_{Aj}= coeficiente binário de difusão do soluto A (diluído) no solvente j, em cm ^{2}/s

x_j = fração molar de j

μ_m = viscosidade da mistura, em cP

μ_j = viscosidade do componente puro, em cP

III.5.9. FATOR ACÊNTRICO

Esta propriedade não é utilizada diretamente na simulação da destilação molecular, porém, é utilizada para o cálculo de outras propriedades de uso imediato na simulação.

O fator acêntrico de uma molécula pode ser calculada a partir da equação da pressão de vapor de Lee-Kesler (Reid, et al., 1987):

$$\omega = \frac{\alpha}{\beta} \qquad \text{(III.54)}$$

para:

$$\alpha = -\ln P_c - 5{,}97214 + 6{,}09648 T_{b_r}^{-1} + 1{,}28862 \ln T_{b_r} - 0{,}169347 T_{b_r}^{6}$$

$$\beta = 15{,}2518 - 15{,}6875 T_{b_r}^{-1} - 13{,}4721 \ln T_{b_r} + 0{,}43577 T_{b_r}^{6}$$

onde: P_c = pressão crítica, em bar

T_{b_r} = temperatura normal de ebulição reduzida

III.5.10. VOLUME MOLAR DO LÍQUIDO NO PONTO DE BOLHA

Esta propriedade não é utilizada diretamente na simulação da destilação molecular, porém, é utilizada para o cálculo de outras propriedades de uso imediato na simulação.

A estimativa do volume molar de um líquido puro no seu ponto de bolha pode ser calculada através da equação modificada de Rackett (Reid et al., 1987):

$$V_b = \frac{RT_c}{P_c}\left(Z_{RA}\left[1+(1-T_r)^{2/7}\right]\right) \qquad \text{(III.55)}$$

sendo:

$Z_{RA} = 0{,}29056 - 0{,}08775\omega$

onde: M = peso molecular, em g/gmol

P_c = pressão crítica, em bar

R = constante universal do gás, em bar cm^3 /mol K

T_c = temperatura crítica, em K

T_r = temperatura reduzida

V_b =volume molar do líquido em seu ponto de bolha, em cm^3/mol

III.5.11. PROPRIEDADES CRÍTICAS, TEMPERATURA NORMAL NO PONTO DE BOLHA E TEMPERATURA DE CONGELAMENTO

Estas propriedades são utilizadas para o cálculo de outras propriedades as quais podem ser utilizadas diretamente na simulação da destilação molecular.

As estimativas das propriedades críticas, temperatura normal no ponto de bolha e temperatura de congelamento estão baseadas no método de Joback (Reid et al., 1987) onde se utiliza a técnica de contribuição de grupos, como descrita a seguir. Também, Constantinou e Gani (1994) desenvolveram um trabalho para o cálculo de propriedades críticas através da técnica de contribuição de grupos.

- **Temperatura normal no ponto de bolha**

A equação para a determinação da temperatura no ponto de bolha está apresentada a seguir:

$$T_b = 198 + \sum \Delta_{T_b} \qquad \text{(III.56)}$$

onde: T_b = temperatura normal no ponto de bolha, em K

Δ_{T_b} = contribuição de grupo conforme tabela III.2

Esta equação foi testada com mais de 430 compostos orgânicos e apresentou erro médio absoluto de 3,6 %.

- **Temperatura de congelamento**

A equação para determinar a temperatura de congelamento está descrita a seguir:

$$T_f = 122 + \sum \Delta_{Tf} \qquad \text{(III.57)}$$

onde: T_f = temperatura de congelamento, em K

Δ_{tf} = contribuição de grupo conforme tabela III.2

Esta equação foi testada com 388 compostos e apresentou erro médio absoluto de 11%.

- **Temperatura crítica**

A equação para determinar a temperatura crítica está apresentada a seguir:

$$T_c = T_b\left[0{,}584 + 0{,}965\sum \Delta_{T_c} - \left(\sum \Delta_{T_c}\right)^2\right]^{-1} \qquad \text{(III.58)}$$

Onde: T_c = temperatura crítica, em K

T_b = temperatura normal no ponto de bolha, em K

Δ_{T_c} = contribuição de grupo conforme tabela III.2

Esta equação foi testada com mais de 400 compostos orgânicos e apresentou erro médio absoluto de 0,8 %.

- **Pressão crítica**

A equação para determinar a pressão crítica está apresentada a seguir:

$$P_c = \left(0{,}113 + 0{,}0032 n_A - \sum \Delta_{P_c}\right)^{-2} \qquad \text{(III.59)}$$

Onde: P_c = pressão crítica, em bar

n_A = número de átomos na molécula

Δ_{P_c} = contribuição de grupo conforme tabela III.2

Esta equação foi testada com mais de 390 compostos orgânicos e apresentou erro médio absoluto de 5,2 %.

- **Volume crítico**

A equação para determinar o volume crítico está apresentada a seguir:

$$V_c = 17{,}5 + \sum \Delta_{V_c} \qquad \text{(III.60)}$$

Onde: V_c = volume crítico, em cm^3/mol

Δ_{V_c} = contribuição de grupo conforme tabela III.2

Esta equação foi testada com mais de 300 compostos orgânicos e apresentou erro médio absoluto de 2,3 %.

Tabela III.2. Contribuições de grupos para propriedades críticas e temperaturas normal no ponto de bolha e de congelamento através do método de *Joback* (Reid et al., 1987)

GRUPOS	***ΔTc***	***ΔPc***	***ΔVc***	***ΔTb***	***ΔTf***
grupos sem anel					
-CH3	0,0141	-0,0012	65	23,58	-5,10
>CH2	0,0189	0	56	22,88	11,27
>CH-	0,0164	0,0020	41	21,71	12,64
>C<	0,0067	0,0043	27	18,25	46,43
=CH2	0,0113	-0,0028	56	18,18	-4,32
=CH-	0,0129	-0,0006	46	24,98	8,73
=C<	0,0117	0,0011	38	24,14	11,14
=C=	0,0026	0,0028	36	26,15	17,78
≡CH	0,0027	-0,0008	46	9,20	-11,18

≡C-	0,0020	0,0016	37	27,38	64,32
grupos com anel					
-CH2-	0,0100	0,0025	48	27,15	7,75
>CH-	0,0122	0,0004	38	21,78	19,88
>C<	0,0042	0,0061	27	21,32	60,15
=CH-	0,0082	0,0011	41	26,73	8,13
=C<	0,0143	0,0008	32	31,01	37,02
grupos com halogênios					
-F	0,0111	-0,0057	27	-0,03	-15,78
-Cl	0,0105	-0,0049	58	38,13	13,55
-Br	0,0133	-0,0057	71	66,86	43,43
-I	0,0068	-0,0034	97	93,84	41,69
grupos com oxigênio					
-OH (alcool)	0,0741	0,0112	28	92,88	44,45
-OH (fenol)	0,0240	0,0184	-25	76,34	82,83
-O- (exceto em anel)	0,0168	0,0015	18	22,12	22,23
-O- (em anel)	0,0098	0,0048	13	31,22	23,05
>C=O (exceto em anel)	0,0380	0,0031	62	76,75	61,20
>C=O (anel)	0,0284	0,0028	55	94,97	75,97
O=CH- (aldeído)	0,0379	0,0030	82	72,24	36,90
-COOH (ácido)	0,0791	0,0077	89	169,09	155,50
-COO- (ester)	0,0481	0,0005	82	81,10	53,60
=O (exceto acima)	0,0143	0,0101	36	10,50	2,08
grupos com nitrogênio					
-NH2	0,0243	0,0109	38	73,23	66,89
>NH (exceto em anel)	0,0295	0,0077	35	50,17	52,66
>NH (anel)	0,0130	0,0114	29	52,82	101,51
>N- (exceto em anel)	0,0169	0,0074	9	11,74	18,84

-N= (exceto em anel)	0,0255	-0,0099	---	74,60	---
-N= (anel)	0,0085	0,0076	34	57,55	68,40
-CN	0,0496	-0,0101	91	125,66	59,89
-NO2	0,0437	0,0064	91	152,54	127,24
grupos com enxofre					
-SH	0,0031	0,0084	63	63,56	20,09
-S- (exceto em anel)	0,0119	0,0049	54	68,78	34,40
-S- (anel)	0,0019	0,0051	38	52,10	79,93

- **Fator de compressibilidade no ponto crítico**

O fator de compresssibilidade no ponto crítico pode ser calculado através da expressão:

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{R T_c} \qquad \text{(III.61)}$$

onde: P_c = pressão crítica, em bar

V_c = volume crítico, em cm^3/mol

T_c = temperatura crítica, em K

R = constante do gás

III.6. RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DO DESTILADOR MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE

A seguir, resultados da resolução numérica da modelagem para os perfis de concentração e temperatura no filme líquido, a taxa de evaporação, a composição e o total do destilado, e o fator de separação da mistura binária dibutilftalato e dibutilsebacato estão apresentados detalhadamente. Essas substâncias são freqüentemente usadas como uma mistura de teste para destilação molecular.

III.6.1. CARACTERIZAÇÃO DO EQUIPAMENTO, CONDIÇÕES INICIAIS DO PROCESSO E PROPRIEDADES FÍSICAS, TERMODINÂMICAS E DE TRANSPORTE DO SISTEMA

O comprimento do evaporador do destilador de filme descendente foi assumido ser L=1 m, o raio do evaporador R=0,1 m, e a distância entre as superfícies de evaporação e a de condensação h=0,02 m. A pressão utilizada na simulação foi de 0,001 mmHg. A temperatura inicial do líquido a ser destilado foi assumido ser de To=393 K e foi considerado um evaporador adiabático.

As estruturas moleculares dos compostos dibutilftalato e dibutilsebacato estão mostradas na figura III.4 e as suas propriedades estão apresentadas na tabela III.3.

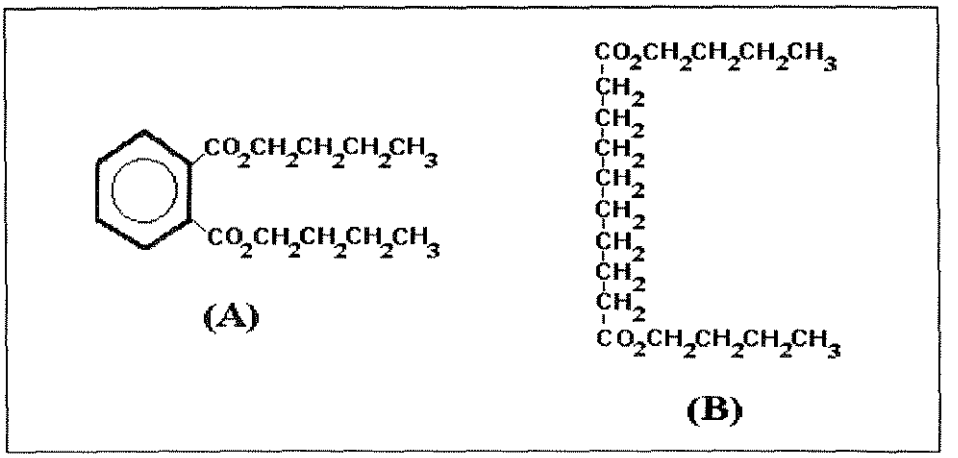


Figura III.4. Estruturas moleculares dos compostos dibutilftalato (A) e dibutilsebacato (B).

Tabela III.3. Propriedades do sistema dibutilftalato-dibutilsebacato.

Propriedade	Símbolo	Unidade	Dibutilftalato	Dibutilsebacato	ref
peso molecular	M	$g/gmol$	278	314	a
densidade	ρ	kg/m^3	1.10^3 (#)	1.10^3 (#)	a
viscosidade	μ	Pa/s	$7{,}8.10^{-4}$ (#)	$9{,}8.10^{-4}$ (#)	d
calor sensível	Cp	$J/kg\,K$	$1{,}67.10^3$ (#)	$1{,}56.10^3$ (#)	b

calor latente	ΔH^{vap}	J/kg	$3{,}06.10^{5}$ (#)	$2{,}96.10^{5}$ (#)	c
pressão vapor	P^{sat}	Pa	$0{,}13.10^{(13{,}58-4450/T)}$	$0{,}13.10^{(14{,}1-4850/T)}$	c
condutividade térmica	λ	W/mK	0,1 (#)	0,1 (#)	a
difusividade mássica	$D_{i,j}$	m^2/s	1.10^{-8} (#)	1.10^{-8} (#)	a
livre percurso médio	β	m	0,02 (#; a 0,001 mmHg)	0,02 (#; a 0,001 mmHg)	e

(#) na temperatura de alimentação (393 K)

a = Kawala e Stephan, 1989

b = Bhandarkar e Ferron, 1988

c = Perry e Weber, 1949

d = Reid et al., 1987

e = estimado conforme ítem 3.5.1 do capítulo III.

III.6.2. RESULTADOS DA SIMULAÇÃO

- **Curva de separação e pontos experimentais**

A figura III.5 apresenta a curva de separação a 333 K do sistema dibutilftalato-dibutilsebacato.

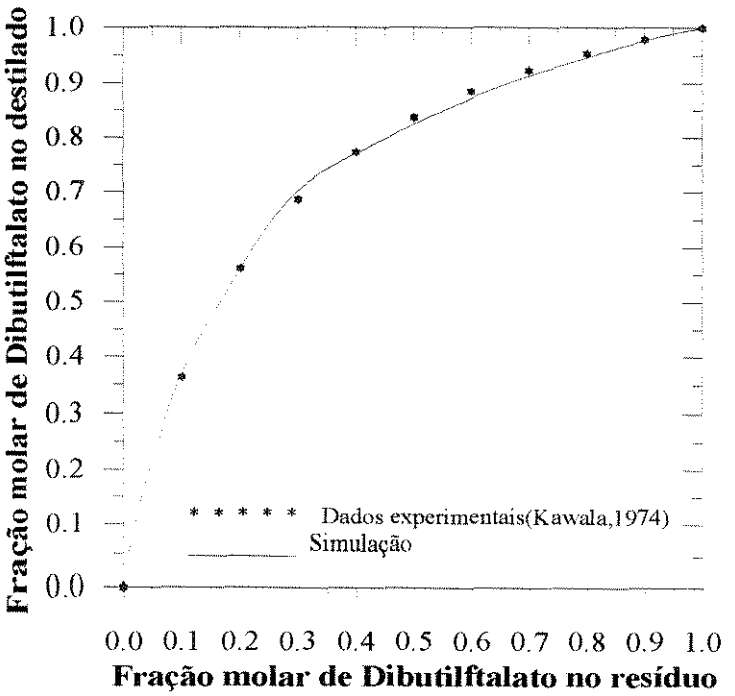


Figura III.5. Curva de separação para o sistema dibutilftalato-dibutilsebacato à temperatura de 333 K.

A figura III.5 mostra o alto grau de concordância da curva obtida via simulação e a curva obtida a partir de dados experimentais. A pressão utilizada foi de aproximadamente 10^{-5} mmHg (333K). Em pressões superiores (10^{-2} mmHg ou mais), esta concordância diminui, demonstrando a não idealidade da lei de Langmuir; nessas pressões, uma correção na equação da taxa deve ser feita de forma a prever a não idealidade do processo de evaporação, como aquela proposta por Kawala e Stephan (1989).

- **Simulação de um caso Base**

Utilizando-se uma taxa de alimentação de 50 kg/h com uma composição de dibutilftalato de 50% molar, obteve-se uma corrente de destilado de 10,44 kg/h com uma composição molar média de dibutilftalato de 77,1%, e uma corrente de resíduo de 39,56 kg/h com uma composição molar média de dibutilftalato de 43,3%.

A seguir, estão apresentados, em forma gráfica, os perfis das principais variáveis de interesse num processo de destilação, tais como: temperatura e composição superficial da fase líquida e composição da fase vapor ao longo da destilação, taxa de evaporação e fator de separação.

A figura III.6 apresenta o perfil de temperatura em função da distância percorrida do destilando no evaporador.

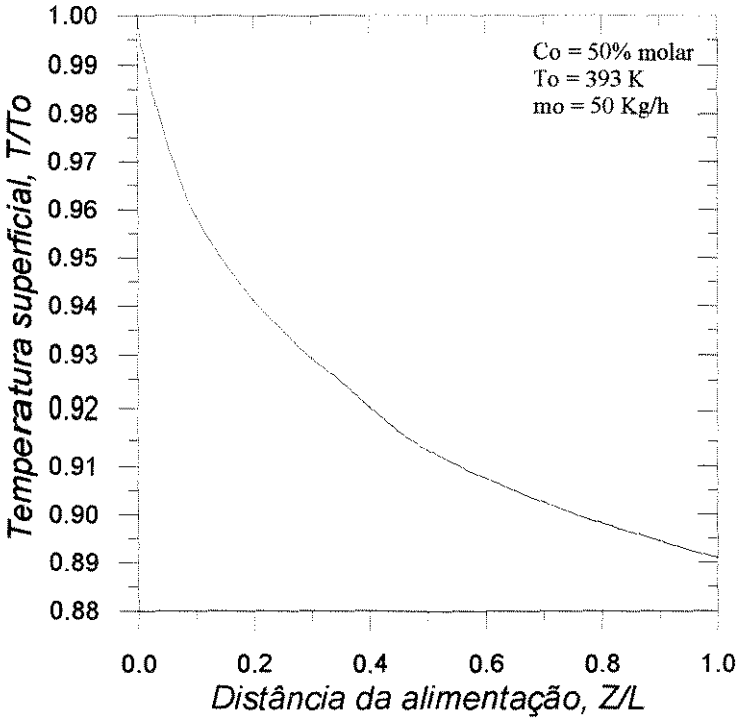


Figura III.6. Perfil de temperatura na superfície de evaporação do filme no decorrer do seu escoamento entre a alimentação e a saída.

Como não há aquecimento durante o processo de destilação, todo o calor necessário para o processo de evaporação é retirado da energia interna do filme, diminuindo, dessa forma, a temperatura do líquido no decorrer do escoamento, conforme pode ser observado no perfil de temperatura apresentado. Devido à alta taxa de evaporação que se desenvolve no processo de destilação molecular, como comentado no capítulo II, a temperatura cai rapidamente, ou seja, 89% do seu valor inicial (393 K a 350 K) em pouco mais de 8 segundos. Mesmo em temperaturas reduzidas houve evaporação de aproximadamente 21% da taxa mássica de alimentação, conforme evidenciado pelos resultados da simulação. Essa é a característica particular do processo de destilação molecular que, resumidamente, se caracteriza por altas taxas de evaporação, temperaturas reduzidas de processo e pequenos tempos de operação, diminuindo, assim, uma possível decomposição do

material devido a efeitos térmicos.

A figura III.7 mostra o perfil da concentração molar superficial (C/C_o) do dibutilftalato (componente mais volátil) no filme líquido.

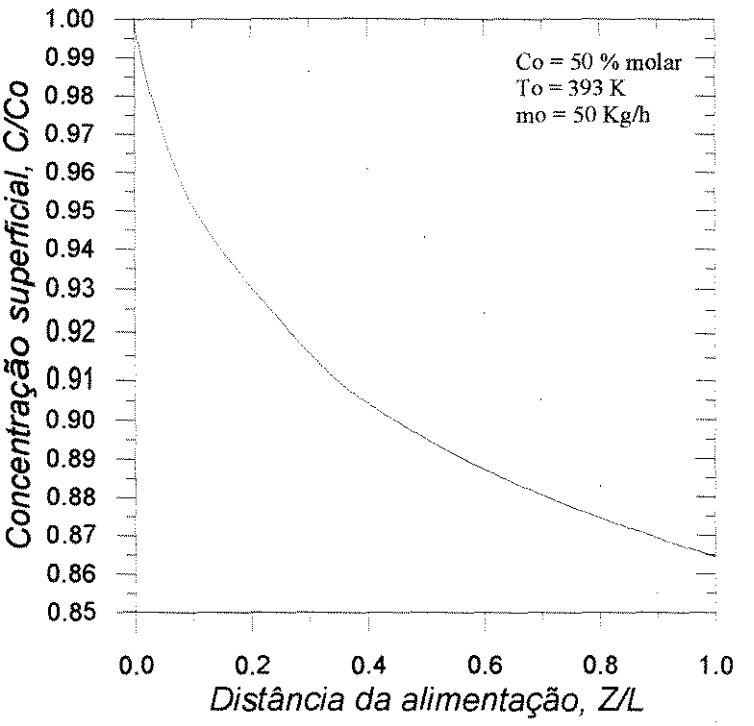


Figura III.7. Perfil de concentração do dibutil-ftalato na superfície de evaporação do filme no decorrer do seu escoamento entre a alimentação e a saída.

A figura mostra que conforme transcorre a destilação, a fase líquida vai ficando pobre no componente mais volátil (depleção) e sua taxa de evaporação é diminuída, fato notado pelo gradiente de concentração.

Nota-se o pequeno poder de separação proporcionado, porém, por um único estágio de destilação. Por este motivo, tornou-se comum o uso de baterias de destiladores moleculares operando-os em série em processos de separação (Perry e Chilton, 1980).

A figura III.8 mostra o perfil da taxa de evaporação do componente mais volátil no transcorrer do escoamento do líquido pelo evaporador.

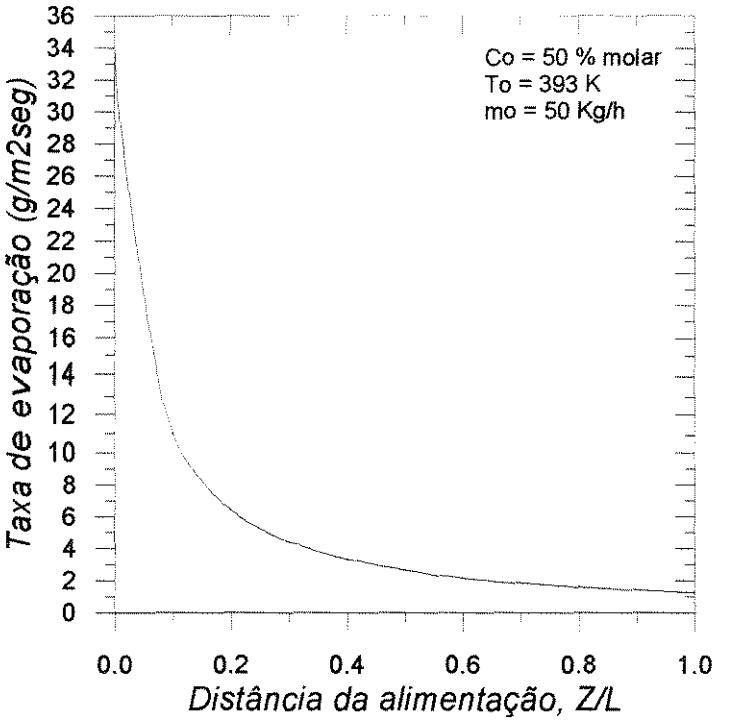


Figura III.8. Perfil da taxa de evaporação do dibutilftalato no filme líquido no decorrer do seu escoamento através do evaporador.

A rápida queda da taxa de evaporação, como mostra a figura, se deve basicamente a dois fatores: o primeiro, já comentado, devido à depleção do composto mais volátil e o segundo, principalmente, devido à redução da temperatura do filme líquido proporcionado pela alta taxa de evaporação. Isto mostra a necessidade de aquecimento do sistema para que se mantenha uma taxa de evaporação razoável. A quantidade de calor adicionada ao sistema deve ser controlada, de forma a não elevar a temperatura a ponto de provocar decomposição do produto.

A figura III.9 mostra a massa total destilada no decorrer do evaporador.

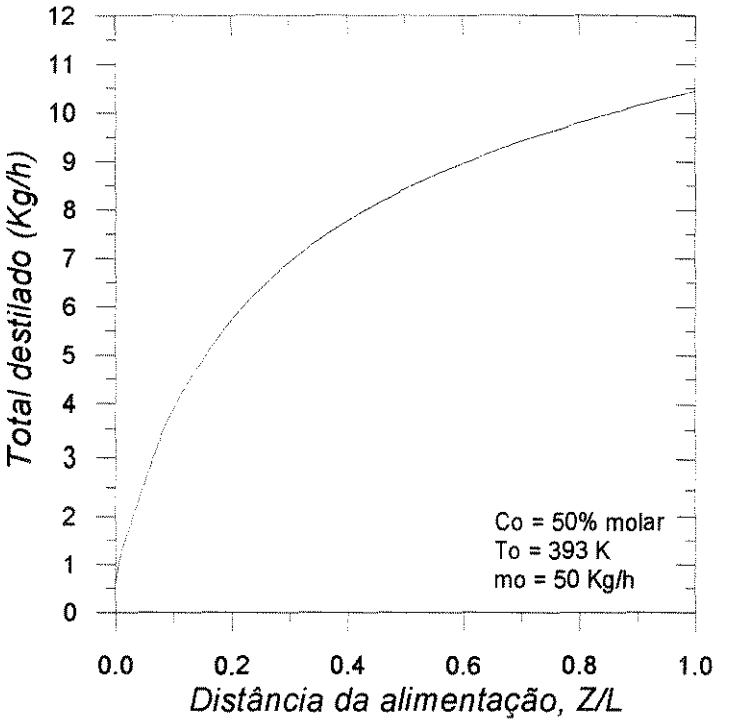


Figura III.9 Perfil do total do destilado no filme líquido no decorrer do seu escoamento através do evaporador.

A tendência de redução do montante do destilado (dibutilftalato e dibutilsebacato), conforme verifica-se na figura III.9, está diretamente relacionado com a diminuição da taxa de evaporação já comentado, a qual só seria revertida se calor fosse adicionado ao sistema.

A figura III.10 mostra o perfil do fator de separação local ao longo do evaporador.

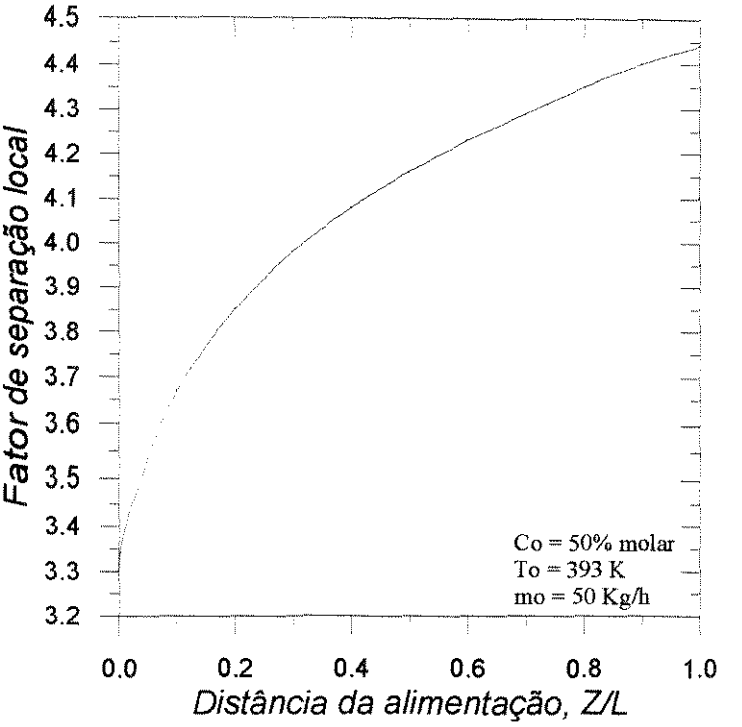


Figura III.10. Perfil do fator de separação local do componente mais volátil ao longo do evaporador.

Através da observação do perfil, verifica-se um considerável aumento do fator de separação no decorrer da destilação do líquido ao longo do evaporador, apesar da menor concentração do componente mais volátil. Esse efeito é causado principalmente pela diminuição da temperatura do destilando, o qual será discutido no capítulo V, onde se demonstra que o fator de separação depende fortemente da temperatura.

A figura III.11 mostra os perfis da composição do destilado e do destilando ao longo do evaporador.

