

1878
MARCELINO JOSÉ NUNES COSTA

Engenheiro Químico-Industrial (U. P.)

CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DA DESTILAÇÃO EM CONDIÇÕES DE EMULSIFICAÇÃO

Dissertação para obtenção do grau
de Doutor, apresentada à Faculdade
de Engenharia da Universidade do Porto

3)
ON.



PORTO
1 9 6 3

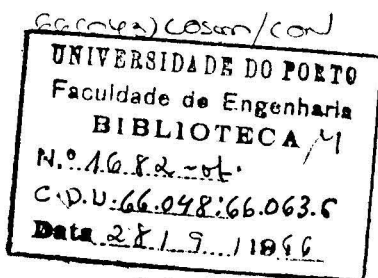
MARCELINO JOSÉ NUNES COSTA

Engenheiro Químico-Industrial (U. P.)

CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DA DESTILAÇÃO EM CONDIÇÕES DE EMULSIFICAÇÃO

Dissertação para obtenção do grau
de Doutor, apresentada à Faculdade
de Engenharia da Universidade do Porto

G
III
49



043D
C 874
C

PORTO
1963

The separation of mixtures of liquids into their component parts is one of the major processes of the chemical and petroleum industries, and distillation is the most widely used method of achieving this end.

J. M. Coulson 1962

The understanding of the design and the construction of chemical plant is frequently regarded as the essence of chemical engineering.

J. M. Coulson 1962

A memória de meu Pai

ESTE trabalho foi possível, mediante a concessão de uma bolsa de estudo, por seis meses, em Manchester, Inglaterra, pelo Instituto de Alta Cultura, através da Comissão de Estudos de Energia Nuclear e pela amável deferência do Manchester College of Science and Technology onde a parte experimental foi realizada.

O autor apresenta, desde já, os seus melhores agradecimentos :

Ao I. A. C. e, em particular, ao Ex.^{mo} Snr. Prof. Amândio Tavares, pela deferência e interesse que se dignou dispensar ;

À Comissão de Estudos de Energia Nuclear e ao seu Ilustre Presidente Ex.^{mo} Senhor Prof. Herculano de Carvalho ;

Ao Snr. Prof. Frank Morton que, tão compreensivamente, facultou os meios para realizar este trabalho num curto espaço de tempo ;

Ao corpo Docente de Química da Faculdade de Engenharia do Porto :

Prof. Henrique Serrano

Dr. Rodrigo Guedes de Carvalho

pelo estímulo, conselhos e amizade com que me houraram distinguir ;

Aos colegas que tomaram a seu cargo o meu serviço docente durante o estágio :

Eng.^a Conceição Gonzalez

Eng.^a Maria Noémia Sampaio ;

Aos alunos que prestaram também a sua colaboração no serviço docente na minha ausência :

Snr. Aquiles Coelho Gomes

Snr. Manuel Sucena Barros

e ao colaborador do C. E. Q. N. do Porto :

Snr. Manuel Jerónimo

pela sua ajuda na elaboração de alguns cálculos.

ORDENAÇÃO DO TRABALHO

- Resumo Histórico
- Descrição do Processo de Emulsificação
- Comparação do Processo Clássico de Destilação com o Processo de Emulsificação
- Material de Enchimento
- Descrição do Equipamento Empregue
- Descrição do Experimental
- Controle Trabalho Analítico
- Apresentação de resultados
- Cálculo da velocidade de vapor
- Cálculo de N_{CG} (Número teórico de Pratos) ou Unidades de Transferência
- Cálculo da Tangente à Linha de Equilíbrio
- Conclusões das Experiências Realizadas.
- Abstract



Resumo histórico

Embora o emprego de colunas de enchimento já seja conhecido há muitos anos, só em 1881 foi publicado o primeiro trabalho por Hempel, descrevendo uma pequena coluna para laboratório.

O baixo custo das torres de enchimento em relação às colunas de pratos, o seu emprego em razoáveis condições em certos casos como seja em presença de líquidos corrosivos ou quando se pretende evitar a contaminação metálica e a razoável eficiência para colunas de médias dimensões, tornaram estas colunas atractivas e justificaram o estudo intensivo que têm merecido.

O número de trabalhos publicados, nos últimos 30 anos, relativos a colunas de destilação de enchimento é muito numeroso. Eles visaram principalmente os pontos seguintes:

- Estudos teóricos procurando equações que habilitassem o dimensionamento de uma coluna para dadas separações.

- Estudos comparativos, em geral, sobre a eficiência de tipos diferentes de enchimentos.

- Estudo das condições que afectam a eficiência de uma coluna e que fazem desviar mais ou menos os resultados experimentais dos valores previstos teòricamente, visando entre outros os problemas da má distribuição e da molhagem.

- Estudos visando a validade dos métodos de extensão dos cálculos, válidos para pequenas colunas, para colunas de grandes dimensões.

Apesar dos numerosos trabalhos publicados até à data, o problema parece estar longe de atingir uma solução satisfatória, suscitando inúmeras contradições entre muitos investigadores, quer pelo que diz respeito às colunas de enchimento na sua forma de condução, como um todo, quer a pormenores diversos Norman (1961). Um dos problemas mais estudados é a escolha do tipo de enchimento. Entre outros trabalhos citaremos os de Leva (1953), Kirschbaum (1948), Kirschbaum e David (1953) pela

sua importância. Pode dizer-se que desde o emprego de brita, quartzo, cobre, anéis de Rashig, peças de Berl até às redes de tecidos metálicos Stedman (1937), a peças helicoidais que parecem ter provado alta eficiência como sugerem os trabalhos de Fenske, Lawrowski e Tongberg (1938), anéis de Pall (trabalho de Pfannmüller, 1954) etc., muitos trabalhos têm sido publicados.

O problema torna-se particularmente crítico com a procura de torres de destilação de enchimento, com alta eficiência, sobretudo para a separação de misturas de pontos de ebulição próximos, que poderiam implicar a construção de colunas de elevadas dimensões em particular a altura. O número de pratos teóricos poderia atingir a centena.

Queremos transcrever a opinião relatada do Dr. R. Lessing na discussão dos artigos apresentados na 4.^a sessão do Simpósio Internacional sobre destilação, 1960, publicado por «The Institution of Chemical Engineers».

O Dr. R. Lessig diz que o facto de uma sessão inteira do Simpósio ser consagrada às colunas de enchimento mostra que estas ainda não estão a chegar ao fim da sua vida útil. Nota-se que a fase empírica de desenvolvimento inicial está a ser suplementada e ajudada por tratamentos teóricos dos aspectos fundamentais do assunto.

Uma das causas do atraso era a simplicidade aparente na construção, no entanto «sobre dimensionamento» e por consequência «sob carga», provocavam incompletas superfícies de molhagem, má distribuição, como friza Morris e, particularmente, inadequada turbulência.

No simpósio a que acima se faz referência foi apresentado um trabalho «Operation Analysis and Calculation of Fractionating Columns» por V. V. Kafarov, que descreve o funcionamento de uma coluna de destilação em condições um tanto diferentes do clássico processo. A coluna descrita por Kafarov trabalhava em condições a que Kafarov chamou «processo de emulsificação». O trabalho apresentado por Kafarov suscitou grandes discussões em que intervieram o citado Dr. Lessig, Leva, Tasset e outros. Do trabalho apresentado por Kafarov e dos problemas levantados na sua discussão, está a justificação do presente trabalho.