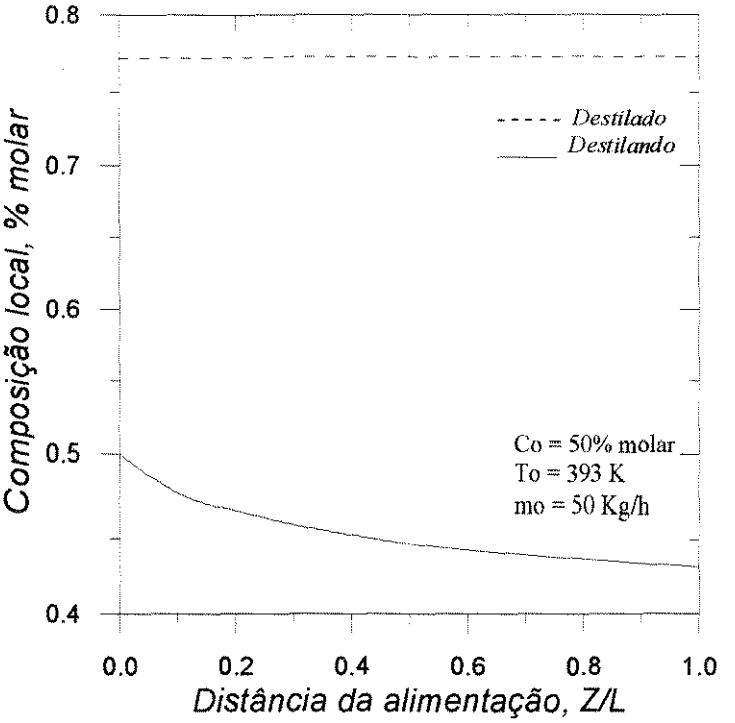


Figura III.11. Perfis das composições locais da fase líquida e vapor no decorrer da destilação.

Apesar da concentração do componente mais volátil na fase líquida diminuir ao longo da destilação, a composição do seu destilado na fase vapor praticamente não se altera. Nesse caso, em particular, pode-se concluir que o aumento do fator de separação compensa a redução da composição na fase líquida e, assim, a composição na fase vapor se mantem constante. Deve ser notado também que em um único estágio de destilação, a composição do componente mais volátil variou consideravelmente: de 50% para 77% molares.

III.6.3. ANÁLISE DA CONSISTÊNCIA DA MODELAGEM MATEMÁTICA

A figura III.12 apresenta os perfis de temperatura superficial para três modelos matemáticos distintos, e na mesma situação, a figura III.13 apresenta os

perfis de concentração superficial.

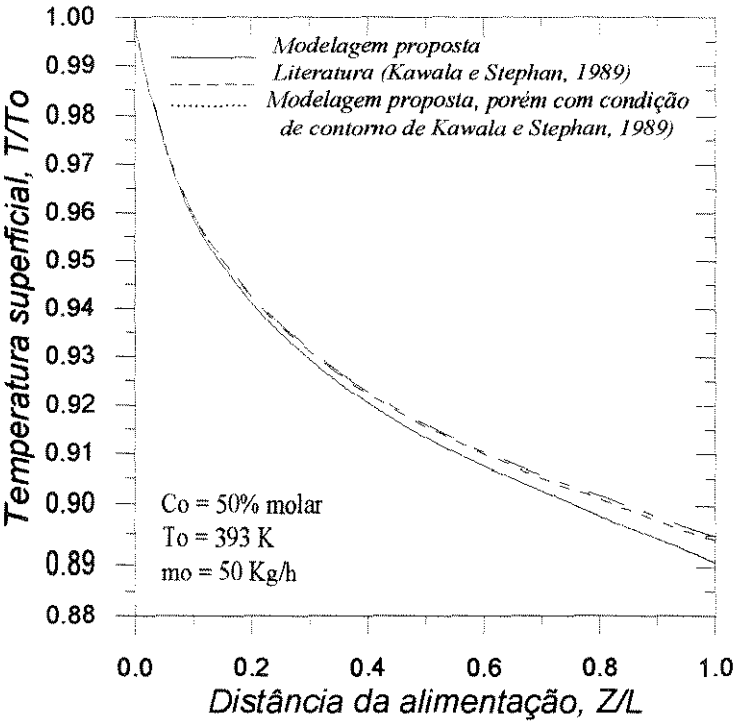


Figura III.12. Perfis de temperatura superficial do filme líquido escoando ao longo do evaporador para três casos distintos de modelagem.

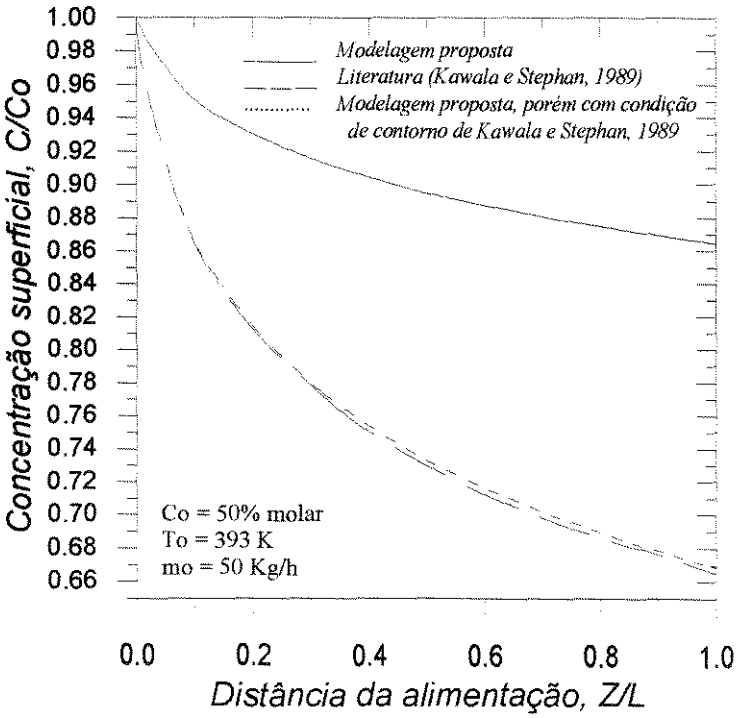


Figura III.13. Perfis da concentração superficial do componente mais volátil do filme líquido escoando ao longo do evaporador para três casos distintos de modelagem.

As figuras III.12 e III.13 mostram que a modelagem desenvolvida neste trabalho, utilizando a condição de contorno de Kawala e Stephan (1989) para a concentração na superfície de evaporação, e a modelagem da literatura proposta por Kawala e Stephan (1989) são praticamente coincidentes em relação ao perfis de temperatura e concentração; pequenos desvios se devem, possivelmente, aos valores divergentes das propriedades físicas utilizadas. Este é um ponto importante a se considerar, uma vez que os autores não explicitaram os modelos usados para os cálculos destas propriedades. Conclui-se, então, que a modelagem desenvolvida representa muito bem o processo de destilação molecular, desde que comparada à modelagem de Kawala e Stephan (1989). Entretanto, quando se verifica a equação de balanço de massa global, nota-se que o balanço não é satisfeito. Foi utilizada, então, uma nova condição de contorno, que produz o perfil mostrado nas figuras como "modelagem proposta". Ela é a correta, pois o balanço de massa global é satisfeito nestas novas condições. O exemplo abaixo ilustra este caso.

No caso do uso da condição de contorno idêntica ao de Kawala, obtém-se:

Alimentação: (condição dada)
50,00 kg/h = 23,48 kg/h de dibutilftalato (46,96% mássico, 50% molar)

Destilado:
10,15 kg/h com 7,15 kg/h de dibutilftalato (70,45% mássico, 72,9% molar)

Resíduo:
39,75 kg/h com 12,27 kg/h de dibutilftalato (30,88% mássico, 33,5% molar)

ou seja:

Na alimentação havia 23,48 kg/h de dibutilftalato e saiu (destilado+resíduo) 19,42 kg/h de dibutilftalato. Isto representa 17,3% a menos do que entrou. Porém, quando se usou a condição de contorno de Bhandarkar e Ferron (1988) para a concentração na superfície de evaporação, o modelo desenvolvido apresentou perfis de temperatura e concentração bastante distintos daquele do caso anteriormente comentado, como se verifica nas figuras III.12 e III.13.

Agora, utilizando-se a condição de contorno proposta por Bhandarkar e Ferron (1988) e fazendo-se o balanço de massa global, obtém-se:

Alimentação: (condição dada)
50,00 kg/h = 23,48 kg/h de dibutilftalato (46,96% mássico, 50% molar)

Destilado:
10,44 kg/h com 7,35 kg/h de dibutilftalato (74,83% mássico, 77,1% molar)

Resíduo:
39,56 kg/h com 15,95 kg/h de dibutilftalato (40,32% mássico, 43,3% molar)

ou seja:

Na alimentação havia 23,48 kg/h de dibutilftalato e saiu (destilado+resíduo) 23,3 kg/h de dibutilftalato. Isto representa uma diferença menor que 1%. Conclui-se, portanto, que o uso da condição de contorno de Bhandarkar e Ferron (1989) satisfaz o balanço de massa global e, portanto, obtém-se excelente performace da modelagem. Essa foi a modelagem considerada neste trabalho.

III.7 CONCLUSÃO

A partir das análises das curvas de separação do sistema dibutilftalato-dibutilsebacato (figura III.5) e do balanço de massa global verifica-se que os resultados da modelagem matemática estão consistentes, desde que utilizada a nova condição de contorno para a concentração. A nova condição de contorno leva em conta a variação de concentração dos outros componentes e não somente do composto analisado, e portanto, essa abordagem é mais coerente. Quando se utiliza a condição de contorno definida por Kawala e Stephan (1989) não se obtém valores consistentes de taxa de evaporação e concentração do destilado, verificado no balanço de massa global o qual não é satisfeito.

O balanço de massa global para a modelagem desenvolvida apresentou erros da ordem de 1%. Esses erros podem estar refletindo as simplificações das condições de escoamento através do evaporador, conforme está descrito neste capítulo.

CAPÍTULO IV

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO DESTILADOR MOLECULAR CENTRÍFUGO

IV.1. INTRODUÇÃO

Este ítem apresenta a descrição do equipamento de destilação molecular centrífugo, o desenvolvimento da modelagem matemática do processo, bem como as variáveis envolvidas. Serão apresentados os cálculos e estimativas de propriedades físicas, a resolução numérica das equações e resultados obtidos com o sistema di-(2-etilhexil) ftalato-di-(2-etilhexil) sebacato.

IV.2. DESTILADORES MOLECULARES CENTRÍFUGOS

IV.2.1. EQUIPAMENTO

Um equipamento típico de destilação molecular é mostrado esquematicamente na figura IV.1. Os fluxos de materiais através do destilador são mostrado esquematicamente na figura IV.2. A cúpula (CU) que envolve o destilador geralmente é em vidro e tem por finalidade básica isolar o processo do meio externo, permitindo o vácuo. Apresenta-se também como um condensador complementar, resfriado a ar.

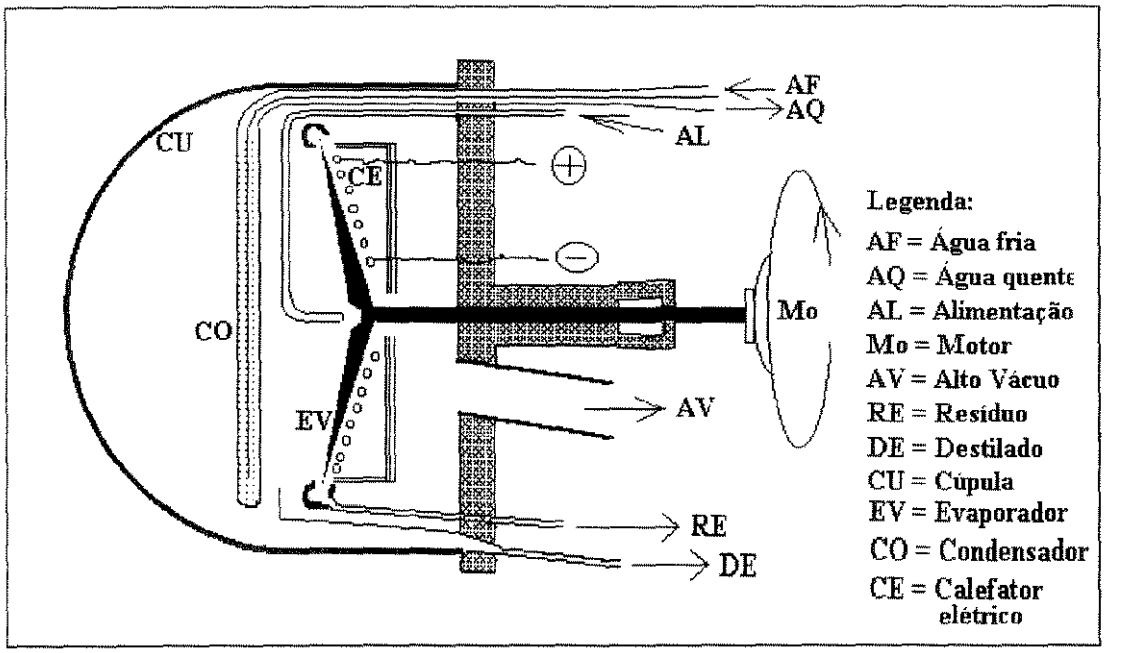


Figura IV.1. Esquema de um destilador molecular centrífugo (Hickman, 1943).

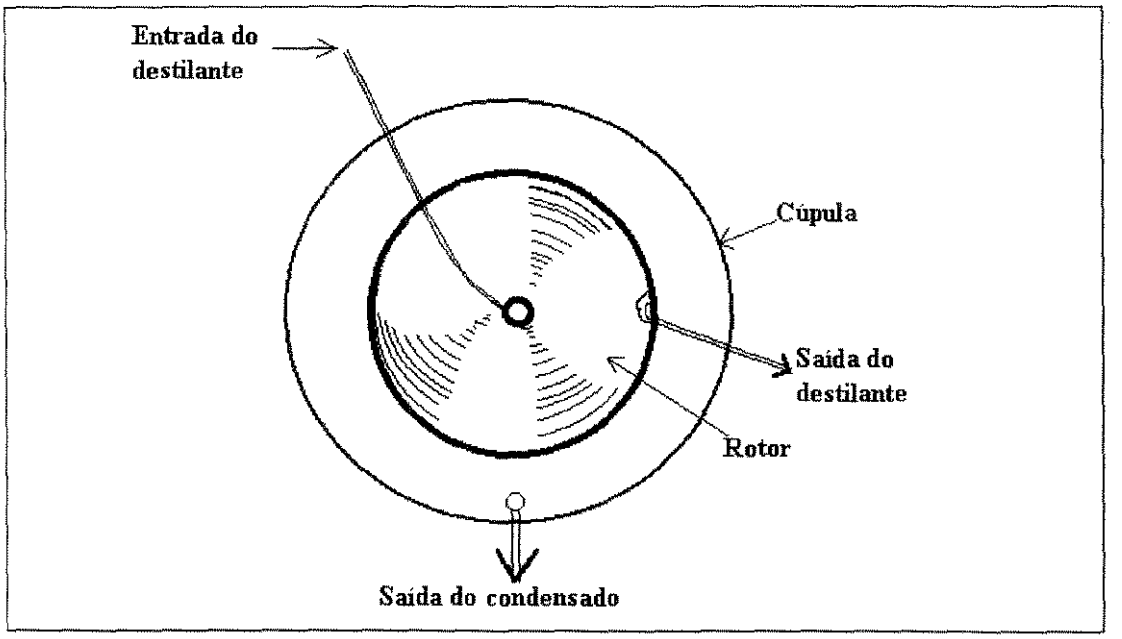


Figura IV.2. Fluxo do destilando num destilador centrífugo (Perry e Chilton,1980).

O condensador (CO) tem a forma de um disco, de diâmetro próximo ao do evaporador, e, normalmente, fica a uma distância média de alguns centímetros do evaporador cônico (EV), pela razão já apresentada no capítulo II. Através de uma

chicana simples, a água (AF) circula pelo condensador (CO). O evaporador (EV) tem o formato de um disco cônico, está fixo na base por meio de rolamentos e sistema de gaxetas, movido por um motor elétrico (MO) conferindo um movimento de rotação. O evaporador é aquecido por radiação de um calefator elétrico (CE), que dispõe de isolantes térmicos laterais e posteriores para melhor conservar o calor.

Uma vez que o destilando é mantido no evaporador pela força centrífuga, a operação é independente da força de gravidade (Bruin, 1969), e o rotor pode ser horizontal ou vertical. Um ângulo conveniente para os destiladores pequenos (evaporadores de 12 a 36 in de diâmetro) é obtido com o evaporador inclinado para cima com um ângulo próximo a 45°, de forma a facilitar o escoamento das correntes efluentes. Os rotores dos destiladores de maior porte giram em eixo verticais (Perry e Chilton, 1980).

IV.2.2. SISTEMAS PERIFÉRICOS

- **Sistema de alimentação**

Depende da quantidade a ser destilada; porém a taxa de alimentação deve ser controlada por meio de uma válvula ou por bomba dosadora.

- **Sistema de coleta das correntes efluentes do destilador**

Os recipientes de coleta podem pertencer ao mesmo sistema (evacuado) do destilador. Nesse caso, as correntes efluentes se encaminham diretamente para esses reservatórios; porém para grandes capacidades, os recipientes estão à pressão normal e torna indispensável o uso de bombas para retirada das correntes efluentes do destilador.

- **Sistema de vácuo**

Normalmente é composto por várias bombas à vácuo trabalhando em série, onde num primeiro estágio bombas de alto vácuo são utilizadas ou sistema de ejetores a vapor. Num segundo estágio usam-se, normalmente, bombas rotativas mecânicas seladas a óleo, e o vácuo final é obtido com bombas de difusão de Langmuir. Com esse sistema, permite-se obter vácuo da ordem de 10^{-4} mmHg. A capacidade do sistema de vácuo, em m^3/seg, depende da taxa de destilação do destilador molecular.

IV.2.3. O PROCESSO DE DESTILAÇÃO

O líquido a ser destilado é aquecido até a temperatura de alimentação, degaseificado em um recipiente colocado antes do destilador e conduzido por um tubo até o centro do rotor, onde apresenta uma cavidade para melhor espalhar o líquido. Pela força centrífuga gerada pela rotação do disco, o líquido destilante é conduzido até as bordas do evaporador formando uma camada líquida muito fina. Nas bordas, o destilando livre dos componentes mais voláteis, provocado pela evaporação durante o escoamento pelo evaporador, é coletado por uma calha concêntrica ao rotor e conduzido para fora do destilador até um recipiente. O condensado (destilado) resultante é conduzido até a parte inferior do destilador onde também é coletado em um recipiente. Quando os recipientes não fizerem parte do sistema evacuado, o resíduo e o destilado são retirados por bombas de sucção.

IV.3. MODELAGEM MATEMÁTICA DO DESTILADOR MOLECULAR CENTRÍFUGO

A modelagem matemática do destilador centrífugo constitui-se de equações de balanço de massa de onde se obtém os perfis de concentração, de equações de

balanço de energia com as quais se conhece os perfis de temperatura, da equação da taxa de evaporação que permite obter informações da quantidade destilada e composição da fase vapor e, finalmente, de equações de velocidades e espessura do filme líquido, as quais dão informações para o cálculo dos balanços de massa e energia.

IV.3.1. PERFIL DE VELOCIDADE

As equações dos perfis de velocidades, no sentido longitudinal e radial do fluxo sobre o evaporador, mostram o comportamento do escoamento da corrrente destilante e fornecem informações para os cálculos da espessura do filme líquido e dos balanços de massa e energia.

A figura IV.3 apresenta esquematicamente o evaporador e seus sistemas de coordenadas.

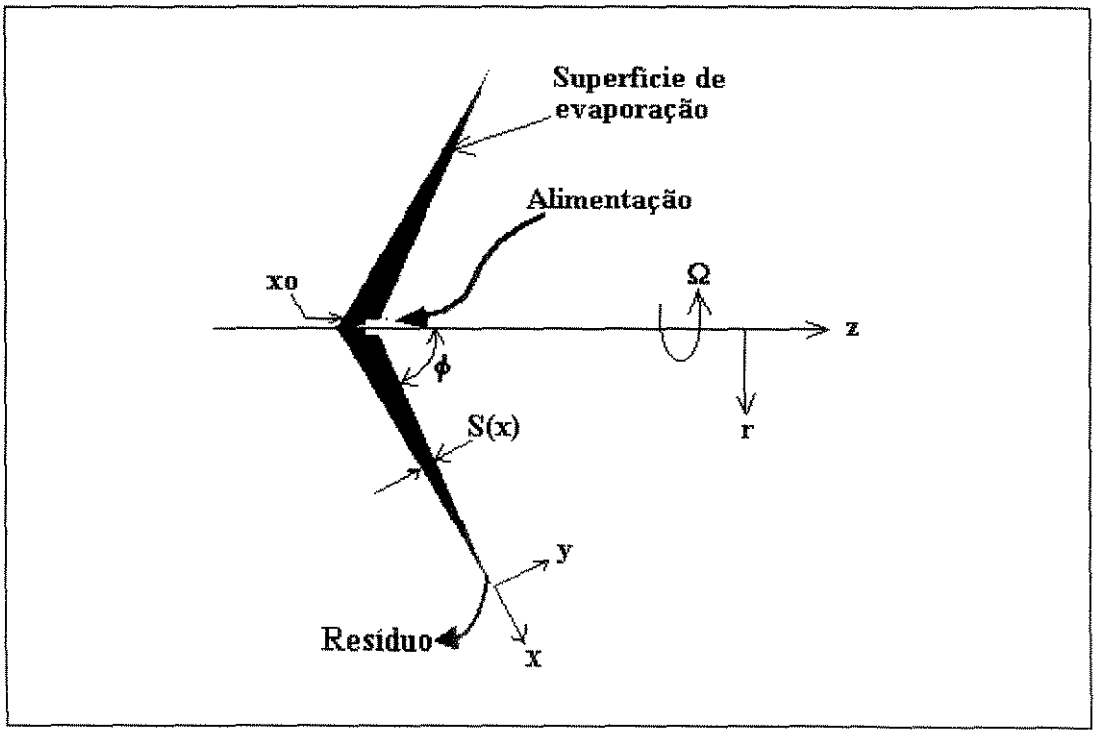


Figura IV.3. Esquema do evaporador e seu sistema de coordenadas (Bhandarkar e Ferron, 1988).

A figura IV.3 apresenta a distribuição do líquido na superfície do evaporador. Isso mostra que a velocidade do escoamento depende fundamentalmente da posição em que o líquido se encontra no rotor, bem como da sua posição na camada do filme líquido.

A equação da continuidade para o líquido escoando em um filme muito fino no sistema de coordenadas conforme figura IV.3 é:

$$\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{u}{x}-\frac{v\cot\phi}{x}=0 \qquad \text{(IV.1)}$$

onde u e v são velocidades nas direções x e y, respectivamente. Geralmente, assume-se simetria axial. A equação IV.1 pode ser obtida de uma figura de forma cilíndrica baseada no sistema (z , r) reescrevendo os operadores diferenciais no sistema (x , y), (onde $x = z\cos\phi + r\,sen\phi$ *e* $y = z\,sen\phi - r\cos\phi$) (Bhandarkar e Ferron, 1988).

As condições de contorno são:

$u = u_o$ *em* $x = x_o$ (alimentação) (IV.2)

e

$v = 0$ *em* $y = 0$ (IV.3)

A equação de movimento é simplificada assumindo-se que: (1) o filme líquido apresenta um desenvolvimento pleno, logo o perfil de velocidade é de estado estacionário em $x > x_o$; (2) os gradientes de pressão no líquido são desprezíveis; (3) efeitos gravitacionais são desprezíveis; (4) variações da temperatura, concentração e viscosidade são pequenas através do filme (na direção y).

A viscosidade cinemática média, $\overline{\mu}(x)$, é assumida como sendo:

$$\overline{\mu}(x) = \frac{\int_0^{S(x)} \mu(x,y)dy}{S(x)} \qquad \text{(IV.4)}$$

(Ainda que exista pequena variação de concentração e temperatura no interior do filme, gradientes são substanciais porque o filme é fino (Bhandarkar e Ferron, 1988)).

Com certeza, essas considerações também são justificadas pelo fato que o filme líquido é muito fino comparado à dimensão do evaporador ($\delta(x) << L$) (Emslie et al., 1958), e assim, pode-se escrever a equação de momentum simplificada.

$$\overline{\mu}(x)\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = -\Omega^2 x \,\mathrm{sen}^2(\phi) \qquad \text{(IV.5)}$$

com as seguintes condições de contorno:

$$u = 0 \qquad \text{para} \quad y = 0 \qquad \text{(IV.6)}$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} = 0 \qquad \text{para} \quad y = S(x) \qquad \text{(IV.7)}$$

Integrando-se analiticamente a equação IV.5, obtém-se a equação de velocidade na direção x:

$$u = \frac{\Omega^2 x y \,\mathrm{sen}^2\,\phi}{\overline{\mu}}\left(\frac{-y}{2} + S\right) \qquad \text{(IV.8)}$$

A velocidade média é definida por:

$$\overline{u} = \frac{\int_0^S u dy}{S} \qquad \text{(IV.9)}$$

assim:

$$\overline{u} = \frac{S^2 \Omega^2 x \operatorname{sen}^2 \phi}{3\overline{\mu}} \tag{IV.10}$$

A velocidade na direção y pode ser determinada através da equação IV.1 conhecendo-se a equação IV.8 e é dada pela expressão:

$$v = \frac{\Omega^2 y^2 \operatorname{sen}^2 \phi}{\overline{\mu}} \left[\frac{y}{3} - \left(S + \frac{x}{2} \frac{\Delta S}{\Delta x} \right) \right] \tag{IV.11}$$

IV.3.2. TAXA DE EVAPORAÇÃO NA SUPERFÍCIE DO FILME

A equação da taxa de evaporação fornecerá informações a respeito da quantidade destilada e composição do vapor, e permite a resolução das equações de balanços.

A taxa de evaporação na superfície de um líquido sob condições de alto vácuo é dada pela equação de Langmuir (1913):

$$E_i = C_{iS} P_i^{sat} \left(\frac{M_i}{2\pi R_g T} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{IV.12}$$

Esta equação é precisa se o número de moléculas retornando ao evaporador após colisões é consideravelmente pequeno. Isto é verdade quando a pressão de operação é aproximadamente 10^{-3} mmHg ou menos, e quando a condensação do destilado é completa (condensador de alta eficiência).

IV.3.3. PERFIL DE TEMPERATURA NA CAMADA LÍQUIDA

O perfil de temperatura fornece informações sobre o comportamento térmico

UNICAMP BIBLIOTECA CENTRAL

nas diversas camadas que compõe o filme destilante, bem como os valores da temperatura superficial, fundamental para o cálculo da taxa de evaporação e da concentração superficial.

Levando-se em conta a figura IV.3, a equação de balanço de energia fornece:

$$u\frac{\partial T}{\partial x}+v\frac{\partial T}{\partial y}=\alpha\left(\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}+\frac{1}{x}\frac{\partial T}{\partial x}-\frac{\cot\phi}{x}\frac{\partial T}{\partial y}\right) \qquad \text{(IV.13)}$$

com as seguintes condições de contorno:

$$T = T_o \qquad \text{em} \qquad x = x_o \qquad \text{(IV.14)}$$

$$T = T_w \qquad \text{(temperatura do rotor)} \qquad \text{(IV.15)}$$

ou } em $y = 0$

$$\frac{\partial T}{\partial y} = 0 \qquad \text{(rotor isolado)} \qquad \text{(IV.16)}$$

e

$$\frac{\partial T}{\partial y} = -\left[1+(S')^2\right]^{\frac{1}{2}}\frac{\sum_{i=1}^{n}(E_i\Delta H_i^{vap})}{\lambda} \qquad \text{em} \qquad y = S(x) \qquad \text{(IV.17)}$$

onde S' é dado pela expressão:

$$S' = \frac{\Delta S}{\Delta x} \qquad \text{(IV.18)}$$

Deve ser observado que o fluxo de calor devido à radiação pode ser desprezado, uma vez que a superfície dos óleos usualmente destilados em equipamentos de alto-vácuo tem baixa emissividade (aproximadamente 0,5) e ainda, as temperaturas envolvidas são usualmente moderadas (Bhandarkar e Ferron, 1988).

IV.3.4. PERFIL DE CONCENTRAÇÃO NA CAMADA LÍQUIDA

As equações de perfis de concentração mostram o comportamento das composições nas diversas camadas do filme destilante bem como a concentração superficial, a qual permite o cálculo da taxa de evaporação. No final do processo de destilação, é possível obter a composição média do resíduo através do perfil de concentração.