Referências

- 1.1. — *Fenske, M. R., Lawrowski, S. and Tongberg, C. O.* — Ind. Eng. Chem., 30, 297 (1938).
- 1.2. — International Symposium on Distillation (1960)
Published by: The Institution of Chemical Engineers.
- 1.3. — *Kafarov, V. V.* — «Analysis and Calculation of fractionating columns». International Symposium on Distillation (1960)
Published by The Institution of Chemical Engineers pag. 153.
- 1.4. — *Kirschbaum, E.* — Distillation and Rectification, trans. by M. Wulfinhoff Chemical Publishing Co., New York (1948).
- 1.5. — *Leva, M.* — Tower Packings and Packed Tower Design, U. S. Stoneware Company, Akron, Ohio, (1953).
- 1.6. — *McCabe, W. L. and Thiele, E. W.* — Ind. Eng. Chem. 17, 605 (1925).
- 1.7. — *Norman, W. S.* — Absorption, Distillation and Cooling Towers — 1961 Ed Longmans.
- 1.8. — *Peters, W. A.* — Ind. Eng. Chem., 14, 476 (1922).
- 1.9. — *Sorel, E.* — Distillation et Rectification Industrielles
G. Carré et C. Naud, Paris (1899).
- 1.10. — *Stedman, R. T.* Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 23, 153 (1937).
- 1.11. — *Wilhelm Pfannmüller* — Trans. Instn. Chem. Engrs. Vol 32, 1954 Supplement, Page S 151.

Descrição do processo de emulsificação

Kafarov aponta, como resultado de investigações levadas a cabo na U. R. S. S., a existência de 4 zonas de permuta em coluna de enchimento.

A zona de permuta molecular

A zona de permuta mista

A zona de permuta turbulenta

A zona de turbulência de livre desenvolvimento.

Sendo a última zona (processo de emulsificação) a que melhor assegura a máxima eficiência e, portanto, o melhor poder de separação. As curvas apresentadas por Kafarov (Fig. 1) diferem fundamentalmente dos trabalhos de Kirshbaum e outros. Kafarov aponta que a dependência da eficiência em relação à velocidade de vapor era similar para vários tipos de enchimento. A característica fundamental do processo de emulsificação é que a transferência de matéria dá-se em toda a região da coluna cheia com uma emulsão vapor-líquido. A transferência de massa, portanto, não se dá apenas na superfície da película líquida que cobre as peças de enchimento da coluna. Visualmente pode ver-se um borbulhar do vapor no seio do líquido, criando uma elevada turbulência. A queda de pressão torna-se sensivelmente mais elevada que no processo de transferência de não emulsificação. É de esperar que nestas condições a igualização de concentrações no líquido e no vapor seja rápida devido à grande turbulência desenvolvida. As peças de enchimento simplesmente terão como objectivo «quebrar» as bolhas de vapor e contribuir para a emulsificação. Kafarov no referido trabalho aponta o facto que o aumento da queda de pressão em relação ao processo de transferência molecular, se

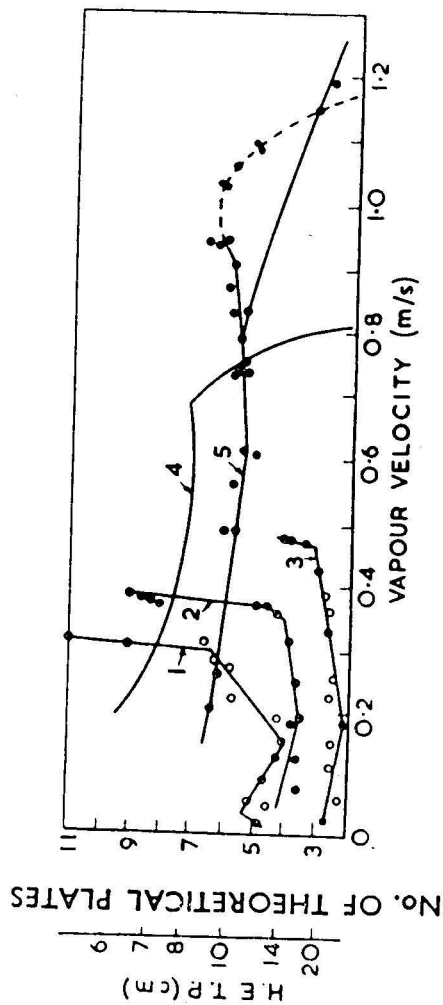


Fig. 1.—Variation of separative power of packing as a function of vapour velocity in the column for different ring sizes

traduz num aumento de queda de temperatura o que favorece as condições de transferência de matéria e calor.

Há um ponto a partir do qual para velocidades de vapor crescentes todos os parâmetros característicos da operação sobem abruptamente e que Kafarov definiu como «ponto de inversão de fase», porque o vapor cessa de ser uma fase contínua e se dispersa através do volume do líquido em turbulência.

As condições de operação em emulsificação podem ser definidas pelas secções verticais das linhas rectas da Fig. 1.

O enchimento, além de «quebrar» as bolhas de vapor reduzindo o seu diâmetro e aumentando assim a superfície de transferência, também aumentará o seu percurso na coluna, aumentando o seu tempo de contacto com o líquido, aumentando, deste modo, a eficiência de transferência. A velocidade descendente do líquido ficaria condicionada pela existência das bolhas de vapor na coluna.

Finalmente, encontraríamos um ponto superior nas linhas que definem as condições de emulsificação em que se verifica uma acumulação de emulsão líquido vapor na parte superior da coluna. Esta acumulação de emulsão é acompanhada de uma violenta agitação nesta zona que perturbaria o processo, com uma redução na eficiência de destilação. O ponto onde se verifica este fenómeno seria chamado ponto de encharcamento de uma coluna de enchimento.

Kafarov frisa que, no entanto, as condições de emulsificação só são válidas para uma gama de velocidades estreita, o que pode ser verificado nas linhas do diagrama da Fig. 1. No entanto, a acção do vapor borbulhando no líquido, criando turbilhões, que o enchimento adjuva, melhorando as condições de transferência da interface, parecem criar condições excepcionais para a transferência de matéria e em particular na destilação.

Referências

2.1. — *Kafarov, V. V.* — «Analysis and Calculation of Fractionating Columns».

International Symposium on Distillation (1960).

Published by the Institution of Chemical Engineers, Pag. 153.

Comparação do processo clássico de destilação com o processo de emulsificação descrito por Kafarov

Todos os cálculos em colunas de destilação têm sido baseados no conceito universalmente aceite que uma coluna de enchimento deve trabalhar de 60% a 65%, por vezes a 80% da velocidade de vapor correspondente ao encharcamento (flooding). Velocidades de vapor mais elevadas que a correspondente ao encharcamento diminuem consideravelmente a eficiência da coluna, aumentando a retenção (hold-up) dinâmica e a acumulação de líquido no topo da coluna. Praticamente não se trabalha acima do ponto de carga (loading), não havendo dispersão da fase gasosa na fase líquida.

Trabalhos recentes na U. R. S. S., segundo Kafarov, mostraram que, sob condições de turbulência perfeitamente desenvolvida, com a fase gasosa dispersa dentro da fase líquida, a que Kafarov chamou zona de emulsificação, as eficiências eram 3 a 6 vezes as eficiências de colunas de pratos ou de enchimento.

Os trabalhos de Kirschbaum (1953, 1956) pareciam confirmar que a eficiência de uma coluna caía bruscamente quando a coluna encharcava, sendo então fundamental calcular a velocidade de encharcamento. A relação desenvolvida por Sherwood, Shipley e Holloway (1938) tornou-se clássica e foi universalmente aceite como primeiro passo na determinação do funcionamento de uma coluna, isto é a determinação da velocidade de encharcamento.

Contudo, até à comunicação de Kafarov, não tinha sido descoberta a chamada zona de emulsificação. A importância teórica e industrial e a insuficiência de elementos apontada por Leva (1960) Zwiderweg (1960), justifica o interesse que este assunto tem merecido.