Levando-se em conta a figura IV.3, a equação de balanço de massa fornece:

$$u\frac{\partial C_i}{\partial x} + v\frac{\partial C_i}{\partial y} = D_i\left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} + \frac{1}{x}\frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{\cot\phi}{x}\frac{\partial C_i}{\partial y}\right) \qquad \text{(IV.19)}$$

com as seguintes condições de contorno:

$$C_i = C_{io} \qquad \text{em} \qquad x = x_o \qquad \text{(IV.20)}$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial y} = 0 \qquad \text{em} \qquad y = 0 \qquad \text{(IV.21)}$$

e

$$\frac{\partial C_i}{\partial y} = -\left[1 + (S')^2\right]^{1/2} \frac{E_i - C_i M_i\left(\sum_{j=1}^{n} \frac{E_j}{M_j}\right)}{\rho D_i} \qquad \text{em} \qquad y = S(x) \qquad \text{(IV.22)}$$

onde S' é dado pela expressão IV.18

A equação IV.19 representa o balanço de massa de uma mistura multicomponente, onde a transferência de massa é representada pelo coeficiente de difusividade, D.

IV.3.5. COMPOSIÇÃO LOCAL DO DESTILADO

O perfil da composição do destilado mostra como esta variável se comporta ao longo da destilação, desde o ponto de alimentação até o final do evaporador. O seu cálculo é função das características da superfície de evaporação do líquido e, portanto, é verdadeiro naquele ponto calculado. A partir disso, é possível calcular a composição média da corrente final de destilado (o vapor gerado ao longo de todo evaporador) após integração da superfície de evaporação.

A composição local do destilado, Y, é calculada através da equação:

$$Y_i = \frac{E_i / M_i}{\sum_{j=1}^{n} (E_j / M_j)} \qquad \text{(IV.23)}$$

onde n é o número de componentes do destilando.

IV.3.6. FATOR DE SEPARAÇÃO LOCAL

O fator de separação local tem as mesmas características da composição local do destilado, varia de ponto a ponto, e seu valor final médio pode ser obtido após a sua integração ao longo da destilação. Conhecendo-se o fator de separação local é possível saber a eficiência de separação no decorrer da destilação em relação aos vários componentes do sistema.

O fator de separação local, γ, pode ser calculado através da equação:

$$\gamma_i = \frac{Y_i}{1 - Y_i} \frac{1 - C_{iS}}{C_{iS}} \qquad \text{(IV.24)}$$

onde C_{iS} representa a concentração em fração molar do componente *i* na superfície de evaporação.

IV.3.7. EXPRESSÃO PARA O CÁLCULO DA ESPESSURA "S" DO FILME LÍQUIDO

A equação para o cálculo da expessura do filme fornece o perfil dessa variável no decorrer do escoamento do líquido sobre o evaporador e permite o cálculo das equações de velocidade média e balanços de massa e energia.

A figura IV.4 esquematiza o escoamento do filme líquido sobre o rotor do destilador molecular centrífugo:

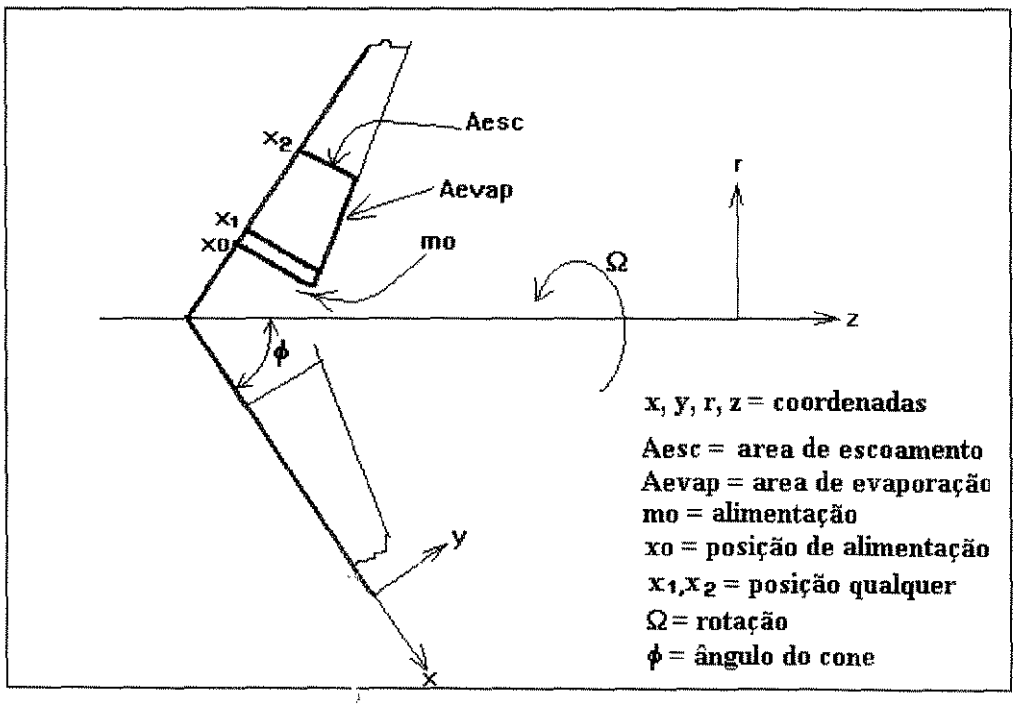


FIGURA IV.4. Esquema do escoamento do filme líquido sobre o rotor do destilador centrífugo.

Por um simples balanço de massa no intervalo x_o até x_2, obtém-se:

$$m_o = \rho\, \overline{u} A_{esc} + \sum_{x=x_o}^{x=x_2} \left(\sum_{i=1}^{i=n} (E_i) \right) A_{evap} \qquad \text{(IV.25)}$$

onde: $\overline{u}$ = velocidade média na direção x

n = número total de componentes

A área de escoamento (A_{esc}) pode ser calculada considerando a figura IV.5.

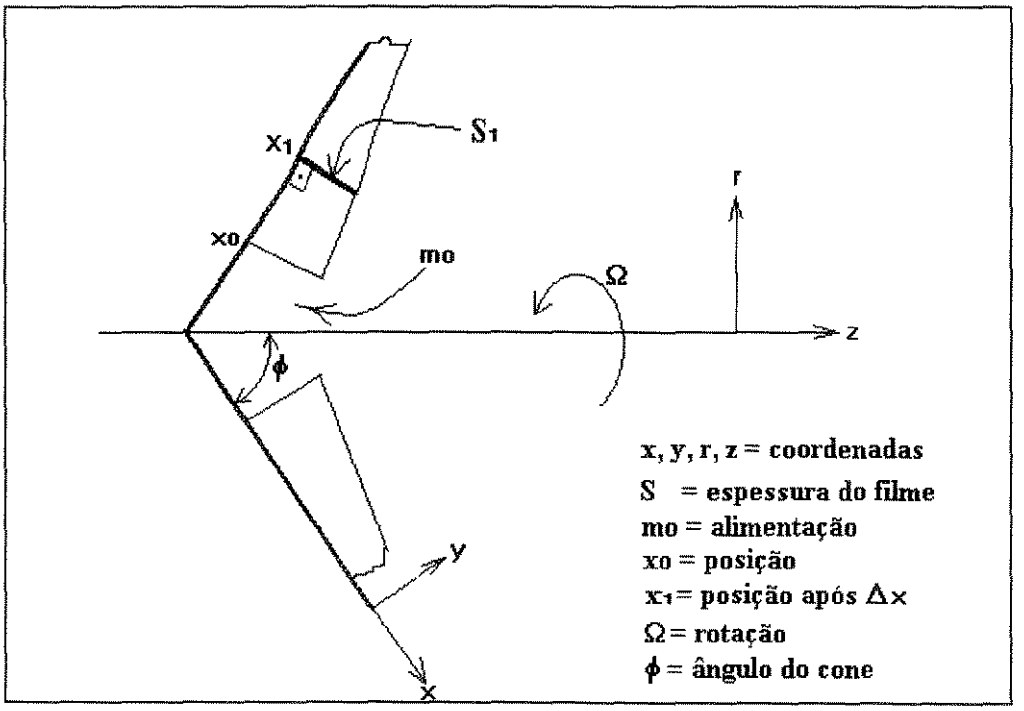


Figura IV.5. Esquema do escoamento do líquido sobre a superfície do rotor.

A espessura do filme é calculada a partir da determinação da reta S_1, entre os pontos x_1 e a superfície, e a seguir, calcula-se a integral de superfície que se forma girando-a em torno do eixo z, obtendo-se a seguinte expressão:

$$A_{esc} = \pi S_1 \left(2x \operatorname{sen} \phi - S_1 \cos \phi \right) \qquad \text{(IV.26)}$$

A área de evaporação (A_{evap}) pode ser calculada considerando-se a figura IV.6.

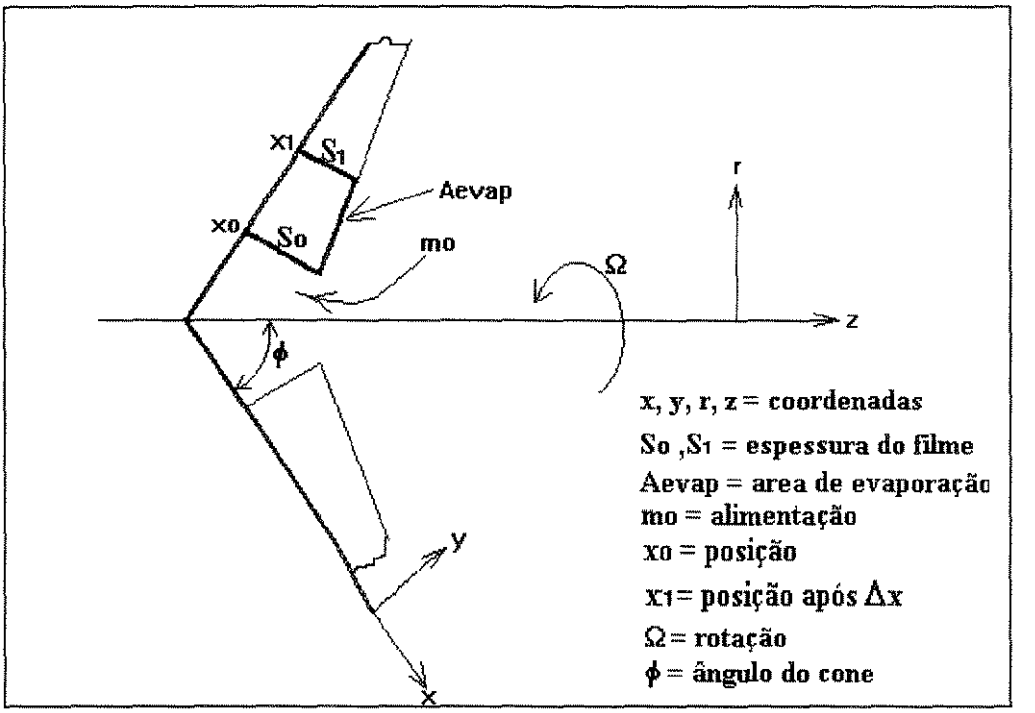


Figura IV.6. Esquema do escoamento do filme líquido sobre a superfície do rotor.

A área de evaporação do filme é calculada a partir da determinação da reta formada pela superfície de evaporação entre os pontos x_o e x_1, e a seguir, calcula-se a integral de superfície que forma girando-a em torno do eixo z, obtendo-se a seguinte expressão:

$$A_{evap} = 2\pi\sqrt{1+W^2}\left(A_1\left(\frac{W}{2}A_1^2 + B\right) - A_2\left(\frac{W}{2}A_2^2\right)\right) \qquad \text{(IV.27)}$$

onde:

$$W = \frac{\tan\phi(x_1 - x_o) + (S_o - S_1)}{\tan\phi(S_1 - S_o) + (x_1 - x_o)} \qquad \text{(IV.28)}$$

$$A_1 = x_1\cos\phi + S_1\,\mathrm{sen}\,\phi \qquad \text{(IV.29)}$$

$$A_2 = x_o\cos\phi + S_o\,\mathrm{sen}\,\phi \qquad \text{(IV.30)}$$

$$B = \operatorname{sen}\phi\left(x_o - WS_o\right) - \cos\phi\left(Wx_o + S_o\right) \tag{IV.31}$$

Resolvendo-se a equação IV.25 e utilizando-se a equação IV.10 de velocidade média, chega-se à seguinte expressão para a espessura do filme líquido:

$$S = \left[\frac{\left(m_o - \sum_{x=x_o}^{x} \left(\sum_{i=1}^{n} E_i \right) A_{evap} \right)}{\frac{\pi\rho\Omega^2 x \operatorname{sen}^2\phi}{3\overline{\mu}} \left(2x \operatorname{sen}\phi - S\cos\phi\right)} \right]^{\frac{1}{3}} \tag{IV.32}$$

A resolução desta equação se dá através do método de substituição sucessiva de S. Após 5 a 7 interações, o valor converge.

IV.4. RESOLUÇÃO NUMÉRICA DO SISTEMA DE EQUAÇÕES

As equações diferenciais parciais IV.13 e IV.19 são resolvidas numericamente por um método implícito de diferenças finitas (Carnahan et al., 1969). Este método se mostrou extremamente estável e consistente para o sistema de equações em estudo.

Agrupando a equação IV.13 (balanço de energia) obtém-se:

$$\left(u - \frac{\alpha}{x}\right)\frac{\partial T}{\partial x} + \left(v + \frac{\alpha\cot\phi}{x}\right)\frac{\partial T}{\partial y} = \alpha\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \tag{IV.33}$$

Usando diferenças, a equação acima pode ser escrita como:

$$\left(u - \frac{\alpha}{x}\right)\left(\frac{T_{y,x+\Delta x} - T_{y,x}}{\Delta x}\right) + \left(v + \frac{\alpha\cot\phi}{x}\right)\left(\frac{T_{y+\Delta y,x+\Delta x} - T_{y-\Delta y,x+\Delta x}}{2\Delta y}\right) = \alpha\left(\frac{T_{y+\Delta y,x+\Delta x} - 2T_{y,x+\Delta x} + T_{y-\Delta y,x+\Delta x}}{\Delta y^2}\right) \tag{IV.34}$$

ou melhor:

$$\left(\frac{\frac{\alpha}{\Delta y^2}+\frac{\alpha\cot\phi}{2x\Delta y}+\frac{v}{2\Delta y}}{\frac{\alpha}{x\Delta x}-\frac{u}{\Delta x}}\right)T_{y-\Delta y,x+\Delta x}+\left(\frac{1-\frac{2\alpha}{\Delta y^2}}{\frac{\alpha}{x\Delta x}-\frac{u}{\Delta x}}\right)T_{y,x+\Delta x}+$$
$$+\left(\frac{\frac{\alpha}{\Delta y^2}-\frac{\alpha\cot\phi}{2x\Delta y}-\frac{v}{2\Delta y}}{\frac{\alpha}{x\Delta x}-\frac{u}{\Delta x}}\right)T_{y+\Delta y,x+\Delta x}=T_{y,x} \qquad \text{(IV.35)}$$

A condição de contorno em $y = 0$ (parede do rotor) no caso de rotor isolado fornece:

$$\left(u-\frac{\alpha}{x}\right)\left(\frac{T_{y,x+\Delta x}-T_{y,x}}{\Delta x}\right)=\alpha\left(\frac{2T_{y+\Delta y,x+\Delta x}-2T_{y,x+\Delta x}}{\Delta y^2}\right) \qquad \text{(IV.36)}$$

ou melhor:

$$\left(\frac{1-\frac{2\alpha}{\Delta y^2}}{\frac{\alpha}{x\Delta x}-\frac{u}{\Delta x}}\right)T_{y,x+\Delta x}+\left(\frac{\frac{2\alpha}{\Delta y^2}}{\frac{\alpha}{x\Delta x}-\frac{u}{\Delta x}}\right)T_{y+\Delta y,x+\Delta x}=T_{y,x} \qquad \text{(IV.37)}$$

Para o caso do rotor com aquecimento, a condição de contorno oferece:

$$T = T_w \qquad \text{(IV.38)}$$

A condição de contorno na superfície de evaporação oferece:

$$\left(u-\frac{\alpha}{x}\right)\left(\frac{T_{y,x+\Delta x}-T_{y,x}}{\Delta x}\right)+\left(v+\frac{\alpha\cot\phi}{x}\right)\left(-\frac{\left(1+S'^2\right)^{1/2}\sum\left(E_i\Delta H_i^{vap}\right)}{\lambda}\right)=$$
$$=\alpha\left(\frac{-\frac{2\left(1+S'^2\right)^{1/2}\sum\left(E_i\Delta H_i^{vap}\right)}{\lambda}-2T_{y,x+\Delta x}+2T_{y-\Delta y,x+\Delta x}}{\Delta y^2}\right) \qquad \text{(IV.39)}$$

ou melhor:

$$\left(\frac{\frac{2\alpha}{\Delta y^2}}{\frac{\alpha}{x\Delta x}-\frac{u}{\Delta x}}\right)T_{y-\Delta y,x+\Delta x}+\left(1-\frac{\frac{2\alpha}{\Delta y^2}}{\frac{\alpha}{x\Delta x}-\frac{u}{\Delta x}}\right)T_{y,x+\Delta x}=$$
$$=T_{y,x}-\left(\frac{\frac{2\alpha}{\Delta y}-\frac{\alpha\cot\phi}{x}-v}{\frac{\alpha}{x\Delta x}-\frac{u}{\Delta x}}\right)\left(\frac{\sum E_i\Delta H_i^{vap}}{\lambda}\left(1+S'^2\right)^{1/2}\right) \qquad \text{(IV.40)}$$

A condição inicial ($x = x_0$) oferece:

$$T = T_o \qquad \text{(IV.41)}$$

Agrupando a equação IV.19 (balanço de massa) obtém-se:

$$\left(u-\frac{D_i}{x}\right)\frac{\partial C_i}{\partial x}+\left(v+\frac{D_i\cot\phi}{x}\right)\frac{\partial C_i}{\partial y}=D_i\frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} \qquad \text{(IV.42)}$$

Usando diferenças, a equação acima pode ser escrita como:

$$\left(u-\frac{D_i}{x}\right)\left(\frac{C_{i\,y,x+\Delta x}-C_{i\,y,x}}{\Delta x}\right)+\left(v+\frac{D_i\cot\phi}{x}\right)\left(\frac{C_{i\,y+\Delta y,x+\Delta x}-C_{i\,y-\Delta y,x+\Delta x}}{2\Delta y}\right)=$$
$$=D_i\left(\frac{C_{i\,y+\Delta y,x+\Delta x}-2C_{i\,y,x+\Delta x}+C_{i\,y-\Delta y,x+\Delta x}}{\Delta y^2}\right) \qquad \text{(IV.43)}$$

ou melhor:

$$\left(\frac{\frac{D_i}{\Delta y^2}+\frac{D_i\cot\phi}{2x\Delta y}+\frac{v}{2\Delta y}}{\frac{D_i}{x\Delta x}-\frac{u}{\Delta x}}\right)C_{i\,y-\Delta y,x+\Delta x}+\left(1-\frac{\frac{2D_i}{\Delta y^2}}{\frac{D_i}{x\Delta x}-\frac{u}{\Delta x}}\right)C_{i\,y,x+\Delta x}+$$
$$+\left(\frac{\frac{D_i}{\Delta y^2}-\frac{D_i\cot\phi}{2x\Delta y}-\frac{v}{2\Delta y}}{\frac{D_i}{x\Delta x}-\frac{u}{\Delta x}}\right)C_{i\,y+\Delta y,x+\Delta x}=C_{i\,y,x} \qquad \text{(IV.44)}$$

A condição de contorno em $y = 0$ (parede do rotor) fornece:

$$\left(u-\frac{D_i}{x}\right)\left(\frac{C_{i\,y,x+\Delta x}-C_{i\,y,x}}{\Delta x}\right)=D_i\left(\frac{2C_{i\,y+\Delta y,x+\Delta x}-2C_{i\,y,x+\Delta x}}{\Delta y^2}\right) \qquad \text{(IV.45)}$$

ou melhor:

$$\left(1-\frac{\frac{2D_i}{\Delta y^2}}{\frac{D_i}{x\Delta x}-\frac{u}{\Delta x}}\right)C_{i\,y,x+\Delta x}+\left(\frac{\frac{2D_i}{\Delta y^2}}{\frac{D_i}{x\Delta x}-\frac{u}{\Delta x}}\right)C_{i\,y+\Delta y,x+\Delta x}=C_{i\,y,x} \qquad \text{(IV.46)}$$

A condição de contorno na superfície de evaporação oferece:

$$\left(u-\frac{D_i}{x}\right)\left(\frac{C_{i\,y,x+\Delta x}-C_{i\,y,x}}{\Delta x}\right)+\left(v+\frac{D_i\cot\phi}{x}\right)\left(-\frac{\left(1+S'^2\right)^{1/2}\left(E_i-C_iM_i\sum\left(E_j/M_j\right)\right)}{\rho D_i}\right)=$$
$$=D_i\left(\frac{-\frac{2\left(1+S'^2\right)^{1/2}\left(E_i-C_iM_i\sum\left(E_j/M_j\right)\right)}{\rho D_i}-2C_{i\,y,x+\Delta x}+2C_{i\,y-\Delta y,x+\Delta x}}{\Delta y^2}\right) \qquad \text{(IV.47)}$$

ou melhor:

$$\left(\frac{\frac{2D_i}{\Delta y^2}}{\frac{D_i}{x\Delta x}-\frac{u}{\Delta x}}\right)C_{i\,y-\Delta y,x+\Delta x}+\left(1-\frac{\frac{2D_i}{\Delta y^2}}{\frac{D_i}{x\Delta x}-\frac{u}{\Delta x}}\right)C_{i\,y,x+\Delta x}=$$

$$=C_{i\,y,x}-\left(\frac{\frac{2D_i}{\Delta y}-\frac{D_i\cot\phi}{x}-v}{\frac{D_i}{x\Delta x}-\frac{u}{\Delta x}}\right)\left(\frac{\left(E_i-C_iM_i\sum(E_j/M_j)\right)}{\rho D_i}\left(1+S'^2\right)^{1/2}\right) \qquad \text{(IV.48)}$$

A condição inicial ($x = x_0$) oferece:

$$C_i = C_{io} \qquad \text{(IV.49)}$$

O sistema de equações representado pelas equações IV.1 a IV.49 é resolvido da seguinte forma:

- para cada valor de x o valor de y variará de $y = 0$ (parede do evaporador) até $y = S$ (superfície de evaporação). Dessa forma, se formará um conjunto de ($S/\Delta y$ + 1) equações independentes. Essas equações apresentam coeficientes que geram uma matriz tridiagonal, a qual é facilmente resolvida pelo método de eliminação de Gauss.

IV.4.1. ALGORÍTMO

O sistema de equações que representa a modelagem do destilador molecular centrífugo pode ser resolvido da seguinte forma simplificada:

1 - Resolução da equação IV.12

2 - Resolução da equação IV.32

3- Resolução das equações IV.8 e IV.11

4 - Resolução do sistema de equações formado pelas equações IV.35, IV.37,

IV.38, IV.40 e IV.41

5 - Resolução do sistema de equações formado pelas equações IV.44, IV.46, IV.48 e IV.49

6 - Incrementar o valor de y em Δy

7 - Retornar ao passo 3 até $y = S$

8 - Incrementar o valor de x em Δx

9 - Retornar ao passo 1 até $x = L$

10 - Fim.

A figura IV.7, a seguir, representa o diagrama de blocos do algorítmo para a resolução da modelagem do destilador molecular centrífugo.

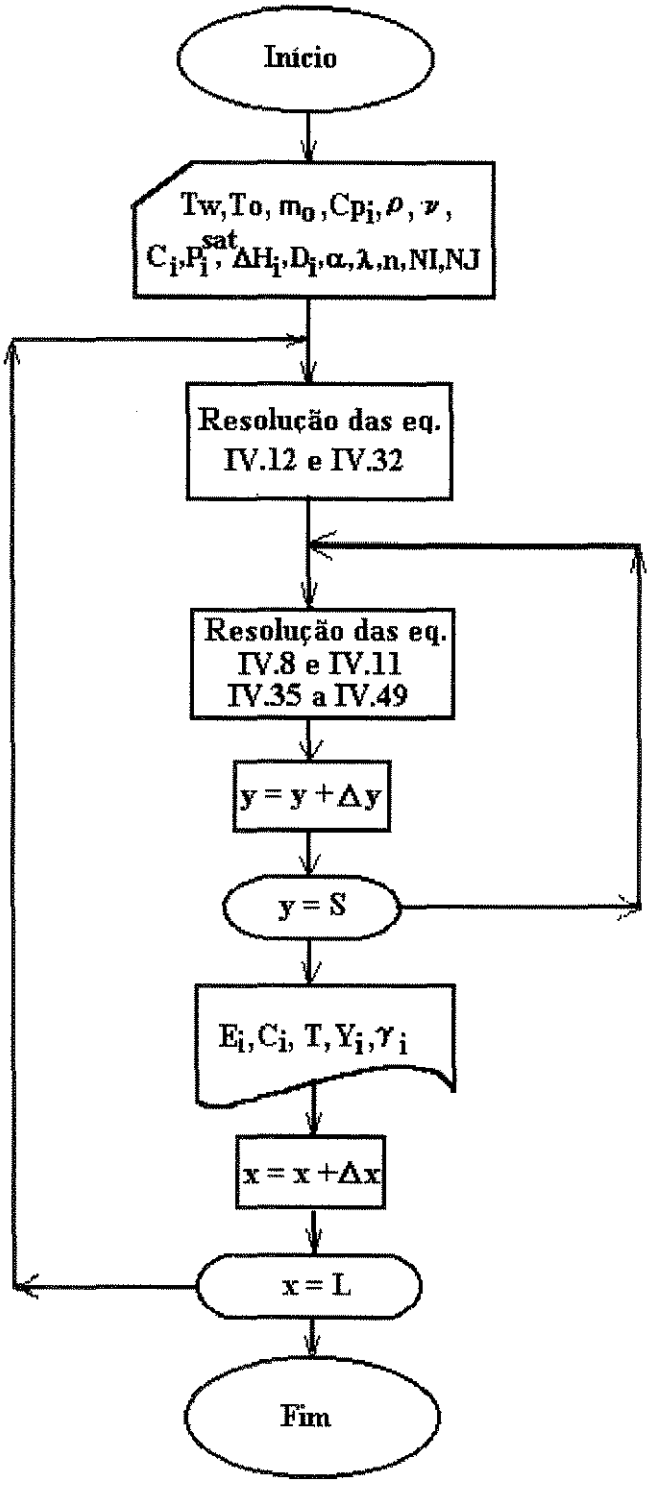


Figura IV.7. Diagrama de blocos para resolução do sistema de equações que representa a modelagem do destilador molecular centrífugo.

IV.5. CÁLCULO E ESTIMATIVAS DAS PROPRIEDADES FÍSICAS, TERMODINÂMICAS E DE TRANSPORTE DO SISTEMA

As equações para estimativa de propriedades de compostos estão apresentadas no capítulo III, ítem 5. Para o sistema proposto, foi possível obter os valores das propriedades na literatura. As estruturas moleculares dos compostos dietilhexilftalato e dietilhexilsebacato estão mostradas na figura IV.8 e as suas propriedades estão resumidas na tabela IV.1.

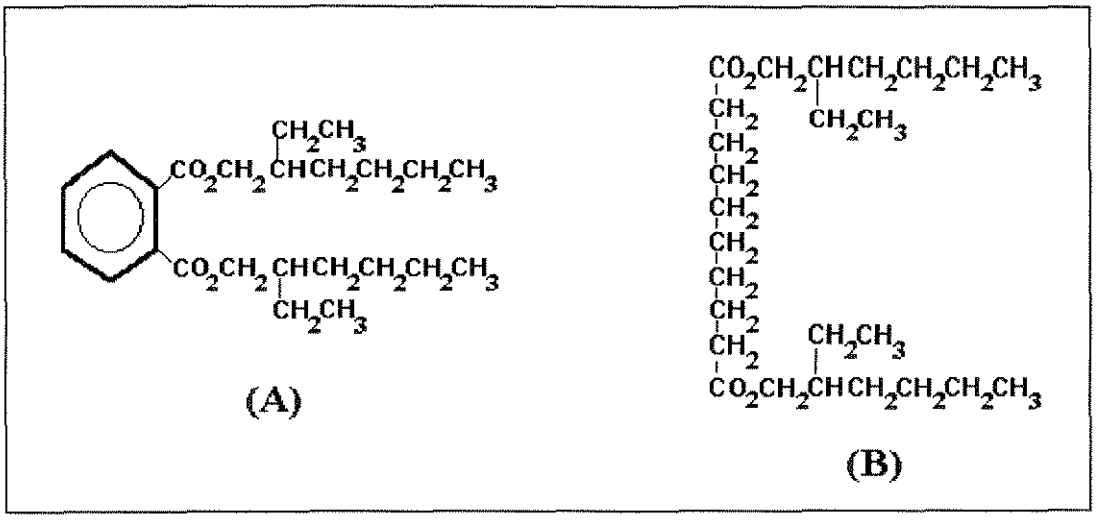


Figura IV.8. Estrutuuras moleculares dos compostos dietilhexilftalato (A) e dietilhexilsebacato (B).

Tabela IV.1. Propriedades dos compostos do sistema dietilhexilftalato-dietilhexilsebacato.

Propriedade	Símbolo	Unidade	Dietilhexilftalato	Dietilhexilsebacato	ref
peso molecular	M	$g/gmol$	391	427	a
densidade	ρ	kg/m^3	1.10^3 (#)	1.10^3 (#)	a
viscosidade cinemática	μ	m^2/s	$7{,}8.10^{-7}$ (#)	$9{,}8.10^{-7}$ (#)	c
calor sensível	Cp	$J/kg\,K$	$1{,}50.10^3$ (#)	$1{,}46.10^3$ (#)	a
calor latente	ΔH^{vap}	J/kg	$2{,}67.10^5$ (#)	$2{,}55.10^5$ (#)	b
pressão vapor	P^{sat}	Pa	$0{,}13.10^{(14{,}62-5440/T)}$	$0{,}13.10^{(14{,}9-5780/T)}$	b

condutividade térmica	λ	W/mK	0,11 (#)	0,11 (#)	a
difusividade mássica	$D_{i,j}$	m^2/s	$4{,}2.10^{-9}$ (#)	$4{,}2.10^{-9}$ (#)	a
livre percurso médio	β	m	0,015 (#, a 0,001 mmHg)	0,016 (#, a 0,001 mmHg)	d

(#) na temperatura de processo (430 K)
a = Bhandarkar e Ferron, 1988
b = Perry e Weber, 1949
c = Reid et al., 1987
d = estimado conforme ítem 5.1 do capítulo III

IV.6. RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DO DESTILADOR MOLECULAR CENTRÍFUGO

A seguir, resultados da resolução numérica das equações para os perfis de concentração e temperatura no filme líquido, a taxa de evaporação, o total do destilado e o fator de separação da mistura binária dietilhexilftalato e dietilhexilsebacato estão apresentados detalhadamente. Essas substâncias são freqüentemente usadas como uma mistura teste para a destilação molecular.

IV.6.1. CARACTERIZAÇÃO DO EQUIPAMENTO E CONDIÇÕES INICIAIS DO PROCESSO

O raio do evaporador é L=6,5 cm do centro à periferia. Sua rotação é de 1450 rpm. A distância de alimentação é x_o=0,3939 cm do centro do evaporador. A temperatura do rotor é Tw=430K. A temperatura inicial do líquido a ser destilado foi assumida ser To=344 K. A taxa de alimentação foi de mo=1,6 g/s, e a concentração inicial de dietilhexilftalato na mistura foi de 50 % mássico.

IV.6.2 RESULTADOS DA SIMULAÇÃO

- **Curva de separação e pontos experimentais**

A seguir está apresentada a curva de separação do sistema etilhexilftalato-etilhexilsebacato à temperatura de 343 K

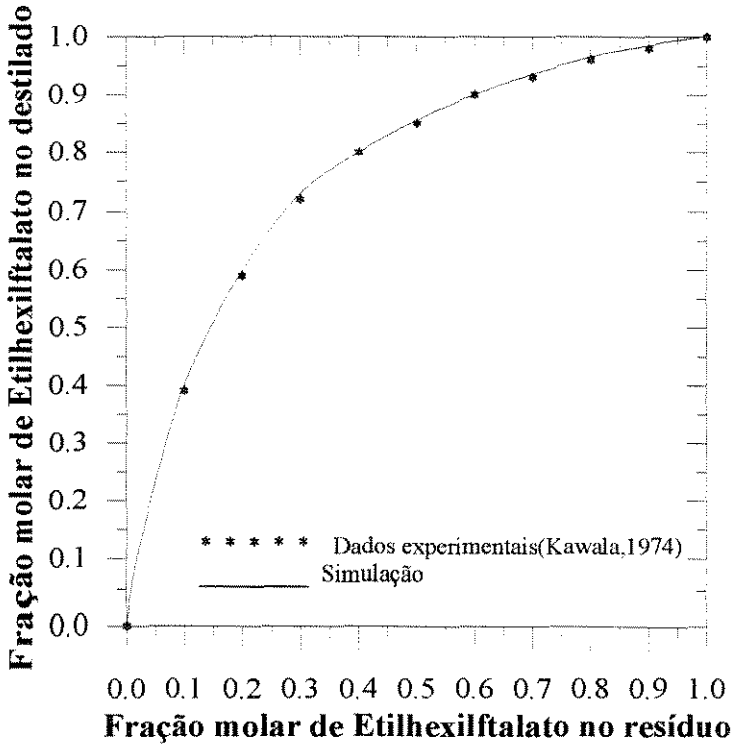


Figura IV.9. Curva de separação do sistema etilhexilftalato-etilhexilsebacato à temperatura de 343 K.

A figura IV.9 mostra o alto grau de concordância da curva obtida via simulação e a curva obtida a partir de dados experimentais. A pressão utilizada foi de aproximadamente 10^{-5} mmHg (343K). Em pressões superiores (10^{-2} mmHg ou mais), esta concordância diminui, demonstrando a não idealidade da lei de Langmuir. Nessas pressões, uma correção na equação da taxa de evaporação deve ser feita de forma a prever a não idealidade do processo de evaporação, como aquela proposta por Ferron (1986), onde utilizando-se a equação de Boltzmann descreve-se a dinâmica da fase vapor pelo método dos momentos.

- **Simulação de um caso base.**

Utilizando-se uma taxa de alimentação de 1,6 g/s com uma composição de dietilhexilftalato de 50% mássico, obteve-se uma corrente de destilado de 0,37 g/s com uma composição molar média de 75,6% de dietilhexilftalato, e uma corrente de resíduo de 1,23g/s com uma composição molar média de 43,6% de dietilhexilftalato.

A seguir estão apresentados, em forma gráfica, os perfis das principais variáveis de interesse do processo, tais como: temperatura de processo, composição da fase líquida e vapor, taxa de evaporação e fator de separação. Esses perfis são comparados, em alguns casos, com os encontrados na literatura.

A figura IV.10 apresenta os perfis de temperatura resultante desta simulação e o encontrado na literatura.

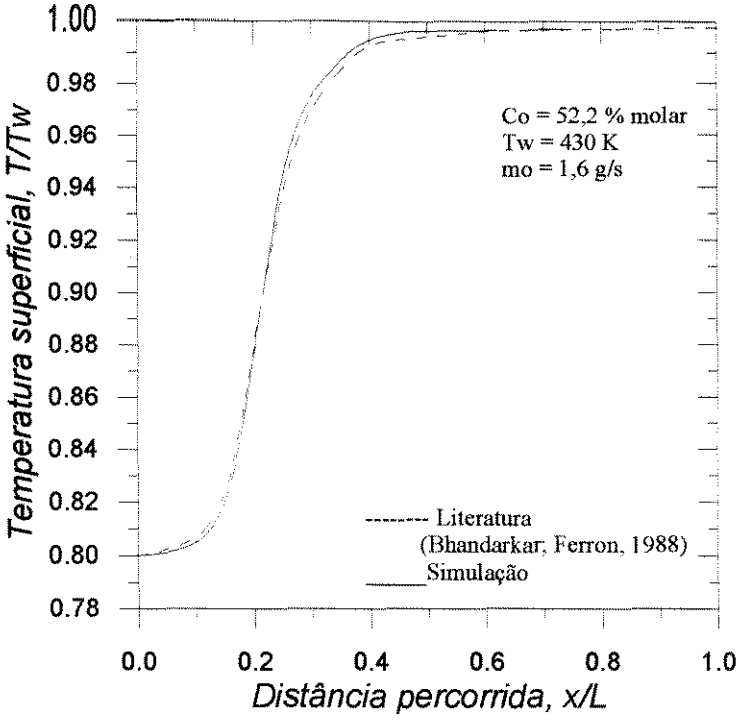


Figura IV.10. Perfis de temperatura na superfície de evaporação do filme no decorrer do escoamento, do centro até a borda do evaporador.

De forma geral, a simulação da modelagem matemática apresentada neste trabalho concordou muito bem com o caso apresentado na literatura para o mesmo sistema. O pequeno desvio se deve basicamente às diferenças dos valores das propriedades físicas utilizadas ou estimadas. A figura mostra o comportamento da temperatura na superfície do líquido ao longo do processo de destilação. No início da destilação, a temperatura adimensional é de 0,8, e representa a temperatura de

alimentação. A partir deste ponto, a temperatura se eleva rapidamente até ao valor na superfície do evaporador, de 430 K.

Devido à alta taxa de evaporação que se desenvolve no processo de destilação molecular, como comentado no capítulo II, a temperatura cairá rapidamente. No entanto, o calor fornecido pelo evaporador mantém o filme aquecido.

O processo de destilação ocorre em aproximadamente 1 segundo, que, mesmo em temperaturas reduzidas, eresulta em aproximadamente 23% de evaporação de alimentação conforme mostrou a simulação. Essa é a característica particular do processo de destilação molecular, ou seja, altas taxas de evaporação, temperaturas reduzidas de processo e pequenos tempos de operação, diminuindo assim, a decomposição do material devido ao efeito térmico.

A figura IV.11 mostra os perfis da concentração superficial do dietilhexilftalato no filme líquido escoando através do evaporador.

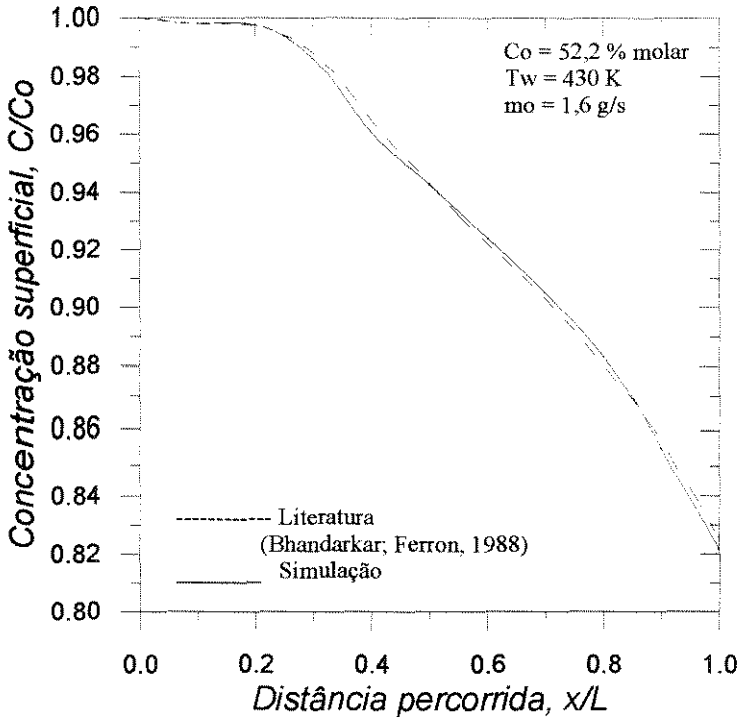


Figura IV.11. Perfil de concentração do dietilhexilftalato na superfície de evaporação do filme no decorrer do seu escoamento entre a alimentação e a saída.

Novamente, nota-se o alto grau de concordância entre os perfis de concentração superficial para o caso aqui simulado e o resultado apresentado na literatura para o mesmo sistema. O desvio se deve basicamente às diferenças no valor das propriedades físicas utilizadas ou estimadas.

A figura acima mostra o perfil superficial da concentração molar adimensional (C/Co) de dietilhexilftalato (componente mais volátil) no filme líquido destilando sobre o evaporador. Conforme transcorre a destilação, a fase líquida vai ficando mais pobre no componente mais volátil (depleção) em 17% do valor inicial.

Note-se o pequeno poder de separação proporcionado, porém, por um único estágio de destilação. Por tal motivo, tornou-se comum o uso de baterias de

destiladores moleculares operando-os em série em processos de separação (Perry e Chilton, 1980).

A figura IV.12 mostra o perfil da taxa de evaporação do componente mais volátil no transcorrer do escoamento do líquido pelo evaporador.

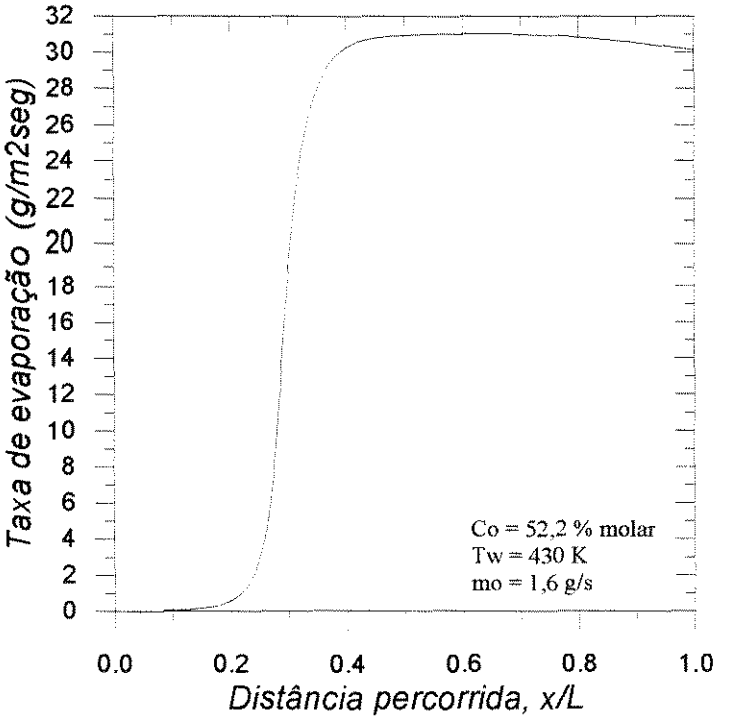


Figura IV.12. Perfil da taxa de evaporação do dietilhexilftalato no filme líquido no decorrer do seu escoamento através do evaporador.

A rápida elevação da taxa de evaporação, como mostra a figura IV.12, se deve basicamente à elevação da temperatura do filme líquido. Isto mostra a necessidade de alimentação de calor no sistema para que se mantenha uma taxa de evaporação razoável. A quantidade de calor adicionada ao sistema deve ser controlada, de forma a não elevar a temperatura a ponto de provocar decomposição do produto. Após percorrido aproximadamente 60% do percurso de destilação, a taxa apresenta ligeiro declínio em seu valor, fato explicado pelo empobrecimento da fase líquida do componente mais volátil (depleção).

A figura IV.13 mostra a massa total destilada no decorrer do evaporador.

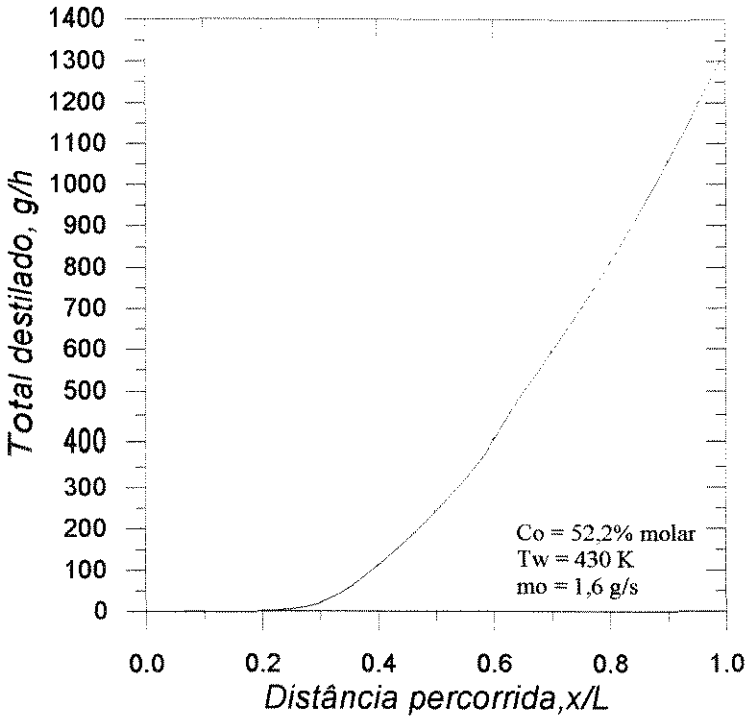


Figura IV.13. Perfil do total do destilado no filme líquido no decorrer do seu escoamento através do evaporador.

A tendência de aumento do montante do destilado (dietilhexilftalato e dietilhexilsebacato), conforme verifica-se na figura IV.13, está diretamente relacionado com o aumento da taxa de evaporação, já comentado, a qual resulta do aumento da temperatura do filme líquido após a adição de calor ao sistema.

A figura IV.14 mostra o perfil do fator de separação local ao longo do evaporador.

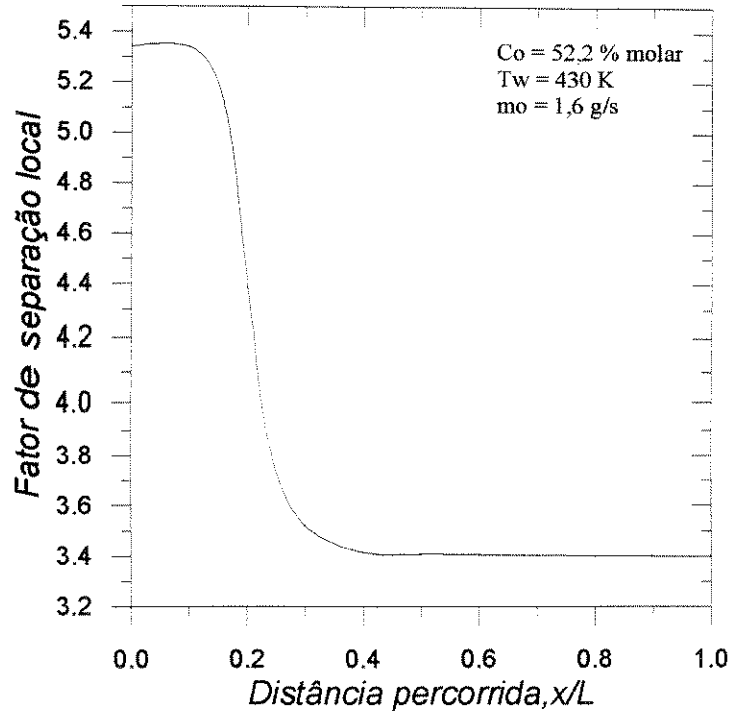


Figura IV.14. Perfil do fator de separação local do componente mais volátil ao longo do evaporador.

A figura acima mostra considerável diminuição do fator de separação no decorrer da destilação do líquido ao longo do evaporador. Esse efeito é causado principalmente pelo aumento da temperatura do destilando, e está discutido no capítulo V deste trabalho, onde demonstra que o fator de separação depende fortemente da temperatura. A depleção, da mesma forma que a temperatura, também contribui para a diminuição do fator de separação.

A figura IV.15 mostra o perfil da composição do destilado ao longo do evaporador.

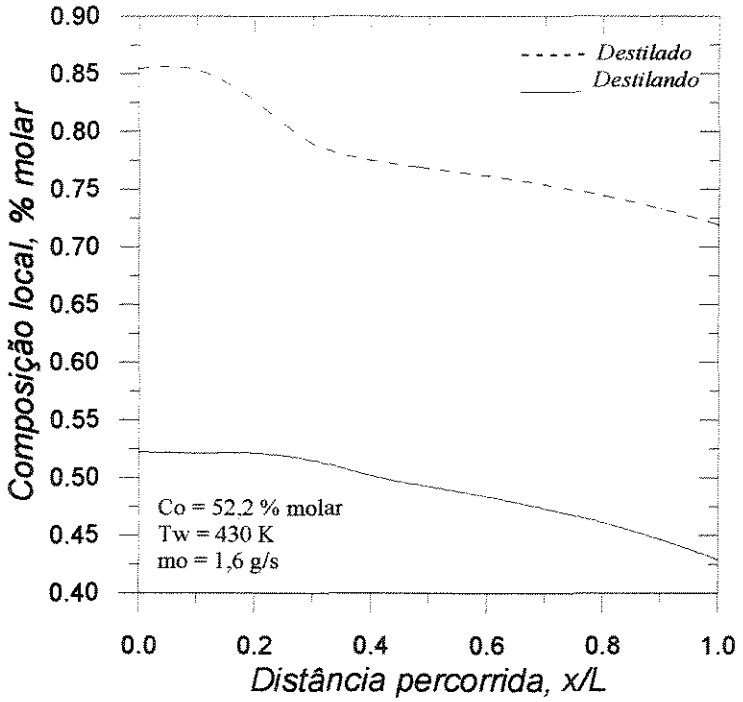


Figura IV.15. Perfis da composição local da fase líquida e vapor do componente mais volátil ao longo do evaporador.

A concentração do componente mais volátil na fase líquida diminuiu ao longo da destilação, como deveria ocorrer, e a composição do seu destilado na fase vapor variou de 80 a 70% molar, demonstrando o enriquecimento desta corrente do componente mais volátil, conforme mostra a figura IV.15. Deve ser notado também que em um único estágio de destilação, a composição variou consideravelmente: de 52,2% para uma média acima de 70% molar.

IV.6.3. ANÁLISE DA CONSISTÊNCIA DA MODELAGEM MATEMÁTICA

A equação de balanço de massa global fornece:

Alimentação: (condição dada)

1,6 g/s = 0,8 g/s de dietilhexilftalato (50,00% mássico; 52,2% molar)

Destilado:

0,37 g/s com 0,27 g/s de dietilhexilftalato(73,97% mássico, 75,6% molar)

Resíduo:

1,23 g/s com 0,51 g/s de dietilhexilftalato(41,48% mássico, 43,6% molar)

ou seja:

Na alimentação havia 0,8 g/s de dietilhexilftalato e saiu (destilado+resíduo) 0,78 g/s de dietilhexilftalato. Isto representa um erro aproximado de 2% no balanço global. Conclui-se, portanto, que a modelagem obteve excelentes resultados. O desvio de 2% deve ser um resultado das simplificações nas equações de momentum, principalmente.

IV.7. CONCLUSÃO

A partir das análises da curva de separação com os dados experimentais (figura IV.9), e os perfis comparativos de concentração e temperatura, pode-se afirmar que a modelagem matemática desenvolvida para o destilador molecular centrífugo forneceu bons resultados. Pequenos desvios nos perfis se devem basicamente às diferenças nas estimativas de propriedades dos compostos envolvidos.

Já o balanço de massa global apresentado no ítem IV.6.3 da modelagem proposta apresentou pequeno erro, aproximadamente 2%. Isto se deve às simplificações das equações de momentum feitas no desenvolvimento das expressões para a velocidade nas direções x e y do escoamento.

CAPÍTULO V

ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DOS DESTILADORES DE FILME DESCENDENTE E CENTRÍFUGO

Neste capítulo estão apresentadas diversas simulações tais como: influência do aquecimento do evaporador na destilação, comparação do desempenho dos dois equipamentos de destilação molecular para um mesmo sistema, análises de comportamento variando-se condições de alimentação e valor das propriedades físicas, termodinâmicas e de transporte.

V.1. INFLUÊNCIA DO AQUECIMENTO DO EVAPORADOR NO DESEMPENHO DOS DESTILADORES MOLECULARES

Considerando-se o sistema dibutilftalato-dibutilsebacato para o destilador de filme descendente e o sistema dietilhexilftalato-dietilhexilsebacato para o destilador centrífugo, são feitas simulações onde ambos equipamentos de destilação trabalham ora com, ora sem aquecimento em seu evaporador, obtendo-se, assim, os perfis de temperatura superficial, taxa de evaporação e fator de separação local como ilustrado nas figuras V.1 a V.5. Nos casos em que não há aquecimento, a temperatura de alimentação deverá ser maior que aquela do evaporador com aquecimento, pois o processo opera adiabaticamente e dispõe somente da temperatura inicial como energia necessária à evaporação.

Esse tipo de análise do comportamento dos destiladores com ou sem aquecimento não foi encontrado em nenhuma literatura. Como comentado, o grau máximo de aquecimento na destilação molecular é limitado pela sensibilidade dos componentes à temperatura e é um valor experimental. Deve-se trabalhar, porém, a

maior temperatura possível, mas que não provoque a decomposição dos componentes, de modo que a taxa de destilação seja relativamente alta. Para este estudo, foi considerado que a temperatura da alimentação ou do aquecimento fosse tal que proporcionasse a mesma (ou aproximadamente) composição do destilado em ambos os casos (com ou sem aquecimento).

Algumas definições são importantes para o completo entendimento do processo. São elas:

- Grau de aquecimento, ou a temperatura de processo, é aquele resultante do aquecimento do evaporador ou da temperatura de alimentação, e é limitado pela decomposição térmica dos compostos envolvidos. A temperatura na qual ocorre decomposição térmica pode ser obtida experimentalmente ou na literatura (também valores experimentais); não existe possibilidade de estimar o seu valor.

- Temperatura superficial é aquela da superfície do filme líquido escoando ao longo do evaporador. Seu valor depende da posição e é influenciada pelo aquecimento do evaporador e pela taxa de evaporação superficial.

- Taxa de evaporação é definida como a quantidade de material destilado por área de evaporador por tempo de destilação. Seu valor também depende da posição e é influenciada pela temperatura superficial e pela composição dos componentes na superfície.

- Fator de separação local é uma constante que indica a eficiência de separação dos compostos envolvidos. O fator de separação local, γ, é calculado através da equação:

$$\gamma_i = \frac{Y_i}{1-Y_i}\frac{1-C_{iS}}{C_{iS}}$$

onde C_{iS} representa a concentração em fração molar do componente *i* na superfície de evaporação. Seu valor também depende da posição e é fortemente influenciado pela temperatura superficial.

1) Destilador molecular de filme descendente

Para as simulações deste destilador foram assumidas as seguintes condições de processo:

Composição inicial de dibutilftalato: 50 % molar
Temperatura inicial: 393 K (sem aquecimento)
: 369 K (com aquecimento)
Taxa de alimentação: 50 kg/h

No caso da simulação do destilador sem aquecimento, as seguintes condições de saída foram obtidas:

Massa destilada: 10,44 kg/h
Concentração molar de dibutilftalato no destilado: 77,1%
Massa de resíduo: 39,53 kg/h
Concentração molar de dibutilftalato no resíduo: 43,3%

No caso da simulação do destilador com aquecimento, as seguintes condições de saída foram obtidas:

Massa destilada: 10,62 kg/h
Concentração molar de dibutilftalato no destilado: 77,5%

Massa de resíduo: 39,35 kg/h

Concentração molar de dibutilftalato no resíduo: 42,9%

As condições de alimentação em ambos os casos são idênticas, com exceção da temperatura, ou seja, para o caso da destilação sem aquecimento no evaporador, a temperatura inicial foi de 393K, como no capítulo III. Para o caso da destilação com aquecimento no evaporador, a temperatura inicial foi de 369K e a temperatura do evaporador de 369K também. Os valores de temperatura de aquecimento do caso estudado, conforme observa-se no parágrafo anterior, foram determinados de forma a se obter os mesmos valores de saída, ou melhor, obter o destilado em condições idênticas para efeito de comparação das condições térmicas de ambos os processos.