A explicação para o facto de as condições de emulsificação não terem sido encontradas até à data da apresentação do trabalho

de Kafarov podem ser explicadas atendendo a que o aumento de retenção de líquido na coluna, nas condições de emulsificação, implica uma diminuição aparente de líquido na caldeira, sendo a coluna enriquecida em constituinte mais volátil; este facto traz como consequência um súbito aumento da velocidade de vapor, sobretudo na secção inferior da coluna, o que traduz o aspecto alongado das curvas de Kirshbaum apresentadas na Fig. 1, na zona correspondente ao pico. A súbita acumulação de líquido perturbaria o funcionamento normal da coluna e levaria a uma interpretação distorcida dos dados experimentais.

Na realidade, para se obterem dados comparativos, há que atender à retenção total de líquido na coluna.

É geralmente admitida a importância que a retenção tem na eficiência de uma coluna, ora Kirschbaum não atendia ao súbito aumento da retenção a partir do ponto de carga e por isso não pôde encontrar a região de emulsificação.

Para serem válidos os resultados experimentais, havia, portanto, a atender, na medida do possível, um valor constante da retenção.

Referências

- 3.1. — Discussão dos Trabalhos apresentados na 4.^a Secção Leva, Zwiderweg etc. (Vd. ref. 1.2.).
- 3.2. — *Kafarov* (Vd. ref. 1.3.).
- 3.3. — *Kirschbaum, E.* — Chem. Ing. Techn., 28, 639 (1956).
- 3.4. — *Kirschbaum, E.* — Busch, Wand Billet, R. Chem. Ing. Techn., 28, 475 (1956).
- 3.5. — *Kirschbaum, E. And David, A.* — Chem. — Ing. — Techn., 25, 592 (1953).
- 3.6. — *Sherwood, T. K., Shipley, G. K. and Holloway, F. A. L.* — Ind. Eng. Chem. 30, 765 (1938).

Material de enchimento

Nas colunas de enchimento cabe ao material de enchimento o papel mais importante na transferência de calor ou de massa, entre gases e líquidos. Na transferência pelicular é fundamental criar a maior superfície possível de contacto já que o caudal de transferência é proporcional à superfície de contacto gás líquido. Assim, procura-se, com o material de enchimento distribuir o líquido em película fina sobre uma grande superfície, de modo a tornar o caudal de transferência o maior possível, dando assim maior eficiência às colunas. Mas não depende a eficiência só da superfície do material de enchimento. É necessário que o líquido se distribua regularmente, assim como o gás ou vapor e que a resistência ao fluxo de gás não seja excessiva. Importante também é o factor económico dos materiais. Assim, há que procurar a solução mais económica. Resumindo, podemos dizer que as principais características dum bom material de enchimento são:

Grande superfície.

Distribuição uniforme do líquido no enchimento.

Distribuição uniforme do gás, no enchimento.

Baixa resistência do fluxo de gás através da coluna.

Baixo preço.

Assim é que, desde os primitivos materiais usados, coque, brita, quartzo etc, inexpressivos, mas criando más condições ao fluxo de gás e impondo problemas sérios relacionados com os pesos elevados das torres, devido às suas elevadas densidades, até aos materiais fabricados com diversas formas, há um número elevado de diferentes materiais cuja escolha não é fácil.

Cada fabricante expõe as excelências dos seus produtos mas só os dados experimentais e o balanço económico em última análise poderão definir uma escolha.

Entre os materiais de enchimento fabricados o mais usual pelo seu relativo baixo custo é constituído pelos anéis de Raschig que apresentam boa superfície e baixa densidade. Outros, como as peças de Berl, peças de Intalox, embora mais eficientes que os primeiros, são, em geral, menos empregues, devido ao seu custo mais elevado. Em geral, todos estes materiais são aplicados ao acaso, adaptando-se nas colunas praticamente sem cuidados especiais. Há outros tipos de enchimentos que não parecem suficientemente estudados para se poder ajuizar seguramente da sua aplicação.