Os resultados das simulações do destilador de filme descendente nas condições acima são mostrados nas figuras V.1 a V.3:

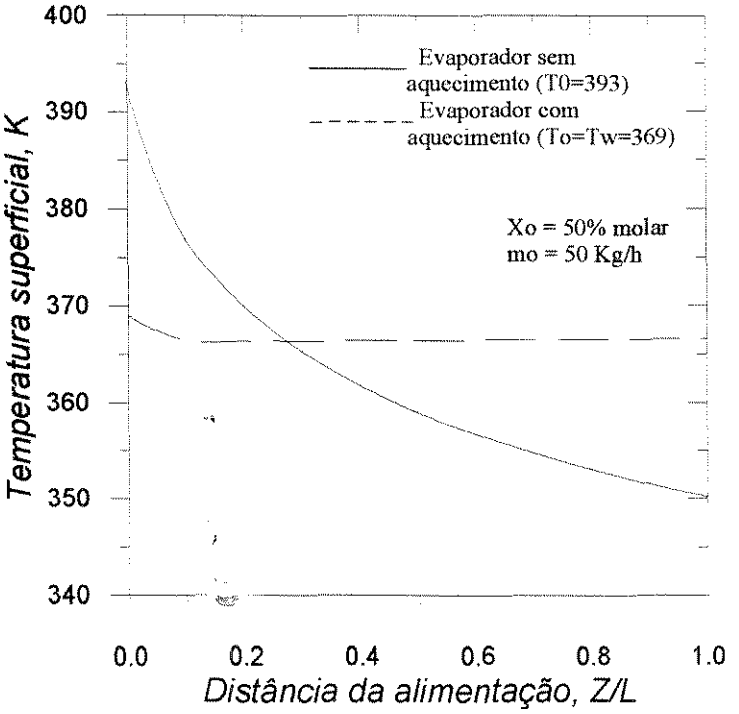


Figura V.1. Perfis das temperaturas superficiais de um destilador molecular de filme descendente para o evaporador com aquecimento e sem aquecimento.

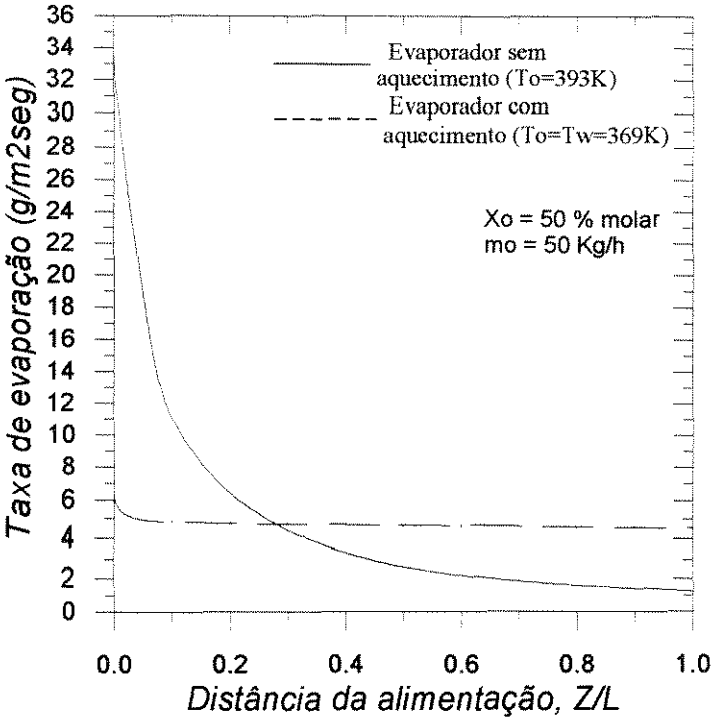


Figura V.2. Perfis das taxas de evaporação de um destilador molecular de filme descendente para o evaporador com aquecimento e sem aquecimento.

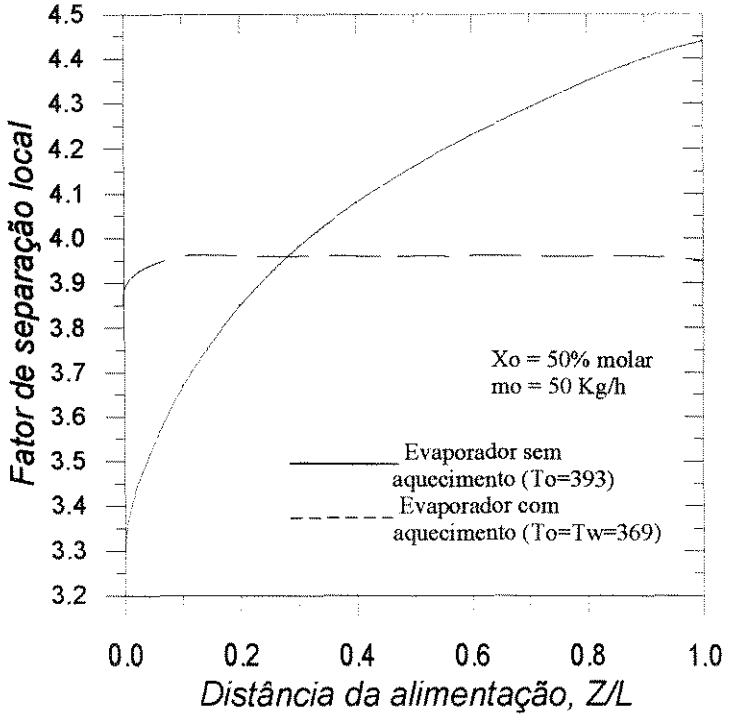


Figura V.3. Perfis dos fatores de separação de um destilador molecular de filme descendente para o evaporador com aquecimento e sem aquecimento.

Verifica-se, analisando-se a figura V.1, que a simulação utilizando aquecimento apresenta temperaturas de trabalho aproximadamente constantes, na faixa de 365 a 370 K, ou seja, temperaturas de 20 a 25 K menores que no caso da destilação sem aquecimento no ponto de alimentação (esta de 393 K). Este fato pode trazer benefícios principalmente para processos onde o produto se decompõe devido a uma maior temperatura de operação. Todavia, observando a figura V.1, nota-se que a temperatura média de exposição em função do tempo de destilação, no caso do evaporador com aquecimento, é maior que o do caso sem aquecimento. Isso poderá ser uma desvantagem quando se trabalha com produtos que se decompõem quando expostos a tempos relativamente mais longos. Ainda, analisando-se a figura V.1, nota-se que a temperatura superficial do evaporador sem aquecimento decresce ao longo de toda a destilação por causa do processo de evaporação, o qual consome a energia do filme líquido. No caso do evaporador com aquecimento, também ocorre redução da temperatura, porém, esta se estabiliza num valor próximo ao do aquecimento, ponto onde a energia consumida pela evaporação é igual à energia fornecida pelo aquecimento.

As figuras V.2 e V.3 mostram o comportamento da taxa de evaporação e do fator de separação para os dois casos analisados. A taxa de evaporação é função forte da temperatura como se observa no início da destilação sem aquecimento onde a temperatura é de 393K. O mesmo pode ser notado para o fator de separação, este inversamente proporcional ao aumento da temperatura. Quanto menos se força a evaporação (temperaturas menores), melhor a separação dos componentes.

2) Destilador molecular centrífugo

Para as simulações deste destilador foram assumidas as seguintes condições de processo:

Composição inicial de dietilhexilftalato: 52,2% molar
Temperatura inicial: 343 K (com aquecimento)
: 440 K (sem aquecimento)
Taxa de alimentação: 1,6 g/seg (Capacidade muito menor que aquela do destilador de filme pelo fato do equipamento ser bem menor)

No caso da simulação do destilador com aquecimento obteve-se as seguintes condições de saída:

Massa destilada: 0,37g/s
Concentração molar de dietilhexilftalato no destilado: 75,6%
Massa de resíduo: 1,23 g/s
Concentração molar de dietilhexilftalato no resíduo: 43,6%

No caso da simulação do destilador sem aquecimento obteve-se as seguintes condições de saída:

Massa destilada: 0,25g/s
Concentração molar de dietilhexilftalato no destilado: 75,5%
Massa de resíduo: 1,35 g/s
Concentração molar de dietilhexilftalato no resíduo: 47,1%

As condições de alimentação em ambos os casos são idênticas, com exceção da temperatura, ou seja, para o caso da destilação sem aquecimento no evaporador,

a temperatura inicial foi de 440K. Para o caso da destilação com aquecimento no evaporador, a temperatura inicial foi de 344K e a temperatura do evaporador de 430K, como no capítulo IV.

O valor de temperatura no caso do evaporador sem aquecimento foi determinado de forma a obter os mesmos valores de composição do destilado, para efeito de comparação das condições térmicas e taxa de destilação de ambos os processos.

As simulações com o destilador molecular centrífugo fornecem os resultados conforme ilustrados nas figuras V.4 e V.5.

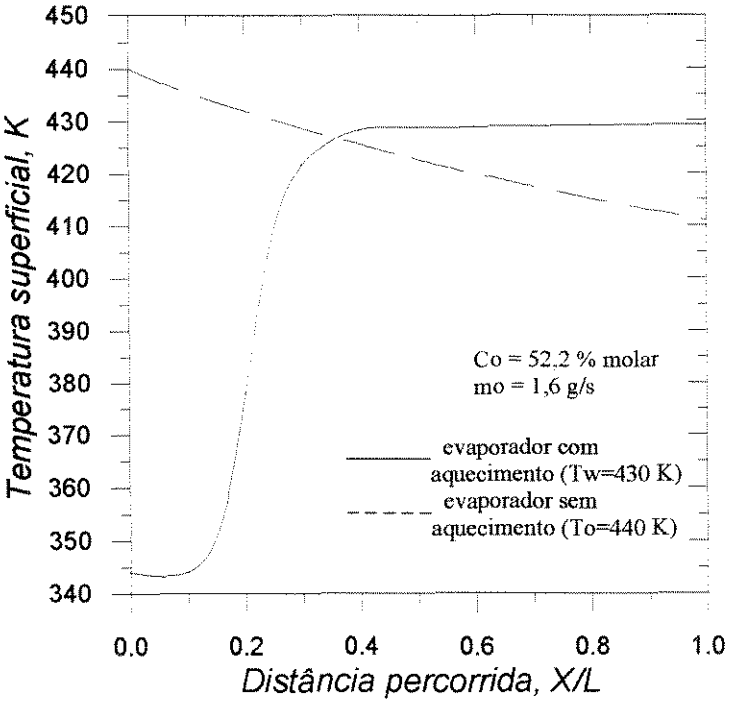


Figura V.4. Perfis das temperaturas superficiais de um destilador molecular centrífugo para o evaporador com aquecimento e sem aquecimento.

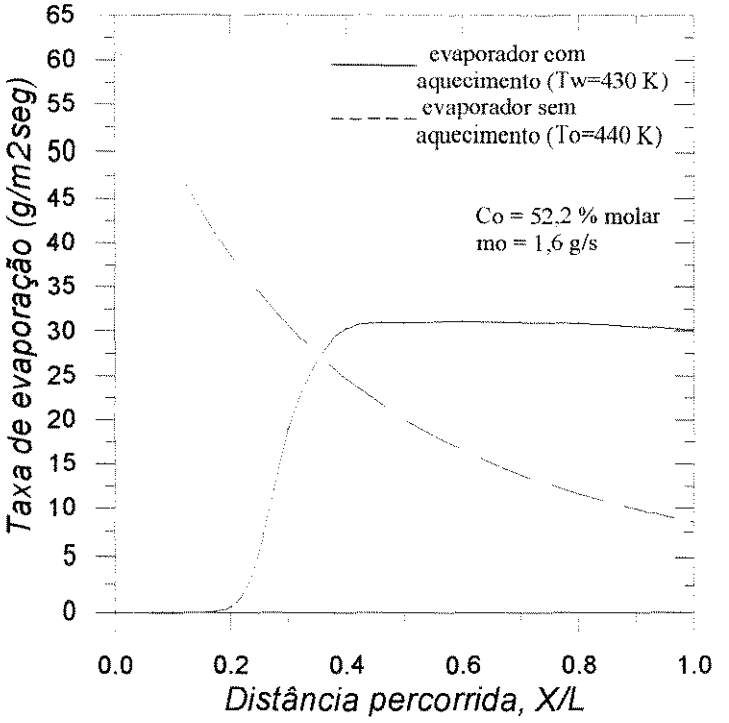


Figura V.5. Perfis das taxas de evaporação de um destilador molecular centrífugo para o evaporador com aquecimento e sem aquecimento.

Analisando-se a figura V.4 e os resultados das simulações, nota-se que o processo sem aquecimento apresenta desvantagem, pois expõe o material a uma temperatura maior e assim, favorece a sua decomposição térmica. Da mesma forma, analisando as condições de saída apresentadas anteriormente, nota-se que a taxa de destilado é menor no processo sem aquecimento, e para aumentar a taxa de destilação seria necessário aumentar a temperatura inicial do destilando; porém, conforme comentado anteriormente, o aumento da temperatura, diminuiria o teor de dietilhexilftalato no destilado, além de possibilitar maior decomposição. Portanto, conclui-se que, de uma forma geral, o uso do destilador molecular centrífugo com rotor aquecido apresenta larga vantagens sobre o destilador com rotor sem aquecimento. Ainda, analisando a figura V.4, verifica-se que a temperatura superficial do evaporador sem aquecimento decresce ao longo de toda a destilação por causa do processo de evaporação, o qual consome a energia do filme líquido. No caso do evaporador com aquecimento, ocorre aumento da temperatura até

estabilizar num valor próximo ao do aquecimento, ponto onde a energia consumida pela evaporação é igual a energia fornecida no aquecimento.

A figura V.5 mostra o comportamento da taxa de evaporação no decorrer dos dois casos de destilação analisados. A taxa de evaporação é função forte da temperatura como se observa no início da destilação sem aquecimento onde a temperatura é de 440K, e decresce com a diminuição da temperatura. O caso inverso é observado no processo com aquecimento.

Resumindo, é preferível operar o destilador molecular centrífugo com evaporador com aquecimento em praticamente todos os casos. Já o destilador de filme descendente é preferível que seja operado sem aquecimento nos casos em que ocorra decomposição térmica do produto quando exposto muito tempo a temperaturas elevadas, e com aquecimento quando o composto se decompõe a uma temperatura relativamente alta, representada pela temperatura inicial (do caso do evaporador sem aquecimento), bem como pode-se trabalhar com uma taxa de destilação maior.

V.2. SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS DE DESTILAÇÃO MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE E CENTRÍFUGO PARA UM MESMO SISTEMA

Para efeito de comparação do desempenho dos dois equipamentos de destilação molecular, o de filme descendente e o centrífugo, ambos foram simulados considerando-se aquecimento em seus evaporadores. Por serem equipamentos diferentes, tomou-se como base de cálculo a razão mássica de destilação (destilado/destilando) iguais para ambos equipamentos, e avalia-se a temperatura necessária para um mesmo processo. A temperatura de operação é a variável

analisada, pois é o fator limitante de operação para a maioria das aplicações em destilação molecular.

V.2.1. SISTEMA DIBUTILFTALATO-DIBUTILSEBACATO

O sistema binário dibutilftalato-dibutilsebacato foi utilizado para a simulação dos equipamentos de destilação molecular com as seguintes condições de processos:

- **Destilador molecular de filme descendente:**

  Taxa de alimentação: 50 kg/h

  Temperatura de alimentação: 369 K

  Temperatura do evaporador: 369 K

  Composição molar do dibutilftalato: 50 %

  Dados restantes, conforme condições de processos informados no capítulo III.

Resultados da simulação:

Razão mássica de destilação obtida nessas condições: 21,2% (destilado/destilando)

Composição molar do destilado: 77,5%

Composição molar do resíduo: 42,9%

Tempo de residência: 8 segundos

- **Destilador molecular centrífugo (#):**

  Taxa de alimentação: 1,6 g/s

  Composição molar do dibutilftalato: 50 %

  Razão mássica de destilação: 21,2% (destilado/destilando)

Dados restantes, conforme condições de processos informados no capítulo IV.

Resultados da simulação:

Temperatura do evaporador para obter razão mássica de 21,2%: 383 K

Temperatura de alimentação (80 % da temperatura do evaporador): 307 K

Composição molar do destilado: 77,8%

Composição molar do resíduo: 42,6%

Tempo de residência: 0,2 segundos

(#) Para uma razão de destilação do destilador centrífugo fixa em 21,2% é necessária uma temperatura de 383 K no evaporador. O valor da razão de destilação de 21,2% originou da simulação do destilador de filme descendente nas condições citadas acima.

As composições de saída são muitos próximas, uma vez que se fixou a razão de destilação igual para ambos os processos, contudo, a temperatura de operação obtida na modelagem do destilador centrífugo é maior. A principal razão para esse fato é o tempo de residência ser bem menor que o do destilador de filme descendente, exigindo temperatura maior para se obter uma taxa de evaporação superficial que resulte na razão de destilação esperada de 21,2%. Por outro lado, o tempo de exposição do material é bem menor no destilador centrífugo. A vantagem de um ou outro equipamento no que se refere à decomposição térmica deve ser estudada para cada material. O material se decompõe mais na temperatura superior presente no destilador centrífugo, ou se decompõe mais quando exposto a tempos maiores resultantes da destilação no destilador de filme descendente?

A seguir, estão apresentados os perfis das variáveis de processo de ambos equipamentos. A distância percorrida se refere ao percurso do destilando escoando sobre o evaporador, da alimentação ao ponto final da destilação.

A figura V.6 mostra o comportamento da temperatura superficial do líquido no decorrer da destilação molecular. Nota-se que o perfil de temperatura no destilador centrífugo apresenta um rápido aumento em seu valor no intervalo de 10 a 20% do percurso; varia de 306 K para 383 K. Esse aquecimento é proporcionado pela parede do evaporador a qual se encontra a 383 K. No caso do destilador de filme , a temperatura se mantém bastante estável, pois a alimentação é feita a 369 K, mesma temperatura da parede do evaporador. A pequena queda de temperatura observada logo após a alimentação se deve ao resfriamento devido à evaporação ocorrida na fase líquida destilante.

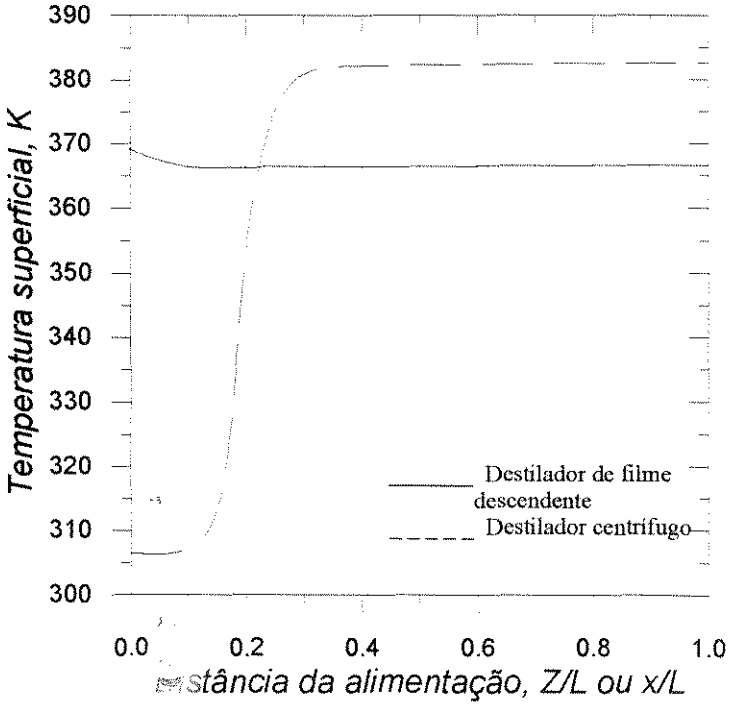


Figura V.6. Perfis de temperatura superficial ao longo da destilação nos destiladores de filme descendente e centrífugo.

A figura V.7 mostra o comportamento da concentração (fração molar) superficial do líquido destilando nos destiladores moleculares. Em ambos destiladores nota-se o decréscimo da concentração no decorrer da destilação. Porém, no destilador centrífugo o decrécimo é mais acentuado após percorrer 40% do evaporador, quando a temperatura atinge valores máximos, como verificado na figura V.6.

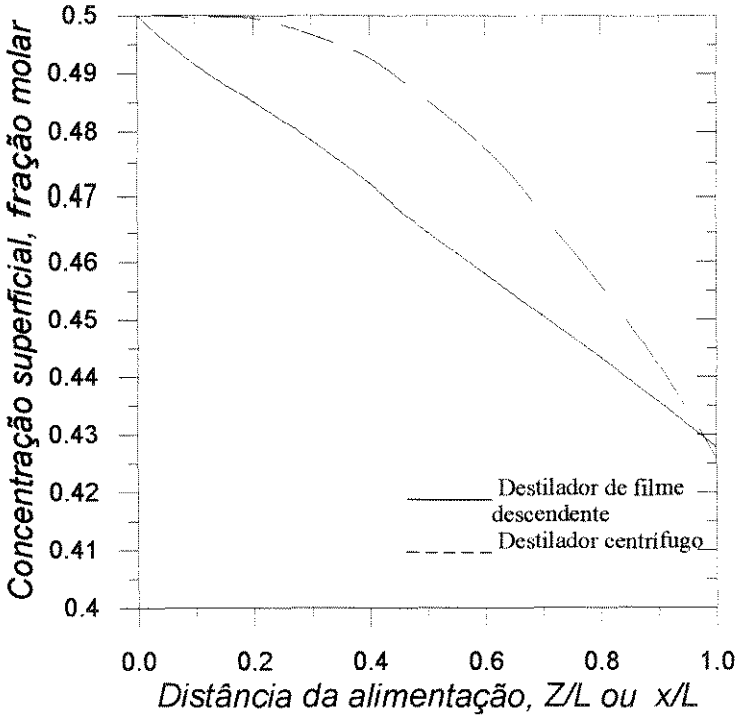


Figura V.7. Perfis de concentração superficial dos destiladores de filme descendente e centrífugo.

A figura V.8 mostra o comportamento da taxa de evaporação do líquido no decorrer da destilação molecular. A taxa de evaporação é função forte da temperatura. Portanto, a taxa de evaporação é aproximadamente constante para o destilador de filme descendente onde a temperatura superficial é também constante (vide figura V.6), e aumenta expressivamente no destilador centrífugo no decorrer da destilação conforme a temperatura superficial do filme líquido se eleva (vide figura V.6).

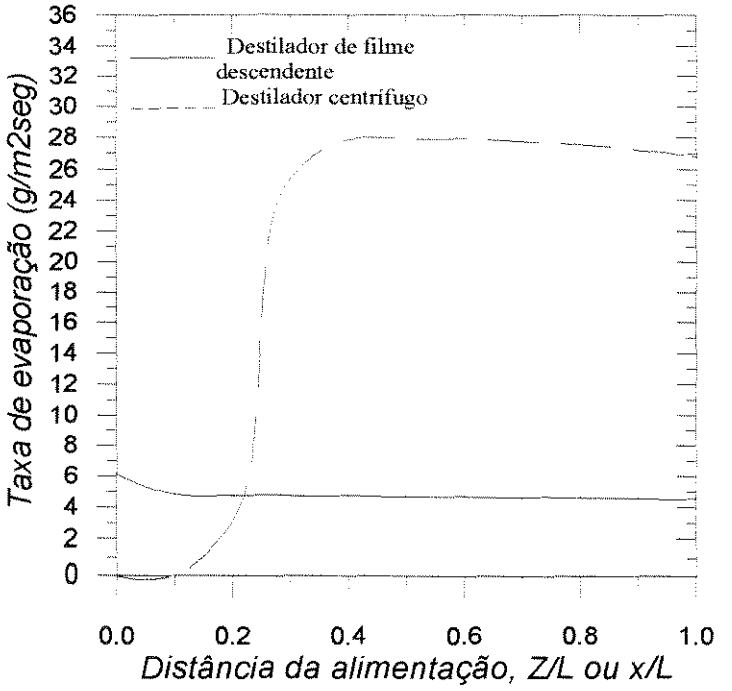


Figura V.8. Perfis da taxa de evaporação dos destiladores de filme descendente e centrífugo.

A figura V.9 mostra o comportamento do total destilado no decorrer da destilação molecular. Para ambos destiladores, a quantidade destilada aumenta, porém esse valor no destilador molecular centrífugo é bem menor do que o valor do destilador de filme descendente (este último apresenta características construtivas diferentes e dimensões maiores).

A figura V.10 mostra o comportamento do fator de separação no decorrer da destilação molecular para ambos equipamentos. O fator de separação, conforme já comentado, é função inversa forte da temperatura. Portanto, nota-se, analisando as figuras V.6 e V.10, a correspondência desse fenômeno. Nota-se também na figura V.10, próximo ao final da destilação, que o fator de separação para ambos equipamentos apresenta ligeira queda em seu valor. Esse fato é explicado pela redução do componente mais volátil.

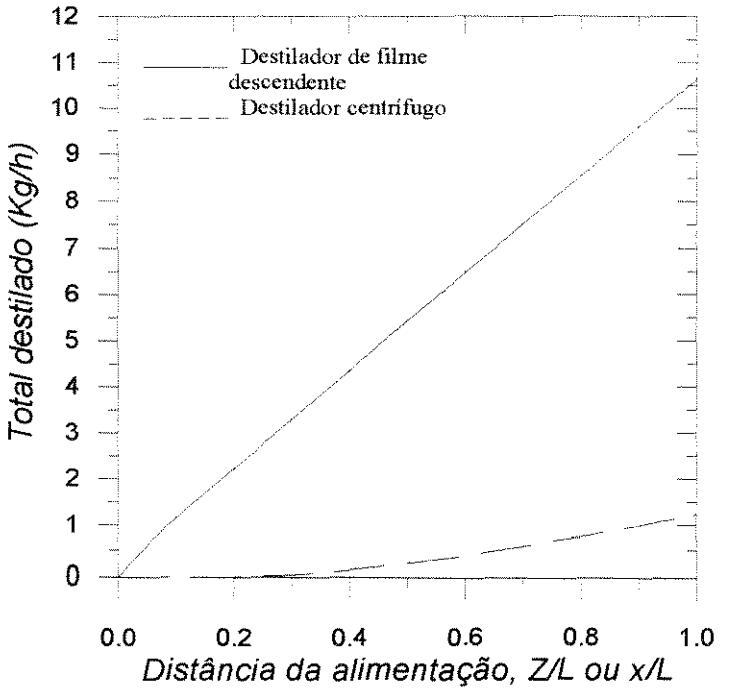


Figura V.9. Perfis do total de destilado ao longo da destilação nos destiladores de filme descendente e centrífugo.

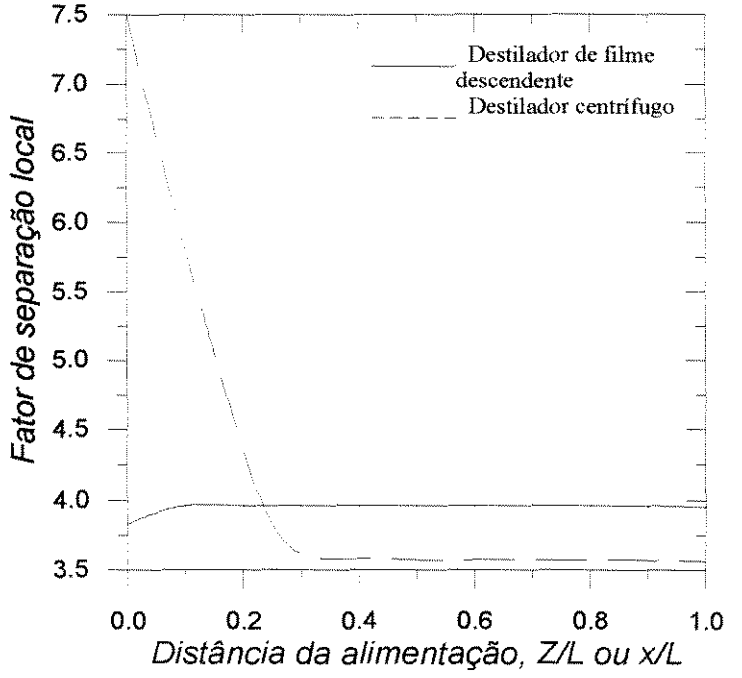


Figura V.10. Perfis do fator de separação dos destiladores de filme descendente e centrífugo.

A figura V.11 apresenta o comportamento da composição local do destilado no decorrer da destilação molecular. Devido ao alto fator de separação do

destilador molecular no início de sua destilação, a composição do componente mais volátil aparece em altas concentrações. A tendência de decréscimo da composição local do destilado no decorrer da destilação em ambos equipamentos se deve principalmente ao empobrecimento do componente mais volátil na fase líquida (depleção).

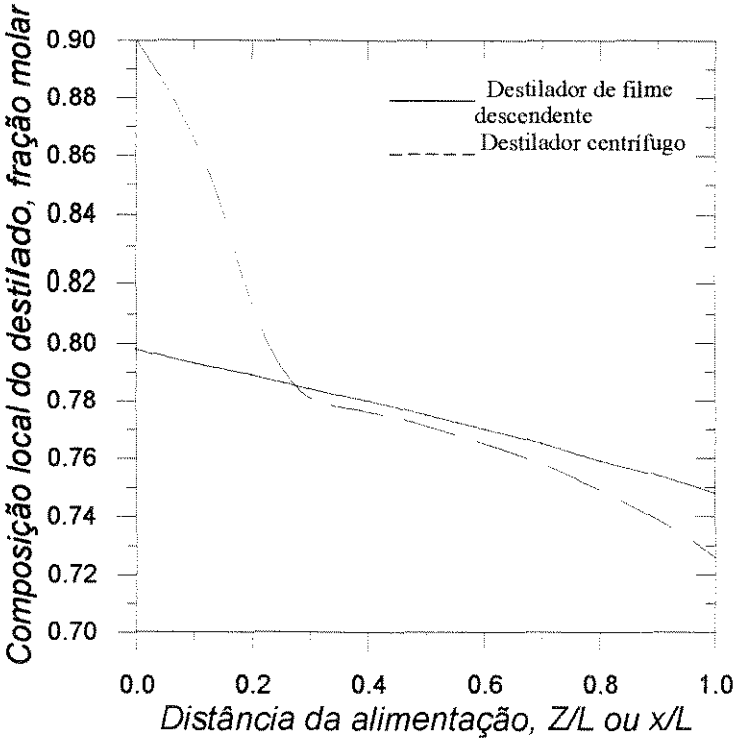


Figura V.11. Perfis de composição local do destilado dos destiladores de filme descendente e centrífugo.

V.2.2. SISTEMA DIETILHEXILFTALATO-DIETILHEXILSEBACATO

O sistema binário dietilexilftalato-dietilexilsebacato foi utilizado para a simulação dos equipamentos de destilação molecular com as seguintes condições de processos:

- **Destilador molecular centrífugo:**

  Taxa de alimentação: 1,6 g/s

  Temperatura de alimentação: 344 K

Temperatura do evaporador: 430 K

Composição molar do dietilexilftalato: 52,2 %

Dados restantes, conforme condições de processos informados no capítulo IV.

Resultados da simulação:

Razão mássica de destilação obtida nessas condições: 30,3% (destilado/destilando)

Composição molar do destilado: 75,6%

Composição molar do resíduo: 43,6%

Tempo de residência: 0,2 segundos

- **Destilador molecular de filme descendente:**

Taxa de alimentação: 50 kg/h

Composição molar do dietilexilftalato: 52,2 %

Razão mássica de destilação: 30,3% (destilado/destilando)

Dados restantes, conforme condições de processos informados no capítulo III.

Resultados da simulação:

Temperatura do evaporador para obter razão mássica de 30,3%: 413 K

Temperatura de alimentação(igual à temperatura do evaporador):413 K

Composição molar do destilado: 76,1%

Composição molar do resíduo: 43,2%

Tempo de residência: 8 segundos

Para uma razão de destilação do destilador de filme descendente fixa em 30,3% é necessário uma temperatura de 413 K no evaporador. O valor da razão de

destilação de 30,3% originou da simulação do destilador centrífugo nas condições citadas acima.

As composições de saída são muitos próximas uma vez que se fixou a razão de destilação igual para ambos os processos, contudo, a temperatura de operação obtida na modelagem do destilador centrífugo é maior. Como comentado no ítem V.2.1, a principal razão para esse fato é o tempo de residência ser bem menor que o do destilador de filme descendente, exigindo temperatura maior para se obter uma taxa de evaporação superficial que promova a razão de destilação esperada de 30,3%. A análise do comportamento térmico desses sistemas é o mesmo que no ítem V.2.1.

A seguir, estão apresentados os perfis das variáveis de processo de ambos os equipamentos. A distância percorrida se refere ao percurso do destilando escoando sobre o evaporador, da alimentação ao ponto final da destilação.

A figura V.12 mostra o comportamento da temperatura superficial do líquido no decorrer da destilação molecular. Nota-se que o perfil de temperatura no destilador centrífugo apresenta um acentuado aumento em seu valor no intervalo de 10 a 30% do percurso; varia de 350 K para 428 K. Esse aquecimento é proporcionado pela parede do evaporador a qual se encontra a 430 K. No caso do destilador de filme , a temperatura se mantém bastante estável, pois a alimentação é feita a 413 K, mesma temperatura da parede do evaporador. A pequena queda de temperatura observada logo após a alimentação se deve ao resfriamento devido à evaporação.

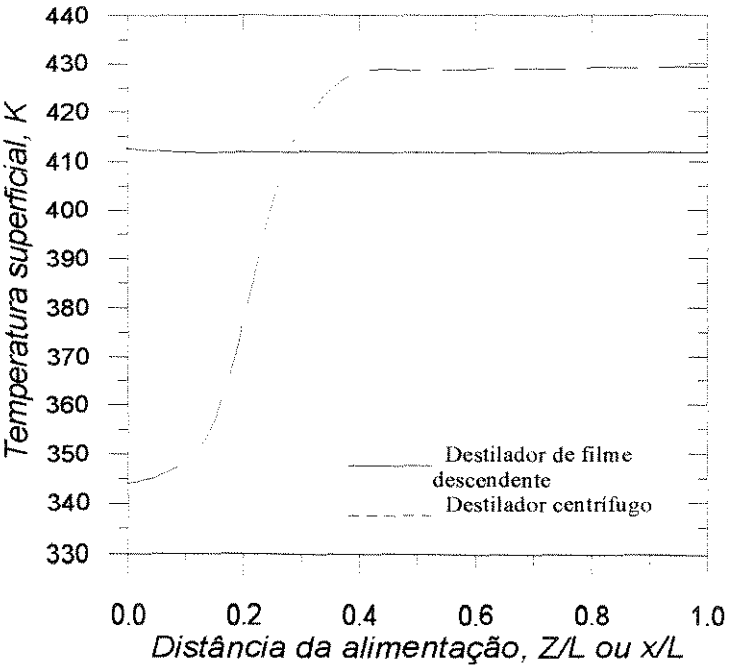


Figura V.12. Perfis de temperatura superficial dos destiladores de filme descendente e centrífugo.

A figura V.13 mostra o comportamento da concentração superficial do líquido destilando nos destiladores moleculares. Em ambos destiladores nota-se o decréscimo da concentração no decorrer da destilação. Porém, no destilador centrífugo o decrécimo é mais acentuado após percorrer 35% do evaporador, quando a temperatura atinge valores máximos, como verificado na figura V.12.

A figura V.14 mostra o comportamento da taxa de evaporação do líquido no decorrer da destilação molecular. A taxa de evaporação é função forte da temperatura. Portanto, a taxa de evaporação é aproximadamente constante para o destilador de filme descendente onde a temperatura superficial é também constante (veja figura V.12), e aumenta expressivamente no destilador centrífugo no decorrer da destilação conforme a temperatura superficial do filme líquido se eleva (veja figura V.12).

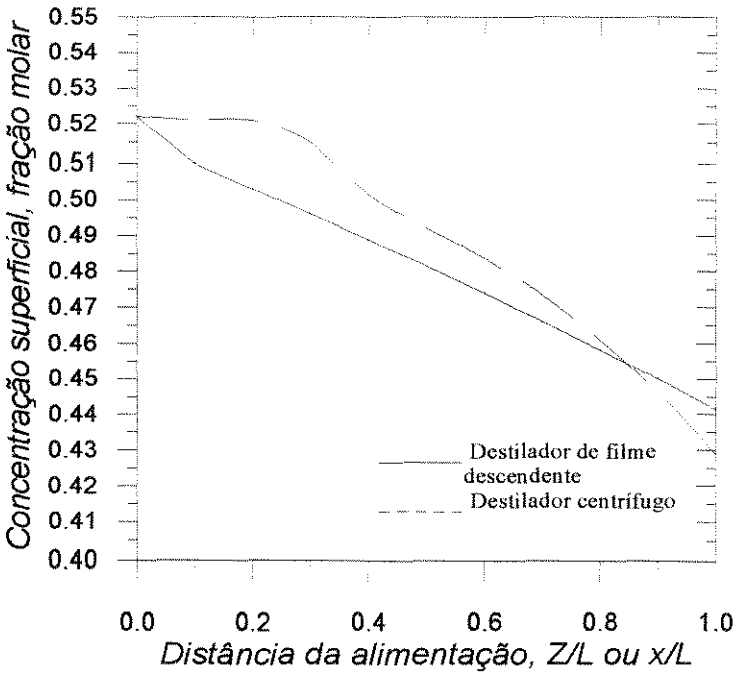


Figura V.13. Perfis de concentração superficial dos destiladores de filme descendente e centrífugo.

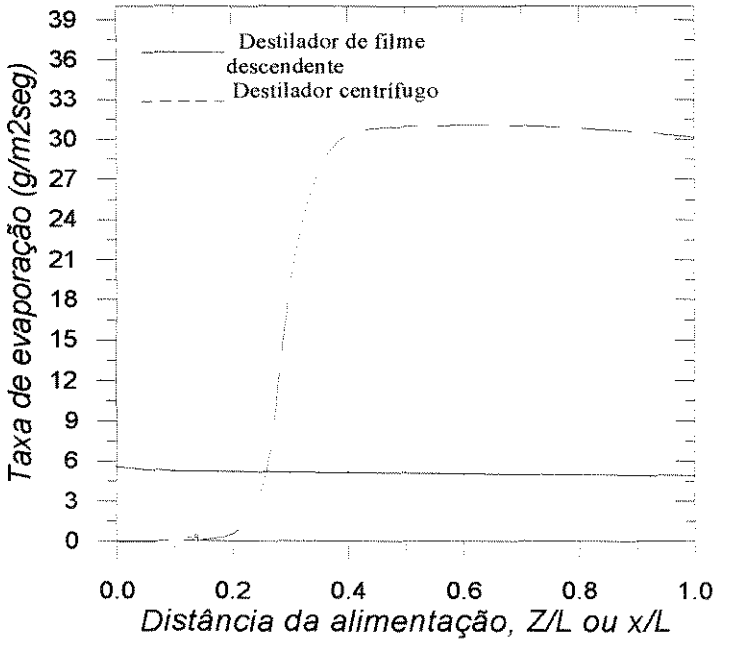


Figura V.14. Perfis da taxa de evaporação dos destiladores de filme e centrífugo.

A figura V.15 mostra o comportamento do total destilado no decorrer da destilação molecular. Para ambos destiladores, a quantidade destilada aumenta, porém, esse valor no destilador molecular centrífugo é bem menor que o valor do

destilador de filme descendente (este último apresenta características construtivas diferentes e dimensões maiores).

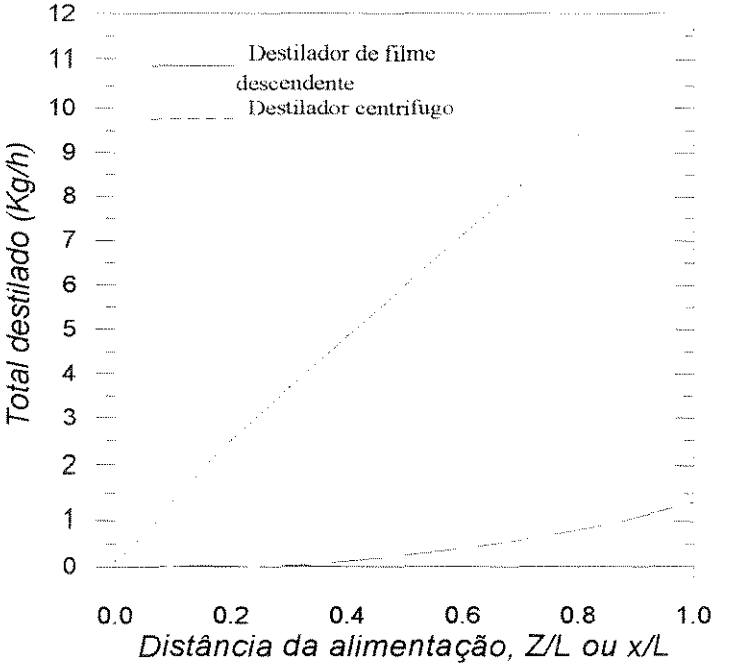


Figura V.15. Perfis do total de destilado dos destiladores de filme descendente e centrífugo.

A figura V.16 mostra o comportamento do fator de separação no decorrer da destilação molecular para ambos equipamentos. O fator de separação, conforme já comentado, é função inversa forte da temperatura. Portanto, nota-se, analisando as figuras V.12 e V.16, a correspondência desse fenômeno. Nota-se também na figura V.16, próximo ao final da destilação, que o fator de separação para ambos equipamentos apresenta ligeira queda em seu valor. Esse fato é explicado pela redução do componente mais volátil.

A figura V.17 apresenta o comportamento da composição local do destilado no decorrer da destilação molecular. Devido ao alto fator de separação do destilador molecular no início de sua destilação, a composição do componente mais volátil aparece em altas concentrações. A tendência de decréscimo da composição local do destilado no decorrer da destilação em ambos equipamentos se deve

principalmente ao empobrecimento do componente mais volátil na fase líquida (depleção).

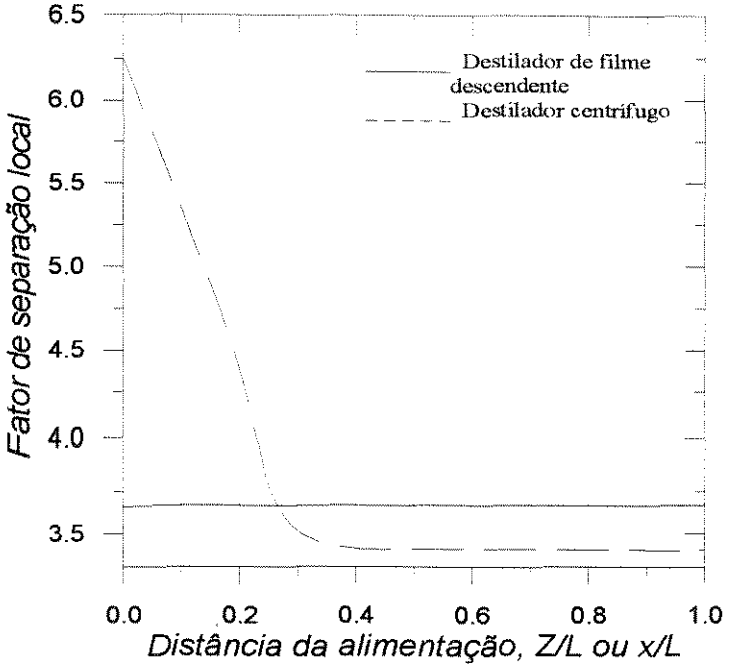


Figura V.16. Perfis do fator de separação dos destiladores de filme e centrífugo.

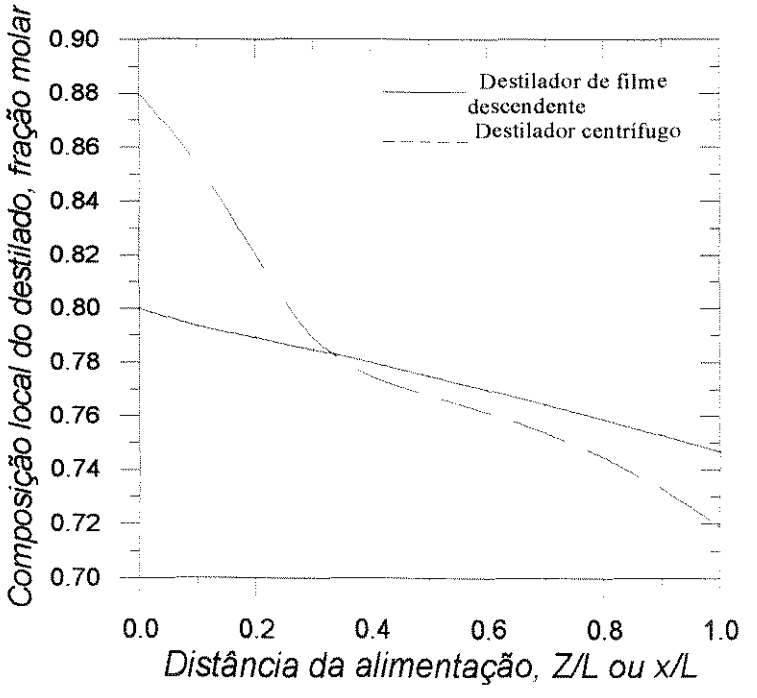


Figura V.17. Perfis da composição local do destilado dos destiladores de filme descendente e centrífugo.

V.3. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE EM RELAÇÃO ÀS PROPRIEDADES FÍSICAS, TERMODINÂMICAS E DE TRANSPORTE E ÀS CONDIÇÕES DE PROCESSO

Nem sempre se conhece, ou ainda, nem sempre é possível se obter facilmente propriedades de sistemas tão complexos e desconhecidos como são os da química fina. E, muitas vezes, precisa-se recorrer a uma simulação para conhecer, a priori, o comportamento do sistema quando submetido a uma destilação molecular, e este processo envolve inúmeras propriedades. Recorre-se, então, a métodos preditivos para estimar o valor de uma determinada propriedade. Tais métodos sempre apresentam desvios nos resultados inerentes aos seus desenvolvimentos e, normalmente, estes desvios são fornecidos. Portanto, uma análise de sensibilidade é muito útil e importante para se avaliar se este desvio impede de se obter resultados confiáveis na simulação, ou ainda, quanto sensível é o sistema em relação a cada uma destas propriedades. Simulações deste tipo estão apresentadas neste capítulo para destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo. Os erros de estimativas das propriedades segundo métodos apresentados no capítulo III, estão na faixa de 5 a 40% para mais ou para menos do valor real da propriedade. As simulações, a seguir, estão resumidas em tabelas onde as perturbações estão discriminadas normalmente em desvios de um valor padrão da propriedade, e os valores das composições, em fração molar, de saída e o fator de separação médio se refere ao componente mais volátil (A).

V.3.1. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE NO DESTILADOR MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE

O sistema estudado é o dibutilftalato-dibutilsebacato, com alimentação de 50 kg/h da mistura, a 393 K de temperatura e uma composição, em fração molar, de dibutilftalato de 50%, usando o destilador descrito no capítulo III, sem aquecimento.

O componente dibutilftalato, por ser mais volátil, será chamado de componente "A", e o componente dibutilsebacato será chamado de componente "B".

A pressão de vapor é utilizada na equação da taxa de evaporação e tem importância para o cálculo da taxa de destilação e da composição do destilado. É fortemente influenciada pela temperatura da superfície de evaporação (fase líquida).

A tabela V.1 mostra que o fator de separação é muito sensível às perturbações na pressão de vapor do componente A. Para uma perturbação de -20% a +20% do valor padrão, o fator de separação variou de -23% para +24%, aproximadamente. As variáveis, composições molares do resíduo e do destilado e a massa do destilado são moderadamente influenciadas pela pressão de vapor do componente A. A variável massa do resíduo é fracamente sensível à pressão de vapor de A. Com uma perturbação positiva na pressão de vapor do componente A, as variáveis respondem da seguinte forma: a composição molar do destilado, a massa do destilado e o fator de separação variam positivamente, enquanto que a composição molar do resíduo e a massa do resíduo variam negativamente.

A tabela V.2 mostra que o fator de separação também é muito sensível às perturbações na pressão de vapor do componente B. Para uma perturbação de -20% a +20% do valor padrão, o fator de separação variou de +27% para -18%, aproximadamente. A variável composição molar do destilado é moderadamente influenciada pela pressão de vapor do componente B. As variáveis composição molar do resíduo, massas de destilado e resíduo são fracamente sensíveis à pressão de vapor de B. Com uma perturbação positiva na pressão de vapor do componente B, as variáveis respondem da seguinte forma: a composição molar do resíduo e a massa do destilada variam positivamente, enquanto que a composição molar do destilado, a massa do resíduo e o fator de separação variam negativamente.

Tabela V.1. Comportamento das variáveis de processo após perturbação da pressão de vapor do componente dibutilftalato (componente A).

Perturbação na pressão de vapor de A / Variáveis	-20%		-10%		Padrão	+10%		+20%	
	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %	Valor	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %
Composição molar do destilado, em %	73,29	-4,9	75,33	-2,3	77,06	78,55	+1,9	79,85	+3,6
Composição molar do resíduo, em %	44,66	+3,2	43,94	+1,5	43,28	42,69	-1,4	42,14	-2,7
Massa do destilado, em kg/h	10,02	-4,0	10,24	-1,9	10,44	10,62	+1,7	10,79	+3,3
Massa do resíduo, em kg/h	39,98	+1,1	39,76	+0,5	39,56	39,38	-0,5	39,21	-0,9
Fator de separação médio	3,40	-22,8	3,90	-11,5	4,40	4,92	+11,7	5,44	+23,6

Tabela V.2. Comportamento das variáveis de processo após perturbação da pressão de vapor do componente dibutilsebacato (componente B).

Perturbação na pressão de vapor de B / Variáveis	-20%		-10%		Padrão	+10%		+20%	
	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %	Valor	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %
Composição molar do destilado, em %	80,46	+4,4	78,71	+2,1	77,06	75,50	-2,0	74,02	-3,9
Composição molar do resíduo, em %	42,45	-1,9	42,88	-0,9	43,28	43,67	+0,9	44,05	+1,8
Massa do destilado, em kg/h	10,27	-1,7	10,36	-0,8	10,44	10,53	+0,8	10,60	+1,5
Massa do resíduo, em kg/h	39,73	+0,4	39,64	+0,2	39,56	39,48	-0,2	39,40	-0,4
Fator de separação médio	5,58	+26,8	4,92	+11,9	4,40	3,97	-9,7	3,62	-17,8

A equação de pressão de vapor sugerida no capítulo III apresenta erros de estimativas de aproximadamente $\pm$ 5%. Dessa forma, não geraria grandes erros na simulação, conforme nota-se nas tabelas V.1 e V.2 para o sistema em questão. As composições e correntes da destilação apresentariam desvios máximos de $\pm$ 1%, enquanto que o fator de separação apresentaria desvios de $\pm$ 5%, interpolando para perturbações da ordem de 5%, conforme tabela V.1 e V.2. Portanto, a estimativa da pressão de vapor pela equação proposta no capítulo III apresenta bons resultados, com desvio máximo de 1% na composição de "A" na corrente de destilado.

A capacidade calorífica da mistura destilante é utilizada na equação de balanço de energia e tem importância para o cálculo do perfil de temperatura na camada líquida do filme destilante. Esta variável informa a quantidade de calor armazenada no filme líquido. É ligeiramente sensível às variações de temperatura e depende fundamentalmente do tipo da estrutura das moléculas dos compostos envolvidos.

A tabela V.3 mostra que a variável massa do destilado é muito sensível às perturbações na capacidade calorífica da mistura. Para uma perturbação de -20% a +20% do valor padrão, a massa do destilado variou de -14% para +12%, aproximadamente. As variáveis composição molar do resíduo e massa do resíduo são moderadamente influenciadas pela capacidade calorífica da mistura. As variáveis composição molar do destilado e fator de separação são fracamente sensíveis à capacidade calorífica da mistura. Com uma perturbação positiva na capacidade calorífica, as variáveis respondem da seguinte forma: o fator de separação e a massa do destilado variam positivamente, enquanto que as composições molares do destilado e do resíduo, e a massa do resíduo variam negativamente.

Tabela V.3. Comportamento das variáveis de processo após perturbação da capacidade calorífica da mistura destilante.

Perturbação na capacidade calorífica / Variáveis	-20%		-10%		Padrão	+10%		+20%	
	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %	Valor	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %
Composição molar do destilado, em %	77,54	+0,6	77,30	+0,3	77,06	76,84	-0,3	76,63	-0,6
Composição molar do resíduo, em %	44,30	+2,3	43,79	+1,2	43,28	42,80	-1,1	42,33	-2,2
Massa do destilado, em kg/h	9,02	-13,7	9,75	-6,7	10,44	11,10	+6,3	11,73	+12,3
Massa do resíduo, em kg/h	40,98	+3,6	40,25	+1,8	39,56	38,90	-1,7	38,27	-3,3
Fator de separação médio	4,34	-1,4	4,37	-0,7	4,40	4,43	+0,7	4,47	+1,5

O método de estimativa de capacidade calorífica sugerido no capítulo III apresenta erros de aproximadamente $\pm$ 5%. Dessa forma, não geraria grandes erros na simulação, conforme nota-se na tabela V.3 para o sistema em questão. As composições e correntes da destilação e fator de separação apresentariam desvios máximos de $\pm$ 1%, enquanto que a corrente de massa do destilado apresentaria desvios de $\pm$ 3%, interpolando para perturbações da ordem de 5%, conforme tabela V.3. Portanto, a estimativa da capacidade calorífica proposta no capítulo III apresenta bons resultados, com desvio máximo de 1% na composição de "A" na corrente de destilado.

A entalpia de vaporização é utilizada na equação de balanço de energia e tem importância para o cálculo do perfil de temperatura na camada líquida do filme destilante. Esta variável informa a quantidade de calor removida pela evaporação.

É sensível às variações de temperatura e depende fundamentalmente do tipo da estrutura das moléculas dos compostos envolvidos.

A tabela V.4 mostra que a variável massa do destilado é muito sensível às perturbações na entalpia de vaporização do componente A. Para uma perturbação de -20% a +20% do valor padrão, a massa do destilado variou de +11% para -9%, aproximadamente. As variáveis composição molar do resíduo e massa do resíduo são moderadamente influenciadas pela entalpia de vaporização de A. As variáveis composição molar do destilado e fator de separação são fracamente sensíveis à entalpia de vaporização de A. Com uma perturbação positiva na entalpia de vaporização de A, as variáveis respondem da seguinte forma: as composições molares do destilado e do resíduo, e a massa do resíduo, variam positivamente, enquanto que o fator de separação e a massa do destilado variam negativamente.

Tabela V.4. Comportamento das variáveis de processo após perturbação da entalpia de vaporização do componente dibutilftalato (componente A).

Perturbação na entalpiade vapor de A / Variáveis	-20%		-10%		Padrão	+10%		+20%	
	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %	Valor	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %
Composição molar do destilado, em %	76,66	-0,6	76,87	-0,3	77,06	77,23	+0,2	77,38	+0,4
Composição molar do resíduo, em %	42,43	-2,0	42,88	-0,9	43,28	43,63	+0,8	43,95	+1,6
Massa do destilado, em kg/h	11,61	+11,2	10,99	+5,3	10,44	9,54	-4,7	9,51	-9,0
Massa do resíduo, em kg/h	38,39	-3,0	39,01	-1,4	39,56	40,05	+1,2	40,49	+2,4
Fator de separação médio	4,46	+1,2	4,43	+0,6	4,40	4,38	-0,5	4,36	-0,9

A tabela V.5 mostra que a variável massa do destilado é moderadamente sensível às perturbações na entalpia de vaporização de B. Para uma perturbação de -20% a +20% do valor padrão, a massa do destilado variou de +3% para -3%, aproximadamente. As variáveis composição molar do resíduo, massa do resíduo, composição molar do destilado e fator de separação são fracamente à de entalpia de vaporização de B. Com uma perturbação positiva na entalpia de vaporização de B, as variáveis respondem da seguinte forma: as composições molares do destilado e do resíduo, e a massa do resíduo, variam positivamente, enquanto que o fator de separação e a massa do destilado variam negativamente.