Um dos materiais que ultimamente apareceram e que, pelo seu baixo preço e pela sua eficiência, é de considerar, são os anéis de Pall. Wilhelm Pfannmüller apresenta as vantagens seguintes deste material (Fig. 2).

- 1 — Visto o diâmetro e altura serem iguais, conserva o mesmo fácil arranjo dos anéis de Raschig.
- 2 — A permeabilidade é maior do que os anéis planos; a resistência dos anéis de Pall é por isso menor.
- 3 — O espaço interior dos anéis é facilmente ocupado por novas superfícies.
- 4 — A superfície de contacto exposta pelo material cerâmico é até 20% maior do que o dos anéis planos de iguais dimensões.
- 5 — As projecções interiores não são atingidas pelo anel vizinho, por isso a distribuição ao acaso não é perturbada.
- 6 — A maior fragilidade do material causada pelas aberturas é largamente compensada por causa das projecções interiores a maior parte contactando com o eixo do cilindro, actuando assim como suportes mútuos.
- 7 — As aberturas na parede do cilindro são particularmente em grandes agregados, produzidas de tal modo que essas aberturas contribuem para uma melhor distribuição de gás e líquido.

Várias experiências foram levadas a cabo pelo Prof. Kirschbaum do Technical University de Karlsruhe, para comparar o comportamento dos anéis planos (50×50 mm) com anéis de Pall de tamanho similar. Os anéis foram dispostos ao acaso numa coluna de 75 cm. e numa altura de 100 cm, sendo suportados por rede metálica.

ANEL DE PALL

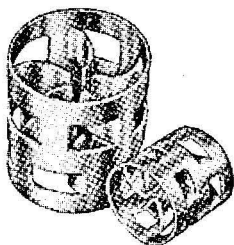


Fig. 2A

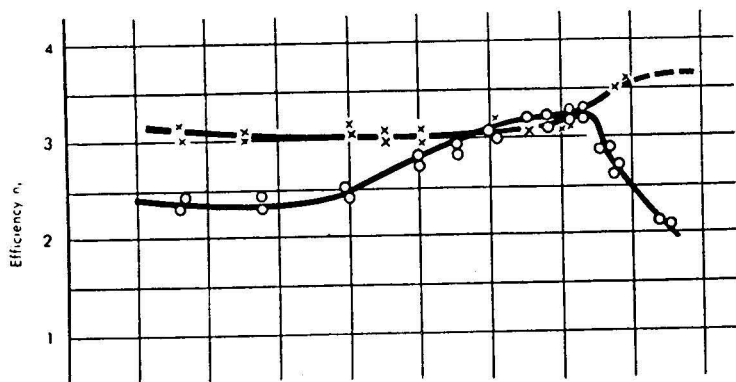
A coluna foi experimentada como coluna de fraccionamento com uma solução a 10% de álcool etílico em água numa destilação descontínua.

As experiências mostraram, sem dúvida, a superioridade dos anéis de Pall sobre os anéis planos. Sintetizando os resultados das referidas experiências do Prof. Kirschbaum pode afirmar-se que os anéis de Pall apresentam maior eficiência e mostram-se menos sensíveis às variações de velocidade de vapor, sendo a queda de pressão também muito menor.

As experiências referidas foram levadas a cabo segundo a técnica clássica de destilação pelicular.

Seria interessante também experimentar os anéis de Pall na destilação em condições de emulsificação. Observações visuais mostram-nos que anéis de Raschig apresentavam, sobretudo quando o seu eixo era aproximadamente horizontal, apenas útil a sua superfície externa, já que o interior do anel era ocupado com líquido ou vapor estagnante que tornava praticamente inoperante a superfície interna. Por outro lado, as aberturas laterais dos anéis de Pall deixavam antever que os inconvenientes apontados para os anéis de Raschig seriam evitados.