Tabela V.5. Comportamento das variáveis de processo após perturbação da entalpia de vaporização do componente dibutilsebacato (componente B).

Perturbação na entalpiade vapor de B / Variáveis	-20%		-10%		Padrão	+10%		+20%	
	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %	Valor	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %
Composição molar do destilado, em %	76,94	-0,2	77,00	-0,1	77,06	77,11	+0,1	77,20	+0,1
Composição molar do resíduo, em %	43,03	-0,6	43,15	-0,3	43,28	43,40	+0,3	43,52	+0,5
Massa do destilado, em kg/h	10,79	+3,4	10,62	+1,7	10,44	10,28	-1,6	10,12	-3,1
Massa do resíduo, em kg/h	39,21	-0,9	39,38	-0,5	39,56	39,72	+0,4	39,88	+0,8
Fator de separação médio	4,42	+0,4	4,41	+0,2	4,40	4,40	-0,2	4,39	-0,3

A equação de entalpia de vaporização sugerida no capítulo III apresenta erros de estimativas de aproximadamente $\pm$ 4%. Dessa forma, não geraria grandes erros na simulação, conforme nota-se nas tabelas V.4 e V.5 para o sistema em questão. As composições e correntes da destilação e fator de separação apresentariam desvios máximos de $\pm$ 1%, interpolando para perturbações da ordem de 4%,

conforme tabela V.4 e V.5. Portanto, a estimativa da entalpia de vaporização pela equação proposta no capítulo III apresenta bons resultados, com desvio máximo de 1% na composição de "A" no destilado.

A condutividade térmica da mistura destilante é utilizada na equação de balanço de energia e tem importância para o cálculo do perfil de temperatura na camada líquida do filme destilante. Esta variável informa com qual taxa o calor é transferido pelo filme líquido até a superfície de evaporação. É ligeiramente sensível às variações de temperatura e depende fundamentalmente do tipo da estrutura das moléculas dos compostos envolvidos.

A tabela V.6 mostra que as variáveis composições molares do destilado e do resíduo, massas do destilado e do resíduo, e fator de separação são fracamente sensíveis à condutividade térmica da mistura destilante. Com uma perturbação positiva na condutividade térmica, as variáveis respondem da seguinte forma: a massa do destilado, varia positivamente. As composições molares do destilado e do resíduo, a massa do resíduo, e o fator de separação variam negativamente.

As equações de condutividade térmica sugeridas no capítulo III apresentam erros de estimativas de aproximadamente $\pm$ 20%. Dessa forma, não gerariam grandes erros na simulação, conforme nota-se na tabela V.6 para o sistema em questão. As composições e correntes da destilação e fator de separação apresentariam desvios máximos de $\pm$ 0,1%, conforme tabela V.6. Portanto, a estimativa da condutividade térmica da mistura pelas equações propostas no capítulo III apresenta bons resultados.

Tabela V.6. Comportamento das variáveis de processo após perturbação da condutividade térmica da mistura destilante.

Perturbação na condutividade térmica / Variáveis	-20%		-10%		Padrão	+10%		+20%	
	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %	Valor	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %
Composição molar do destilado, em %	77,08	+0,1	77,08	+0,1	77,06	77,05	-0,1	77,04	-0,1
Composição molar do resíduo, em %	43,30	+0,1	43,29	+0,1	43,28	43,28	-0,1	43,30	-0,1
Massa do destilado, em kg/h	10,41	-0,3	10,43	-0,2	10,44	10,50	+0,1	10,47	+0,2
Massa do resíduo, em kg/h	39,59	+0,1	39,57	+0,1	39,56	39,54	-0,1	39,53	-0,1
Fator de separação médio	4,41	+0,1	4,40	+0,1	4,40	4,40	-0,1	4,40	-0,1

A difusividade mássica da mistura destilante é utilizada na equação de balanço de massa e tem importância para o cálculo do perfil de concentração na camada líquida do filme destilante. Esta variável informa com qual taxa os componentes são transferidos pelos filme líquido até a superfície de evaporação. É ligeiramente sensível às variações de temperatura e depende fundamentalmente do tipo da estrutura das moléculas dos compostos envolvidos.

A tabela V.7 mostra que as variáveis composições molares do destilado e do resíduo, massas do destilado e do resíduo, e fator de separação são fracamente sensíveis à difusividade mássica da mistura destilante. Com uma perturbação positiva na difusividade mássica, as variáveis respondem da seguinte forma: a composição molar do destilado e o fator de separação, variam positivamente, enquando que a composição molar do resíduo e as massas do destilado e do resíduo praticamente permaneceram constantes.

Tabela V.7. Comportamento das variáveis de processo após perturbação da difusividade mássica da mistura destilante.

Perturbação na difusividade mássica / Variáveis	-20%		-10%		Padrão	+10%		+20%	
	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %	Valor	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %
Composição molar do destilado, em %	77,02	-0,1	77,04	-0,1	77,06	77,10	+0,1	77,10	+0,1
Composição molar do resíduo, em %	43,30	0	43,30	0	43,28	43,30	-0,1	43,30	0
Massa do destilado, em kg/h	10,44	-0,1	10,44	-0,1	10,44	10,44	-0,1	10,44	-0,1
Massa do resíduo, em kg/h	39,60	0	39,60	0	39,56	39,60	0	39,60	0
Fator de separação médio	4,40	-0,2	4,40	-0,1	4,40	4,41	+0,1	4,41	+0,2

As equações de difusividade mássica sugeridas no capítulo III apresentam erros de estimativas de aproximadamente $\pm$ 20%. Dessa forma, não gerariam grandes erros na simulação, conforme nota-se na tabela V.7 para o sistema em questão. As composições e correntes da destilação e fator de separação apresentariam desvios máximos de $\pm$ 0,1%, conforme tabela V.7. Portanto, a estimativa da difusividade mássica da mistura pelas equações propostas no capítulo III apresenta bons resultados.

A densidade mássica da mistura destilante é utilizada na equação de balanço de massa e tem importância para o cálculo dos perfis de velocidade e espessura camada líquida do filme destilante. É ligeiramente sensível às variações de temperatura.

A tabela V.8 mostra que as variáveis composições molares do destilado e do resíduo, massas do destilado e do resíduo, e fator de separação são fracamente sensíveis à densidade mássica da mistura destilante. Com uma perturbação positiva na densidade mássica, as variáveis respondem da seguinte forma: a composição molar do destilado, a massa do destilado e o fator de separação variam positivamente, enquanto que a composição molar do resíduo e a massa do resíduo variam negativamente.

Tabela V.8. Comportamento das variáveis de processo após perturbação da densidade mássica da mistura destilante.

Perturbação na densidade mássica / Variáveis	-20%		-10%		Padrão	+10%		+20%	
	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %	Valor	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %
Composição molar do destilado, em %	77,00	-0,1	77,03	-0,1	77,06	77,08	+0,1	77,09	+0,1
Composição molar do resíduo, em %	43,30	+0,1	43,29	+0,1	43,28	43,28	-0,1	43,28	-0,1
Massa do destilado, em kg/h	10,42	-0,2	10,43	-0,1	10,44	10,45	+0,1	10,46	+0,2
Massa do resíduo, em kg/h	39,60	+0,1	39,57	+0,1	39,56	39,55	-0,1	39,54	-0,1
Fator de separação médio	4,39	-0,4	4,40	-0,2	4,40	4,41	+0,1	4,41	+0,2

As equações de densidade mássica sugeridas no capítulo III apresentam erros de estimativas de aproximadamente $\pm$ 5%. Dessa forma, não gerariam grandes erros na simulação, conforme nota-se na tabela V.8 para o sistema em questão. As composições e correntes da destilação e fator de separação apresentariam desvios máximos de $\pm$ 0,1%, extrapolando para perturbações da ordem de 5%, conforme tabela V.8. Portanto, a estimativa da densidade mássica da mistura pelas equações propostas no capítulo III apresenta bons resultados.

A viscosidade da mistura destilante é utilizada na equação de balanço de massa e tem importância para o cálculo dos perfis de velocidade e espessura camada líquida do filme destilante. É fortemente sensível às variações de temperatura.

A tabela V.9 mostra que as variáveis composições molares do destilado e do resíduo, massas do destilado e do resíduo, e fator de separação são fracamente sensíveis à viscosidade da mistura destilante. Com uma perturbação positiva na viscosidade, as variáveis respondem da seguinte forma: a composição molar do resíduo e a massa do resíduo variam positivamente, enquanto que a composição molar do destilado, a massa do destilado e o fator de separação variam negativamente.

As equações de viscosidade sugeridas no capítulo III apresentam erros de estimativas de aproximadamente $\pm$ 40%. Dessa forma, não gerariam grandes erros na simulação, conforme nota-se na tabela V.9 para o sistema em questão. As composições e correntes da destilação e fator de separação apresentariam desvios máximos de $\pm$ 0,1%, interpolando para perturbações da ordem de 40%, conforme tabela V.9. Portanto, a estimativa da viscosidade da mistura pelas equações propostas no capítulo III apresenta bons resultados.

Tabela V.9. Comportamento das variáveis de processo após perturbação da viscosidade da mistura destilante.

Perturbação na viscosidade / Variáveis	-50%		-20%		Padrão	+20%		+50%	
	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %	Valor	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %
Composição molar do destilado, em %	77,07	+0,1	77,06	0	77,06	77,06	-0,1	77,05	-0,1
Composição molar do resíduo, em %	43,27	-0,1	43,28	-0,1	43,28	43,30	+0,1	43,30	+0,1
Massa do destilado, em kg/h	10,48	+0,3	10,45	+0,1	10,44	10,44	-0,1	10,42	-0,2
Massa do resíduo, em kg/h	39,52	-0,1	39,55	-0,1	39,56	39,56	+0,1	39,58	+0,1
Fator de separação médio	4,41	+0,1	4,40	+0,1	4,40	4,40	-0,1	4,40	-0,1

O livre percurso médio da mistura destilante é utilizado na equação da taxa de evaporação e tem importância para o cálculo da taxa de destilação e da composição do destilado. É fortemente influenciada pela temperatura da fase vapor (temperatura da superfície de evaporação) e pela pressão do sistema, e depende fundamentalmente do tipo de estrutura dos compostos envolvidos.

A tabela V.10 mostra que a variável massa do destilado é moderadamente sensível ao cálculo do livre percurso médio. As variáveis composições molares do destilado e do resíduo, massa do resíduo, e fator de separação são fracamente sensíveis ao cálculo do livre percurso médio das moléculas que compõem a mistura destilante. Com uma perturbação positiva no livre percurso médio, as variáveis respondem da seguinte forma: a massa do destilado e o fator de separação variam positivamente, enquanto que a composição molar do resíduo e a massa do resíduo

variam negativamente. A composição molar do destilado praticamente se mantém constante.

Tabela V.10. Comportamento das variáveis de processo após perturbação do livre percurso médio da mistura destilante.

Perturbação no livre percurso médio / Variáveis	-90%		-50%		Padrão	+100%		+200%	
	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %	Valor	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %
Composição molar do destilado, em %	77,06	0	77,06	0	77,06	77,06	0	77,06	0
Composição molar do resíduo, em %	43,29	+0,1	43,29	+0,1	43,28	43,18	-0,2	42,89	-0,9
Massa do destilado, em kg/h	10,44	-0,1	10,44	-0,1	10,44	10,57	+1,2	10,91	+4,4
Massa do resíduo, em kg/h	39,56	0	39,56	0	39,56	39,43	-0,3	39,09	-1,2
Fator de separação médio	4,40	-0,1	4,40	-0,1	4,40	4,42	+0,4	4,47	+1,6

V.3.1.1. PERTURBAÇÃO NAS CONDIÇÕES DE PROCESSO

A seguir, no sentido de completar os estudos de sensibilidade, estão analisados os efeitos no processo de destilação molecular após perturbações das condições de operação como, por exemplo, a temperatura inicial, a taxa de alimentação e a composição inicial.

A tabela V.11 mostra que as variáveis composições molares do destilado e do resíduo, massas do destilado e do resíduo, e fator de separação são fortemente sensíveis à variação da temperatura inicial da mistura destilante, principalmente para a taxa de destilação. Para uma perturbação de -10% a +10% do valor padrão, a

massa do destilado variou de -76% para +105%, aproximadamente. Com uma perturbação positiva na temperatura inicial, as variáveis respondem da seguinte forma: a massa do resíduo, varia positivamente, enquanto que as composições molares do destilado e do resíduo, a massa do destilado, e o fator de separação variam negativamente.

Tabela V.11. Comportamento das variáveis de processo após perturbação da temperatura inicial da mistura destilante.

Perturbação na temperatura inicial / Variáveis	-10%		-5%		Padrão	+5%		+10%	
	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %	Valor	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %
Composição molar do destilado, em %	81,31	+5,5	79,19	+2,7	77,06	74,97	-2,7	72,99	-5,3
Composição molar do resíduo, em %	48,37	+11,7	46,10	+6,5	43,28	40,34	-6,8	37,42	-13,6
Massa do destilado, em kg/h	2,56	-75,5	6,12	-41,4	10,44	15,19	+45,5	21,38	+105
Massa do resíduo, em kg/h	47,44	+19,9	43,87	+10,9	39,56	34,81	-12,0	28,62	-27,7
Fator de separação médio	4,64	+5,5	4,44	+1,0	4,40	4,38	-0,4	4,32	-1,8

A tabela V.12 mostra que as variáveis composições molares do destilado e do resíduo, massas do destilado e do resíduo, e fator de separação são fortemente sensíveis à variação da concentração inicial da mistura destilante, principalmente a composição molar do resíduo. Para uma perturbação de -40% a +40% do valor padrão da composição inicial do componente A, a composição do resíduo variou de -46% para +51%, aproximadamente. Com uma perturbação positiva na composição molar do componente A, as variáveis respondem da seguinte forma: as composições

molares do destilado e do resíduo, e a massa do destilado variam positivamente, enquanto que a massa do resíduo e o fator de separação variam negativamente.

Tabela V.12. Comportamento das variáveis de processo após perturbação da composição inicial da mistura destilante.

Perturbação na concentração inicial de A / Variáveis	-40%		-20%		Padrão	+20%		+40%	
	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %	Valor	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %
Composição molar do destilado, em %	58,01	-24,7	68,72	-10,8	77,06	83,67	+8,6	89,00	+15,5
Composição molar do resíduo, em %	23,48	-45,8	33,06	-23,6	43,28	54,00	+24,8	65,13	+50,5
Massa do destilado, em kg/h	9,73	-6,8	10,10	-3,3	10,44	10,76	+3,0	11,04	+5,7
Massa do resíduo, em kg/h	40,27	+1,8	39,90	+0,9	39,56	39,24	-0,8	38,96	-1,5
Fator de separação médio	4,50	+2,3	4,45	+1,0	4,40	4,36	-0,9	4,33	-1,6

A tabela V.13 mostra que as variáveis massa do destilado e massa do resíduo variam sobremaneira, conforme esperado, devido ao aumento da taxa de alimentação. As composições molares do destilado e do resíduo, as massas do destilado e do resíduo, e o fator de separação são ligeiramente sensíveis à variação da taxa de alimentação da mistura destilante. Para uma perturbação de -50% a +50% do valor padrão, o fator de separação variou de +7% para -4%, aproximadamente. Com uma perturbação positiva na taxa de alimentação, as variáveis respondem da seguinte forma: a composição molar do resíduo, a massa do destilado e a massa do resíduo, variam positivamente, enquanto que a composição molar do destilado e o fator de separação variam negativamente.

Tabela V.13. Comportamento das variáveis de processo após perturbação da taxa de alimentação da mistura destilante.

Perturbação na taxa de alimentação / Variáveis	-50%		-20%		Padrão	+20%		+50%	
	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %	Valor	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %
Composição molar do destilado, em %	77,11	+0,1	77,07	+0,1	77,06	77,05	-0,1	77,03	-0,1
Composição molar do resíduo, em %	41,65	-3,8	42,75	-1,2	43,28	43,71	+1,0	44,23	+2,2
Massa do destilado, em kg/h	6,18	-40,9	8,87	-15,1	10,44	11,89	+13,9	13,86	+32,7
Massa do resíduo, em kg/h	18,82	-52,4	31,13	-21,3	39,56	48,11	+21,6	61,14	+54,6
Fator de separação médio	4,72	+7,2	4,50	+2,3	4,40	4,32	-1,8	4,23	-3,9

V.3.2. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE NO DESTILADOR MOLECULAR CENTRÍFUGO

O sistema estudado é o dietilhexilftalato-dietilhexilsebacato, com alimentação de 1,6 g/s da mistura, a 344 K de temperatura e uma composição molar de 52,2%, usando o destilador descrito no capítulo IV, com evaporador aquecido a 430 K. O componente dietilhexilftalato, por ser mais volátil, será chamado de componente "A", e o componente dietilhexilsebacato será chamado de componente "B".

A tabela V.14 mostra que o fator de separação é muito sensível às perturbações na pressão de vapor do componente A. Para uma perturbação de -20% a +20% do valor padrão, o fator de separação variou de -24% para +26%, aproximadamente. As variáveis composições molares do resíduo e do destilado, as massas do destilado e do resíduo são moderadamente influenciadas pela pressão de

vapor do componente A. Com uma perturbação positiva na pressão de vapor do componente A, as variáveis respondem da seguinte forma: a composição molar do destilado, a massa destilada e o fator de separação variam positivamente, enquanto que a composição molar do resíduo e a massa do resíduo variam negativamente.

Tabela V.14. Comportamento das variáveis de processo após perturbação da pressão de vapor do componente dietilhexilftalato (componente A).

Perturbação na pressão de vapor de A / Variáveis	-20%		-10%		Padrão	+10%		+20%	
	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %	Valor	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %
Composição molar do destilado, em %	72,32	-4,4	74,13	-2,0	75,64	76,90	+1,7	77,98	+3,1
Composição molar do resíduo, em %	46,03	+5,7	44,8	+2,8	43,58	42,34	-2,8	41,11	-5,7
Massa do destilado, em g/s	0,32	-12,8	0,35	-6,3	0,37	0,39	+6,0	0,41	+11,7
Massa do resíduo, em g/s	1,28	+3,8	1,25	+1,9	1,23	1,21	-1,8	1,19	-3,5
Fator de separação médio	3,06	-23,8	3,53	-12,2	4,02	4,53	+12,8	5,07	+26,2

A tabela V.15 mostra que o fator de separação é muito sensível às perturbações na pressão de vapor do componente B. Para uma perturbação de -20% a +20% do valor padrão, o fator de separação variou de +27% para -18%, aproximadamente. As variáveis composição molar do destilado e a massa do destilado são moderadamente influenciadas pela pressão de vapor do componente B. As variáveis composição molar do resíduo, a massa do resíduo são fracamente sensíveis à pressão de vapor de B. Com uma perturbação positiva na pressão de vapor do componente B, as variáveis respondem da seguinte forma: a composição do resíduo e a massa do destilado variam positivamente, enquanto que a

composição do destilado, a massa do resíduo e o fator de separação variam negativamente.

Tabela V.15. Comportamento das variáveis de processo após perturbação da pressão de vapor do componente dietilhexilsebacato (componente B).

Perturbação na pressão de vapor de B / Variáveis	-20%		-10%		Padrão	+10%		+20%	
	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %	Valor	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %
Composição molar do destilado, em %	79,25	+4,8	77,39	+2,3	75,64	73,98	-2,2	72,43	-4,2
Composição molar do resíduo, em %	42,89	-1,6	43,23	-0,8	43,58	43,91	+0,8	44,26	+1,6
Massa do destilado, em g/s	0,35	-5,5	0,36	-2,8	0,37	0,38	+2,7	0,39	+5,4
Massa do resíduo, em g/s	1,25	+1,7	1,24	+0,8	1,23	1,22	-0,8	1,21	-1,6
Fator de separação médio	5,09	+26,5	4,49	+11,8	4,02	3,63	-9,7	3,31	-17,7

A equação de pressão de vapor sugerida no capítulo III apresenta erros de estimativas de aproximadamente $\pm$ 5%. Dessa forma, não geraria grandes erros na simulação, conforme nota-se nas tabelas V.14 e V.15 para o sistema em questão. As composições e correntes da destilação apresentariam desvios máximos de $\pm$ 1%, enquanto que o fator de separação apresentaria desvios de $\pm$ 5%, interpolando para perturbações da ordem de 5%, conforme tabela V.14 e V.15. Portanto, a estimativa da pressão de vapor pela equação proposta no capítulo III apresenta bons resultados, com desvio máximo de 1% na composição de "A" na corrente destilada.

A tabela V.16 mostra que a variável massa do destilado é ligeiramente sensível às perturbações na capacidade calorífica da mistura. Para uma perturbação de -20% a +20% do valor padrão, a massa do destilado variou de -2% para +1%,

aproximadamente. As variáveis composições molares do destilado e do resíduo, massa do resíduo e fator de separação são fracamente sensíveis à capacidade calorífica da mistura. Com uma perturbação positiva na capacidade calorífica, as variáveis respondem da seguinte forma: o fator de separação e a massa do destilado variam positivamente, enquanto que as composições molares do destilado e do resíduo, e a massa do resíduo, variam negativamente.

Tabela V.16. Comportamento das variáveis de processo após perturbação da capacidade calorífica da mistura destilante.

Perturbação na capacidade calorífica / Variáveis	-20%		-10%		Padrão	+10%		+20%	
	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %	Valor	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %
Composição molar do destilado, em %	75,70	+0,1	75,66	+0,1	75,64	75,61	-0,1	75,58	-0,1
Composição molar do resíduo, em %	43,71	+0,3	43,63	+0,1	43,58	43,52	-0,1	43,47	-0,2
Massa do destilado, em g/s	0,36	-1,6	0,37	-0,7	0,37	0,37	+0,6	0,37	+1,1
Massa do resíduo, em g/s	1,24	+0,5	1,23	+0,2	1,23	1,23	-0,2	1,23	-0,3
Fator de separação médio	4,01	-0,2	4,02	-0,1	4,02	4,02	+0,1	4,03	+0,1

O método de estimativa de capacidade calorífica sugerido no capítulo III apresenta erros de aproximadamente $\pm$ 5%. Dessa forma, não geraria grandes erros na simulação, conforme nota-se na tabela V.16 para o sistema em questão. As composições e correntes da destilação e fator de separação apresentariam desvios máximos de $\pm$ 0,5%, interpolando para perturbações da ordem de 5%, conforme tabela V.16. Portanto, a estimativa da capacidade calorífica proposta no capítulo III apresenta bons resultados.

A tabela V.17 mostra que a variável massa do destilado é ligeiramente sensível às perturbações na entalpia de vaporização de A. Para uma perturbação de -20% a +20% do valor padrão, a massa do destilado variou de +1% para -1%, aproximadamente. As variáveis composições molares do destilado e do resíduo, massa do resíduo, e fator de separação são fracamente sensíveis à entalpia de vaporização de A. Com uma perturbação positiva na entalpia de vaporização de A, as variáveis respondem da seguinte forma: as composições molares do destilado e do resíduo, e a massa do resíduo, variam positivamente, enquanto que o fator de separação e a massa do destilado variam negativamente.

A tabela V.18 mostra que as variáveis composições molares do destilado e do resíduo, massas do destilado e do resíduo, e fator de separação são fracamente sensíveis à entalpia de vaporização de B. Apenas a massa do destilado apresenta sensibilidade ligeiramente superior às outras variáveis. Com uma perturbação positiva na entalpia de vaporização de B, as variáveis respondem da seguinte forma: as composições do destilado e do resíduo, e a massa do resíduo, variam positivamente, enquanto que o fator de separação e a massa do destilado variam negativamente.

Tabela V.17. Comportamento das variáveis de processo após perturbação da entalpia de vaporização do componente dietilhexilftalato (componente A).

Perturbação na entalpiade vapor de A / Variáveis	-20%		-10%		Padrão	+10%		+20%	
	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %	Valor	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %
Composição molar do destilado, em %	75,59	-0,1	75,61	-0,1	75,64	75,65	+0,1	75,68	+0,1
Composição molar do resíduo, em %	43,48	-0,2	43,53	-0,1	43,58	43,61	+0,1	43,66	+0,2
Massa do destilado, em g/s	0,37	+1,0	0,37	+0,5	0,37	0,37	-0,5	0,37	-0,9
Massa do resíduo, em g/s	1,23	-0,3	1,23	-0,2	1,23	1,23	+0,1	1,23	+0,3
Fator de separação médio	4,03	+0,1	4,02	+0,1	4,02	4,02	-0,1	4,02	-0,1

Tabela V.18. Comportamento das variáveis de processo após perturbação da entalpia de vaporização do componente dietilhexilsebacato (componente B).

Perturbação na entalpiade vapor de B / Variáveis	-20%		-10%		Padrão	+10%		+20%	
	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %	Valor	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %
Composição molar do destilado, em %	75,62	-0,1	75,63	-0,1	75,64	75,64	+0,1	75,65	+0,1
Composição molar do resíduo, em %	43,54	-0,1	43,56	-0,1	43,58	43,58	+0,1	43,60	+0,1
Massa do destilado, em g/s	0,37	+0,3	0,37	+0,2	0,37	0,37	-0,2	0,37	-0,3
Massa do resíduo, em g/s	1,23	-0,1	1,23	-0,1	1,23	1,23	+0,1	1,23	+0,1
Fator de separação médio	4,02	+0,1	4,02	+0,1	4,02	4,02	-0,1	4,02	-0,1

A equação de entalpia de vaporização sugerida no capítulo III apresenta erros de estimativas de aproximadamente $\pm$ 4%. Dessa forma, não geraria grandes erros na simulação, conforme nota-se nas tabelas V.17 e V.18 para o sistema em questão. As composições e correntes da destilação e fator de separação apresentariam desvios despresíveis, interpolando para perturbações da ordem de 4%, conforme tabela V.17 e V.18. Portanto, a estimativa da entalpia de vaporização pela equação proposta no capítulo III apresenta bons resultados.

A difusividade térmica da mistura destilante é utilizada na equação de balanço de energia e tem importância para o cálculo do perfil de temperatura na camada líquida do filme destilante. Esta variável informa com qual taxa o calor é transferido pelo filme líquido até a superfície de evaporação. É ligeiramente sensível às variações de temperatura e depende fundamentalmente do tipo da estrutura das moléculas dos compostos envolvidos.

A tabela V.19 mostra que a variável massa do destilado apresenta ligeira sensibilidade à difusividade térmica. As variáveis composições molares do destilado e do resíduo, massa do resíduo, e fator de separação são fracamente sensíveis à difusividade térmica da mistura destilante. Com uma perturbação positiva na difusividade térmica, as variáveis respondem da seguinte forma: a massa do destilado e o fator de separação variam positivamente, enquanto que as composições molares do destilado e do resíduo, e a massa do resíduo variam negativamente.

Tabela V.19. Comportamento das variáveis de processo após perturbação da difusividade térmica da mistura destilante.

Perturbação na difusividade térmica / Variáveis	-20%		-10%		Padrão	+10%		+20%	
	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %	Valor	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %
Composição molar do destilado, em %	75,80	+0,2	75,71	+0,1	75,64	75,57	-0,1	75,50	-0,2
Composição molar do resíduo, em %	43,96	+0,9	43,75	+0,4	43,58	43,41	-0,4	43,27	-0,7
Massa do destilado, em g/s	0,36	-3,1	0,36	-1,4	0,37	0,37	+1,2	0,38	+2,1
Massa do resíduo, em g/s	1,24	+0,9	1,24	+0,4	1,23	1,23	-0,4	1,22	-0,7
Fator de separação médio	4,00	-0,7	4,01	-0,3	4,02	4,03	+0,3	4,04	+0,5

As equações de difusividade térmica sugeridas no capítulo III apresentam erros de estimativas de aproximadamente $\pm$ 20%. Dessa forma, não gerariam grandes erros na simulação, conforme nota-se na tabela V.19 para o sistema em questão. As composições e correntes da destilação e fator de separação apresentariam desvios máximos de $\pm$ 3% (caso da corrente de destilado, apenas), conforme tabela V.19. Portanto, a estimativa da difusividade térmica da mistura pelas equações propostas no capítulo III apresenta bons resultados.