Efficiency and pressure drop of 50 mm Pall-rings and Raschig-rings in stoneware



—○— 50 mm Raschig-rings

—x— 50 mm Pall-rings

Packing height l m

Column diameter 750 mm

System: Ethyl alcohol-water

Reflux ratio $v = \infty$

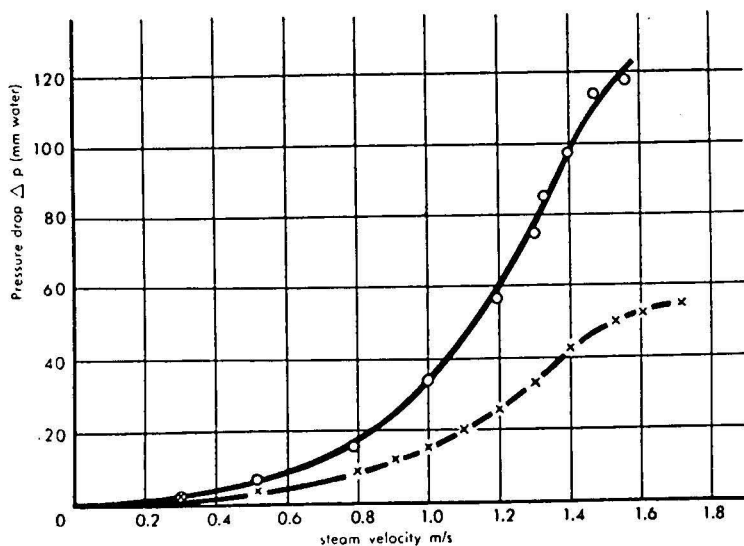


Fig. 2

Referências

- 4.1. — *Kirschbaum* (Vd. ref. I.8.).
- 4.2. — *Norman* (Vd. ref. I.6.).
- 4.3. — *Wilhelm Pfannumller* (Vd. ref. I.II.).

Descrição do equipamento empregue

O aparelho consistia basilarmente de uma caldeira de camisa dupla, para aquecimento por vapor de água, uma coluna de enchimento constituída por 2 secções de vidro transparente e um condensador de feixe tubular e camisa.

A caldeira tinha uma capacidade de 117,5 litros sendo construída em ferro macio, tendo sido ensaiada a 11 atmosferas. O vapor de água de aquecimento era enviado a uma dupla camisa através duma tubagem de 3/4 polegadas.

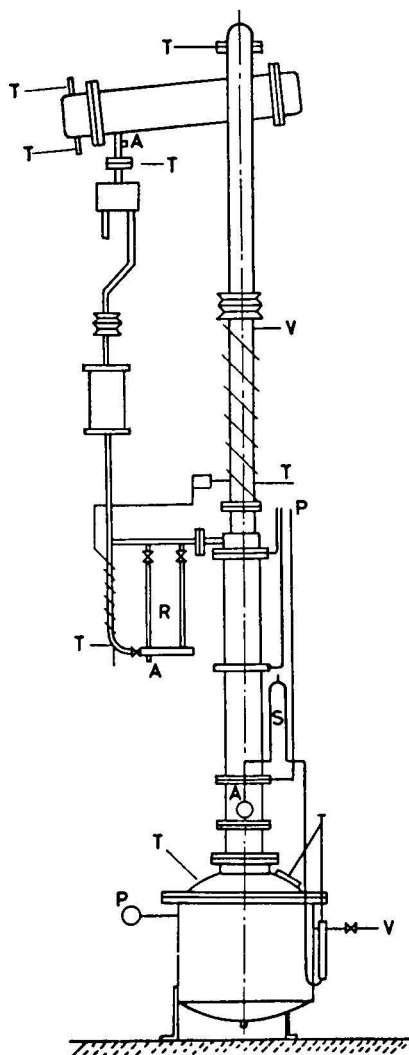
O vapor era fornecido a 4,8 atmosferas sendo o seu caudal regulado por uma válvula de agulha, provida de uma escala dividida arbitrariamente.