A tabela V.20 mostra que as variáveis composições molares do destilado e do resíduo, massas do destilado e do resíduo, e fator de separação são fracamente sensíveis à difusividade mássica da mistura destilante. Com uma perturbação positiva na difusividade mássica, as variáveis respondem da seguinte forma: as composições molares do destilado e do resíduo, a massa do destilado e o fator de

separação variam positivamente, enquanto que a massa do resíduo varia negativamente.

Tabela V.20. Comportamento das variáveis de processo após perturbação da difusividade mássica da mistura destilante.

Perturbação na difusividade mássica / Variáveis	-20%		-10%		Padrão	+10%		+20%	
	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %	Valor	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %
Composição molar do destilado, em %	75,34	-0,4	75,50	-0,2	75,64	75,74	+0,1	75,83	+0,3
Composição molar do resíduo, em %	43,33	-0,6	43,46	-0,3	43,58	43,66	+0,2	43,73	+0,4
Massa do destilado, em g/s	0,37	-0,4	0,37	-0,2	0,37	0,37	+0,2	0,37	+0,3
Massa do resíduo, em g/s	1,23	+0,1	1,23	+0,1	1,23	1,23	-0,1	1,23	-0,1
Fator de separação médio	4,00	-0,6	4,00	-0,3	4,02	4,03	+0,2	4,03	+0,4

As equações de difusividade mássica sugeridas no capítulo III apresentam erros de estimativas de aproximadamente $\pm$ 20%. Dessa forma, não gerariam grandes erros na simulação, conforme nota-se na tabela V.20 para o sistema em questão. As composições e correntes da destilação e fator de separação apresentariam desvios máximos de $\pm$ 0,6%, conforme tabela V.20. Portanto, a estimativa da difusividade mássica da mistura pelas equações propostas no capítulo III apresenta bons resultados.

A tabela V.21 mostra que as variáveis massas do destilado e do resíduo, e fator de separação são moderadamente sensíveis às perturbações na densidade

mássica, com ligeiro destaque para a variável massa do destilado. As variáveis composições molares do destilado e do resíduo são fracamente sensíveis à densidade mássica da mistura destilante. Com uma perturbação positiva na densidade mássica, as variáveis respondem da seguinte forma: a composição molar do destilado, a massa do destilado e o fator de separação variam positivamente, enquanto que a composição molar do resíduo e a massa do resíduo variam negativamente.

Tabela V.21. Comportamento das variáveis de processo após perturbação da densidade mássica da mistura destilante.

Perturbação na densidade mássica / Variáveis	-20%		-10%		Padrão	+10%		+20%	
	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %	Valor	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %
Composição molar do destilado, em %	75,49	-0,2	75,57	-0,1	75,64	75,69	+0,1	75,74	+0,1
Composição molar do resíduo, em %	43,81	+0,6	43,68	+0,2	43,58	43,49	-0,2	43,42	-0,4
Massa do destilado, em g/s	0,35	-4,7	0,36	-2,1	0,37	0,38	+1,7	0,38	+3,2
Massa do resíduo, em g/s	1,25	+1,4	1,24	+0,6	1,23	1,22	-0,5	1,22	-1,0
Fator de separação médio	3,95	-1,8	3,99	-0,8	4,02	4,05	+0,7	4,07	+1,2

As equações de densidade mássica sugeridas no capítulo III apresentam erros de estimativas de aproximadamente $\pm$ 5%. Dessa forma, não gerariam grandes erros na simulação, conforme nota-se na tabela V.21 para o sistema em questão. As composições e correntes da destilação e fator de separação apresentariam desvios máximos de $\pm$ 1%, interpolando para perturbações da ordem de 5%, conforme tabela V.21. Portanto, a estimativa da densidade mássica da mistura pelas equações propostas no capítulo III apresenta bons resultados.

A tabela V.22 mostra que as variáveis massas do destilado e resíduo, e fator de separação são ligeiramente sensíveis às perturbações na viscosidade. As variáveis composições molares do destilado e do resíduo são fracamente sensíveis à viscosidade da mistura destilante. Com uma perturbação positiva na viscosidade, as variáveis respondem da seguinte forma: a composição molar do resíduo e a massa do resíduo variam positivamente, enquanto que composição molar do destilado, a massa do destilado e o fator de separação variam negativamente.

Tabela V.22. Comportamento das variáveis de processo após perturbação da viscosidade da mistura destilante.

Perturbação na viscosidade / Variáveis	-50%		-20%		Padrão	+20%		+50%	
	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %	Valor	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %
Composição molar do destilado, em %	75,74	+0,1	75,67	+0,1	75,64	75,60	-0,1	75,57	-0,1
Composição molar do resíduo, em %	43,42	-0,3	43,52	-0,1	43,58	43,61	+0,1	43,67	+0,2
Massa do destilado, em g/s	0,38	+3,1	0,37	+1,0	0,37	0,37	-0,9	0,36	-2,0
Massa do resíduo, em g/s	1,22	-0,9	1,23	-0,3	1,23	1,23	+0,3	1,24	+0,6
Fator de separação médio	4,07	+1,2	4,04	+0,4	4,02	4,01	-0,3	3,99	-0,8

As equações de viscosidade sugeridas no capítulo III apresentam erros de estimativas de aproximadamente $\pm$ 40%. Dessa forma, não gerariam grandes erros na simulação, conforme nota-se na tabela V.22 para o sistema em questão. As composições e correntes da destilação e fator de separação apresentariam desvios máximos de $\pm$ 1,5%, interpolando para perturbações da ordem de 40%, conforme

tabela V.22. Portanto, a estimativa da viscosidade da mistura pelas equações propostas no capítulo III apresenta bons resultados.

V.3.2.1. PERTURBAÇÃO NAS CONDIÇÕES DE PROCESSO

A seguir, no sentido de completar os estudos de sensibilidade, estão analisados os efeitos no processo de destilação molecular após perturbações das condições de operação como, por exemplo, a temperatura do evaporador, a velocidade de rotação do evaporador (rotor), a taxa de alimentação e a composição inicial.

A tabela V.23 mostra que a variável massa do destilado é moderadamente sensível às perturbações na rotação do rotor. As variáveis massa do resíduo e fator de separação são ligeiramente sensíveis a este tipo de perturbação e as variáveis composições molares do destilado e do resíduo são fracamente sensíveis. Com uma perturbação positiva na rotação do rotor, as variáveis respondem da seguinte forma: a composição molar do destilado, a massa do destilado e o fator de separação variam positivamente, enquanto que a composição molar do resíduo e a massa do resíduo variam negativamente.

Tabela V.23. Comportamento das variáveis de processo após perturbação da rotação do rotor (evaporador).

Perturbação na rotação do rotor / Variáveis	-20%		-10%		Padrão	+10%		+20%	
	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %	Valor	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %
Composição molar do destilado, em %	75,56	-0,1	75,60	-0,1	75,64	75,66	+0,1	75,69	+0,1
Composição molar do resíduo, em %	43,68	+0,3	43,62	+0,1	43,58	43,53	-0,1	43,49	-0,2
Massa do destilado, em g/s	0,36	-2,2	0,37	-1,0	0,37	0,37	+0,9	0,37	+1,7
Massa do resíduo, em g/s	1,24	+0,7	1,24	+0,3	1,23	1,23	-0,3	1,23	-0,5
Fator de separação médio	3,99	-0,9	4,00	-0,4	4,02	4,00	+0,3	4,05	+0,6

A tabela V.24 mostra que as variáveis composições molares do destilado e do resíduo, massas do destilado e do resíduo, e fator de separação são fortemente sensíveis à variação da temperatura do rotor, principalmente para a taxa de destilação. Para uma perturbação de -10% a +5% do valor padrão, a massa do destilado variou de -96% para +316%, aproximadamente. Com uma perturbação positiva na temperatura do rotor, as variáveis respondem da seguinte forma: a massa do resíduo, varia positivamente, enquanto que as composições molares do destilado e do resíduo, a massa do destilado, e o fator de separação variam negativamente.

Tabela V.24. Comportamento das variáveis de processo após perturbação da temperatura do rotor.

Perturbação na temperatura do rotor / Variáveis	-10%		-5%		Padrão	+2%		+5%	
	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %	Valor	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %
Composição molar do destilado, em %	81,82	+8,2	79,61	+5,3	75,64	72,61	-4,0	63,83	-15,6
Composição molar do resíduo, em %	51,73	+18,7	50,19	+15,2	43,58	36,81	-15,5	15,00	-65,6
Massa do destilado, em g/s	0,02	-95,6	0,09	-76,5	0,37	0,62	+65,4	1,17	+316
Massa do resíduo, em g/s	1,58	+28,6	1,51	+22,9	1,23	0,99	-19,6	0,43	-65,0
Fator de separação médio	10,0	+249	4,55	+13,2	4,02	3,87	-3,6	3,4	-15,4

A tabela V.25 mostra que as variáveis composições molares do destilado e do resíduo, e a massa do destilado são fortemente sensíveis à variação da concentração inicial da mistura destilante. A variável massa do resíduo é moderadamente sensível às perturbações, e a variável fator de separação é fracamente sensível às perturbações na concentração inicial. Com uma perturbação positiva na composição molar do componente A, as variáveis respondem da seguinte forma: as composições molares do destilado e do resíduo, a massa do destilado, e o fator de separação variam positivamente, enquanto que a massa do resíduo varia negativamente.

Tabela V.25. Comportamento das variáveis de processo após perturbação da concentração inicial da mistura destilante.

Perturbação na concentração inicial de A / Variáveis	-40%		-20%		Padrão	+20%		+40%	
	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %	Valor	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %
Composição molar do destilado, em %	57,06	-24,6	67,41	-10,9	75,64	82,33	+8,9	87,88	+16,2
Composição molar do resíduo, em %	24,89	-42,9	34,00	-22,0	43,58	53,64	+23,1	64,27	+47,5
Massa do destilado, em g/s	0,30	-19,6	0,33	-9,8	0,37	0,41	+10,0	0,44	+20,1
Massa do resíduo, em g/s	1,30	+5,9	1,27	+2,9	1,23	1,19	-3,0	1,16	-6,0
Fator de separação médio	4,01	-0,3	4,01	-0,1	4,02	4,03	+0,1	4,03	+0,3

A tabela V.26 mostra que as variáveis composição molar do resíduo, massa do resíduo e fator de separação, são fortemente sensiveis às perturbações na taxa de alimentação. As variáveis composição do destilado e massa do destilado são moderadamente sensíveis à taxa de alimentação. Com uma perturbação positiva na taxa de alimentação, as variáveis respondem da seguinte forma: as composições molares do destilado e do resíduo, e a massa do resíduo, variam positivamente, enquanto que a massa do destilado e o fator de separação variam negativamente.

Tabela V.26. Comportamento das variáveis de processo após perturbação da taxa de alimentação da mistura destilante.

Perturbação na taxa de alimentação / Variáveis	-50%		-20%		Padrão	+20%		+50%	
	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %	Valor	Valor	Desvio %	Valor	Desvio %
Composição molar do destilado, em %	72,78	-3,8	74,97	-0,9	75,64	76,06	+0,6	76,49	+1,1
Composição molar do resíduo, em %	32,34	-25,8	41,03	-5,8	43,58	45,18	+3,7	46,73	+7,3
Massa do destilado, em g/s	0,37	+1,2	0,37	+1,3	0,37	0,36	-1,6	0,35	-4,4
Massa do resíduo, em g/s	0,43	-65,3	0,91	-26,4	1,23	1,56	+26,5	2,05	+66,3
Fator de separação médio	5,60	+39,2	4,31	+7,1	4,02	3,86	-4,1	3,71	-7,8

V.4. CONCLUSÃO

O uso de evaporadores com aquecimento tanto nos destiladores de filme descendente como no centrífugo mostrou uma possibilidade de trabalho com temperaturas médias menores do que aquelas quando não há aquecimento no evaporador. Dessa forma, os efeitos de decomposição térmica do material serão minimizados. No caso de não existir aquecimento no evaporador, é necessário que o material a ser destilado entre no destilador com uma temperatura suficiente para que ocorra a destilação e a uma taxa relativamente alta. Nessas condições, a temperatura será bem superior àquela do caso do evaporador com aquecimento, expondo o material a um nível maior de aquecimento. Porém, em se tratando do destilador molecular de filme descendente, o tempo de operação é relativamente longo (aproximadamente 8 segundos), e poderá dessa forma, dependendo do produto, ocorrer decomposição térmica. Sendo assim, a operação sem aquecimento

do evaporador pode ser vantajosa, uma vez que mesmo alimentando em temperaturas maiores, a temperatura da camada destilante no decorrer da destilação, cai rapidamente abaixo da temperatura do caso da operação com aquecimento, e, portanto, o material ficaria menos exposto a temperaturas altas, como mostra a figura.V.1.

Comparando-se o desempenho de ambos os destiladores, filme descendente e centrífugo para um mesmo sistema, o tempo de destilação do primeiro é bem maior (quarenta vezes), uma vez que a força centrífuga acelera o escoamento muito mais que a força gravitacional envolvida no destilador de filme. Por outro lado, para se obter uma taxa de destilação comparável ao do destilador de filme descendente, o destilador centrífugo exige que a operação seja efetuada a uma temperatura comparativamente maior, expondo o material termicamente, porém, em um tempo bem menor. Portanto, para cada sistema deve ser analisado o fator limitante entre os dois tipos de equipamento.

Analisando-se os resultados obtidos para as simulações dos destiladores a partir das perturbações das variáveis de processo, é possível qualificar e quantificar a sensibilidade de cada variável frente às propriedades físicas, termodinâmicas ou de transporte, ou mesmo uma variável de processo. Isto é importante, pois, em se tratando de sistemas onde os compostos são normalmente poucos estudados, essas propriedades são dificilmente encontradas em literaturas, e, sendo assim, muitas vezes é necessário recorrer a métodos de predição, os quais, naturalmente, apresentam erros. Torna-se, portanto, muito útil este tipo de análise, quando for necessário avaliar o grau de desvio que um erro dessas estimativas provoca no processo de destilação. Todas as expressões para o cálculo de propriedades físicas, termodinâmicas e de transporte para estimativas necessárias neste trabalho e relacionadas no capítulo III são funções de propriedades críticas como pressão, temperatura e volume críticos, além de temperaturas no ponto de bolha e de

congelamento. Por sua vez, essas propriedades são estimadas a partir de métodos de contribuição de grupos, os quais compõem um determinado produto. Portanto, uma boa estimativa das propriedades de interesse para a simulação, depende de bons valores dessas propriedades críticas e de ponto de bolha e congelamento. Literaturas para estimativa dessas propriedades surgem frequentemente, como por exemplo o recente trabalho de Constantinou e Gani (1994) além das tradicionais, como as de Reid et. al. (1987).

Após as análises de sensibilidade, pode-se observar que o destilador centrífugo é mais sensível às perturbações de processo. Tomando-se por base o fator de separação, nota-se que o destilador centrífugo é mais sensível às perturbações das seguintes propriedades: pressão de vapor, difusividade térmica, difusividade mássica, viscosidade, densidade, temperatura inicial e taxa de alimentação. Já o destilador de filme descendente apresenta maior sensibilidade nas seguintes variáveis: capacidade calorífica, entalpia de vaporização e concentração inicial.

Analisando-se a composição do componente A na corrente de destilado nas análises de sensibilidade na destilação molecular, pode-se observar as seguintes ordens de importância das propriedades para cada destilador (para desvios de 20%):

1) Destilador molecular de filme descendente

A seguinte ordem decrescente de importância pode ser descrita após análises das tabelas V.1 a V.13:

Pressão de vapor dos componentes, capacidade calorífica, entalpia de vaporização dos componentes, e, num mesmo nível, difusividade térmica, difusividade mássica, densidade e viscosidade.

Como era esperado, a pressão de vapor é fundamentalmente importante no processo de destilação molecular, pois a operação da destilação se baseia na diferença de pressão de vapor dos componentes.

Como foi considerado que não havia aquecimento durante a destilação, as propriedades capacidade calorífica e entalpia de vapor são bastante importantes, pois, todo o processo depende da energia (temperatura) de alimentação. Portanto, depois da pressão de vapor, quem controla a destilação de filme descendente são os efeitos térmicos.

2) Destilador molecular centrífugo

A seguinte ordem decrescente de importância pode ser descrita após análises das tabelas V.14 a V.26:

Pressão de vapor dos componentes, difusividade mássica, difusividade térmica e, num mesmo nível, capacidade calorífica, entalpia de vaporização dos componentes, densidade e viscosidade.

Como já comentado, a pressão de vapor é fundamentalmente importante no processo de destilação molecular, pois a operação da destilação se baseia na diferença de pressão de vapor dos componentes.

Conforme comentado, a destilação molecular centrífugo ocorre em um tempo muito pequeno e, portanto, nesse caso, as transferências de massa e calor através do filme influenciam fortemente a operação, logo, a difusividade mássica e térmica são importantes, diferentemente da destilação de filme descendente. Portanto, depois da pressão de vapor, quem controla a destilação centrífuga são os efeitos de transferência (mássica e térmica).

VI. CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

A destilação molecular é uma técnica extremamente importante para separação e purificação de componentes termicamente sensíveis, pois esse processo opera em condições brandas de temperatura por trabalhar em alto vácuo. As simulações apresentadas neste trabalho conseguiram caracterizar bem este aspecto da destilação molecular e a análise paralela com outros trabalhos da literatura, como de Bhandarkar e Ferron (1988), e Kawala e Stephan (1989) validaram este trabalho.

De uma forma geral, as modelagens do destilador de filme descendente e o destilador centrífugo mostraram ser precisas, confirmadas pelos balanços de massas global, por dados da literatura e por dados experimentais dos sistemas apresentados nesse trabalho.

A simulação de ambos os destiladores, de filme descendente e centrífugo, com aquecimento, conduziu para as seguintes observações do comportamento das variáveis no filme líquido no decorrer do escoamento: a concentração do componente mais volátil na fase líquida, o fator de separação local e a composição local do destilado diminuem na direção do fluxo axial. Da mesma forma, no decorrer do escoamento, o evaporador aquecido provoca aumento da temperatura do filme líquido e, por consequência, da taxa de evaporação, diminuindo o poder de separação. Dessa forma, a temperatura de destilação deve ser tal que apresente uma taxa de evaporação razoável e um fator de separação máximo. É evidente que a temperatura estabelecida para a operação da destilação não deve comprometer a estabilidade dos componentes.

Comparando-se a performace de ambos os destiladores, nota-se que o tempo de destilação (retenção) do destilador centrífugo é muito menor que o do destilador de filme descendente (efeito da força centrífuga presente no destilador centrífugo).

Dessa forma, o destilador de filme descendente pode operar com uma temperatura comparativamente menor que a do destilador centrífugo, e ao final da destilação, o total de destilado é o mesmo. Por outro lado, a desvantagem do destilador de filme descendente é que o tempo de exposição, sendo maior, pode conduzir à decomposição térmica dos componentes. Assim, a escolha do destilador adequado quando houver problemas de sensibilidade térmica, deve ser feita considerando-se a temperatura limite e o tempo de exposição aceitável. Se este não for o caso, o destilador centrífugo é melhor, uma vez que este equipamento é mais compacto e a distribuição do líquido no rotor é mais uniforme, propiciando boa transfêrencia de massa e energia, aumentando a eficiência de operação.

Como em todos os processos de separação, essas variáveis são sensíveis a qualquer perturbação do sistema ou desvios das estimativas de propriedades físicas, termodinâmicas e de transporte, ou de processos, como discutido no capítulo V. Assim sendo, é importante uma modelagem rigorosa dos destiladores em termos dos principais fenômemos de processo, uma vez que a simulação é essencial para obter o melhor desempenho desta operação multipropósito. Este estudo é de extrema importância porque este processo representa uma forma de vaporização a baixas pressões e correspondentemente, baixas temperaturas, encontrando utilidade na separação e purificação de materiais de alto peso molecular e termicamente sensíveis.

Como proposta de trabalhos futuros, há a tese de doutorado, do mesmo autor desse trabalho, que tem como objetivo principal o desenvolvimento da parte experimental da destilação molecular, através de convênios com instituições de fomento de pesquisas e parceria com a iniciativa privada (em andamento). Além disso, pretende-se desenvolver um modelo para prever a não idealidade da fase gasosa como proposto por Bhandarkar e Ferron (1991), substituindo o modelo de Langmuir (1913), o qual só é válido para pressões muito baixas (da ordem de 10^{-3}

mmHg). Uma outra proposta de trabalho seria o desenvolvimento de modelagens para processos em cascata de destiladores moleculares dispostos em série, uma vez que um único estágio de destilação apresenta baixo poder de separação. A modelagem com refluxo também é proposta do trabalho de doutorado. Todas estas propostas, como mencionado, já estão em andamento na tese de Doutorado do aluno César B. Batistella, no LDPS/FEQ/UNICAMP. A modelagem e os estudos de simulação realizados nesta tese contribuíram para que fosse dominada a tecnologia da destilação molecular, e, daqui para a frente, ela pode ser aplicada a processos de interesse tecnológico para o país.

VII. BIBLIOGRAFIA

- Batistella, C.B. e Maciel, M.R.W., 1994a, Modelagem e Simulação de um Destilador Molecular de Filme Descendente. *IV Congresso Argentino de Ingenieria Quimica, Santa Fé, Argentina, 18 a 20 de outubro.*
- Batistella, C.B. e Maciel, M.R.W., 1994b, Modelagem e Simulação de um Destilador Molecular Centrífugo. *IV Congresso Argentino de Ingenieria Quimica, Santa Fé, Argentina, 18 a 20 de outubro.*
- Batistella, C.B. e Maciel, M.R.W., 1996a, Modeling, Simulation and Analysis of Molecular Distillators: Centrifugal and Falling Film. *6th European Symposium on Computer Aided Process Engineering,* May 26-29, Athens, Greece.
- Batistella, C.B. e Maciel, M.R.W., 1996b, Application of Molecular Distillation on the Fine Chemical Separations. *12th International Congress of Chemical and Process Engineering,* August 25-30, Phaha, Czech Republic. *Accepted.*
- Bhandarkar, M., 1988, *Ph.D. Thesis, University of Rochester*, Rochester, NY.
- Bhandarkar, M. e Ferron, J.R., 1988, Transport Process in Thin Liquid Films during High-Vacuum. *Ind. Eng. Chem. Res., **27**, 1016*
- Bhandarkar, M. e Ferron, J.R., 1991, Simulation of Rarefied Vapor Flows. *Ind. Eng. Chem. Res., **30**, 998-1007*
- Billet, R., 1979, *Distillation Engineering.* Chemical Publishing Co., New York
- Bose, A. e Palmer, H.J., 1984, Influence of Heat and Mass Transfer Resistances on the Separation Efficiency in Molecular Distillations. *Ind. Eng. Chem. Fundam., **23**, 459-465*
- Bronsted, J.N. e Hevesy, G., 1920, The Separation of the Isotopes of Mercury. *Nature, **56**, 114*
- Bruin, S., 1969, Velocity Distributions in a Liquid Film Flowing over a Rotating Conical Surface. *Chem. Eng. Scien., **24**, 1647-1654*
- Burch, C.R., 1928, Oils, Greases, and High Vacua. *Nature,72, 729*

- Burrows, G., 1960, *Molecular Distillation*. Oxf. Univ. Press (Oxford).
- Carnahan, B., Luther, H.A. e Wilkes, J.O., 1969, *Applied Numerical Methods*. John Wiley & Sons, Inc. (New York).
- Chemy Union Química Ltda, 1995.
- CODETEC, Companhia de Desenvolvimento Tecnológico, 1992, Destilação Molecular - Desenvolvimento da Tecnologia para Processos de Química Fina.
- Constantinou, L. e Gani, R., 1994, New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds. *AICHE Journal, **40**, 1697-1710*
- Emslie, A.G., Bonner, F.T. e Peck, L.G., 1958, Flows of Viscous Liquid on the Rotating Disk. *J. Appl. Phys., **29**, 858-862*
- Erciyes, A.T., Ishikawa, H., Inuzuka, M., Hiraoka, S., Mori, H. e Yamada, I., 1987, Vaporization of Binary Liquid Mixtures from Surface at Reduced Pressure. *I.CHEM.E. Symposium Series, **1**, A359-A371*
- Ferron, J.R., 1986, Evaporation and Condensation of Mixture under Rarefied Conditions. *Ind. Eng. Chem. Fund., **25**, 594-602*
- Greenberg, D.B., 1972, A Theoretical and Experimental Study of the Centrifugal Molecular Still. *AICHE J., **18**, 269-276*
- Heideger, W.J. e Boudart, M., 1962, Interfacial Resistance to Evaporation. *Chem Eng. Sci., **17**, 1-10*
- Hickman, K.C.D., 1936, Identification of Vitamins by Molecular Distillation. *Nature, **88**, 881-882*
- Hickman, K.C.D., 1943, High-Vacuum Short-Path Distillation - A Review. *Chem. Rev., **34**, 51-106*
- Hickman, K.C.D., e Trevoy, D.J., 1952, Studies in High Vacuum Evaporation. *Ind. Eng. Chem., **44**, 1882-1888*
- Holló, J., Kurucz, E. e Boródi, A., 1971, *The Applications of Molecular Distillation*. Akadémiai Kiadó, (Budapest).

- Ishikawa, H., Inuzuka, M., Mori, H., Hiraoka, S. e Yamada, I., 1992, Numerical Analysis of Separation Efficiency in a Centrifugal Molecular Still. *I.CHEM.E. Symposium Series, **2**, B167-B173*
- Kaplon, J., Kawala, Z. e Skoczylas, A., 1986, Evaporation Rate of a Liquid from the Surface of a Rotating Disc in High Vacuum. *Chem. Eng. Sci., **41**, 519-522*
- Kawala, Z., 1974, A dibutyl Phthalate-Dibutyl Sebacate Mixture as a System for Testing Molecular Distillation Columns. *Int. Chem. Eng., **14**, 536-543*
- Kawala, Z., 1983, *Kinetik der Oberflächenverdampfung unter den Bedingungen der Molekulardestillation.* Wydawnictwo Politechniki Wronclawskiej, Wroclaw
- Kawala, Z., 1992, Modelling of Short-Path High Vacuum Distillation. *I.CHEM.E. Symposium Series, **2**, B195-B203*
- Kawala, Z. e Stephan, K., 1989, Evaporation Rate and Separation Factor of Molecular Distillation in a Falling Film Apparatus. *Chem. Eng. Tech., **12**, 406-413*
- Langmuir, I., 1913, The Vapor Pressure of Metallic Tungsten. *Phys. Rev. Ser.2, **2**, 329-342*
- Loeb, L. B., 1961, *The Kinetic Theory of Gases*. 3nd ed. McGraw-Hill, New York.
- Maa, J.R., e Tsay, S.Y., 1973, The Separation Efficiency of the Molecular Distillation. *J. Vac. Sci. Tech., **10**, 472-477*
- Myher, J.J., Kuksis, A. e Marai, L., 1993, Identification of the Less Common Isologous Short-Chain Triacylglycerols in the Most Volatile 2.5% Molecular Distillate of Butter Oil. *JAOCS, 70, 1183-1191*
- Ooi, C.K., Choo, Y.M., Yap, S.C., Barison, Y e Ong, A.S.H., 1994, Recovery of Carotenoids from Palm Oil. *AOCS Press, **71**, 423-426*
- Perry, E.S., e Weber, W.H., 1949, Vapor Pressures Of Phlegmatic Liquids. High Molecular Weight Esters and Silicone Oils. *J. Am. Chem. Soc., **71**, 3726-3731*

- Perry, R.H. e Chilton, C.H., 1980, *Manual de Engenharia Química*, Seção 13. Ed. Guanabara dois (Rio de Janeiro).
- Rees, G.J., 1975, Medium-Vacuum Centrifugal Molecular Distillation in the Isolation of High-Boiling and Heat-Sensitive Compounds. *Vacuum, **25**, 415-419*
- Rees, G.J., 1980, Centrifugal Molecular Distillation. *Chem. Eng. Sci., **35**, 837-845*
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M. e Poling, B.E., 1987, *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill (USA).
- Ruckenstein, E., Hassink, W.J., e Gourisankar, S. M., 1983, The Combined Effect of Diffusion and Evaporation on the Molecular Distillation of Ideal Binary Liquid Mixtures. *Sep. Sci. Tech., **18**, 523-545*
- Stephan, K., *Wärmeübertragung beim Kondensieren und beim Sieden*. Springer-Verlag, Berlin 1988.