A pressão era mantida constante por meio de um purgador do tipo de flutuador. A parte inferior da caldeira estava ligada directamente à coluna através de duas flanges de 4 polegadas de diâmetro interno contendo uma campânula de borbulhamento especialmente projectada para reter o líquido e permitir a passagem do vapor aos caudais esperados. Esta campânula era construída de cobre e latão para evitar deterioração, formação de incrustações etc, mantendo assim estáveis ao longo do tempo que durariam as experiências, as condições do seu funcionamento. A coluna propriamente dita era formada por duas secções cilíndricas de vidro da marca Q. V. F., tendo 4 polegadas de diâmetro interno e 24 polegadas de comprimento.

Estas duas secções eram mantidas em ligação firme, por dois conjuntos de barras de 5/16 polegadas de diâmetro e 27 polegadas de comprimento, presas a anéis de latão sendo o ajustamento conseguido por meio de porcas roscadas às barras.

O enchimento era constituído por anéis de Pall com as dimensões $\phi = h = 15$ mm e construídos de ferro macio, sendo suportados na base da coluna por uma rede suficientemente

ESQUEMA GERAL DO APARELHO



- A - Amostragem
- P - Manómetros
- R - Rotâmetros
- S - Sifão
- T - Termómetro
- V - Vapor

Fig. 3

CAMPÁNULA E SUA SECÇÃO DE SUPORTE

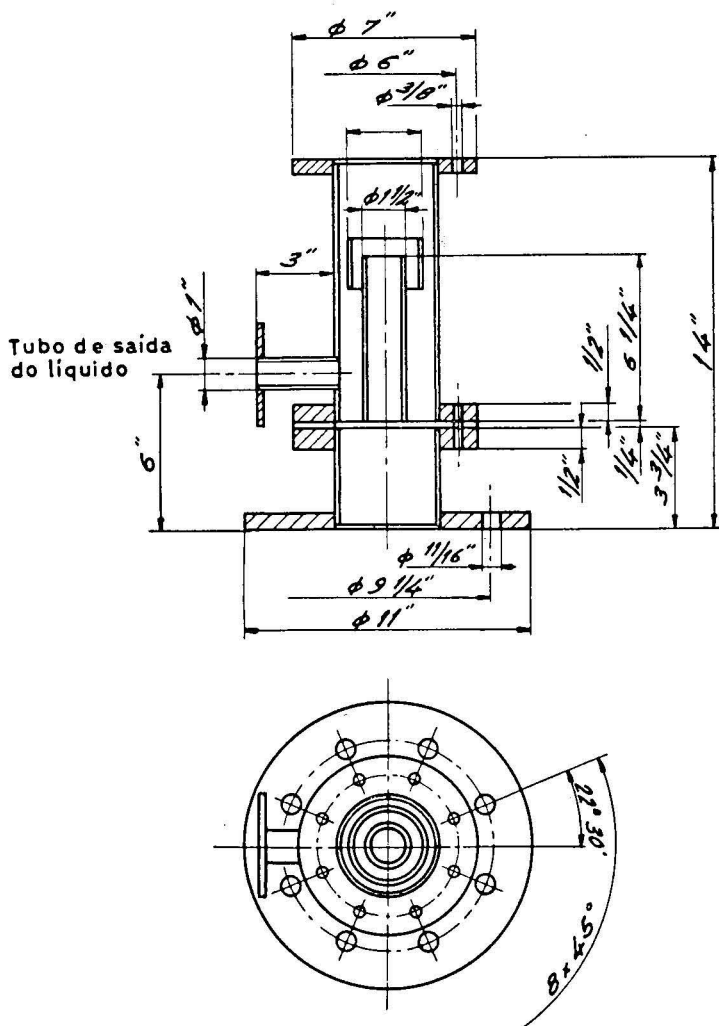


Fig. 4

ESQUEMA GERAL DO SIFÃO

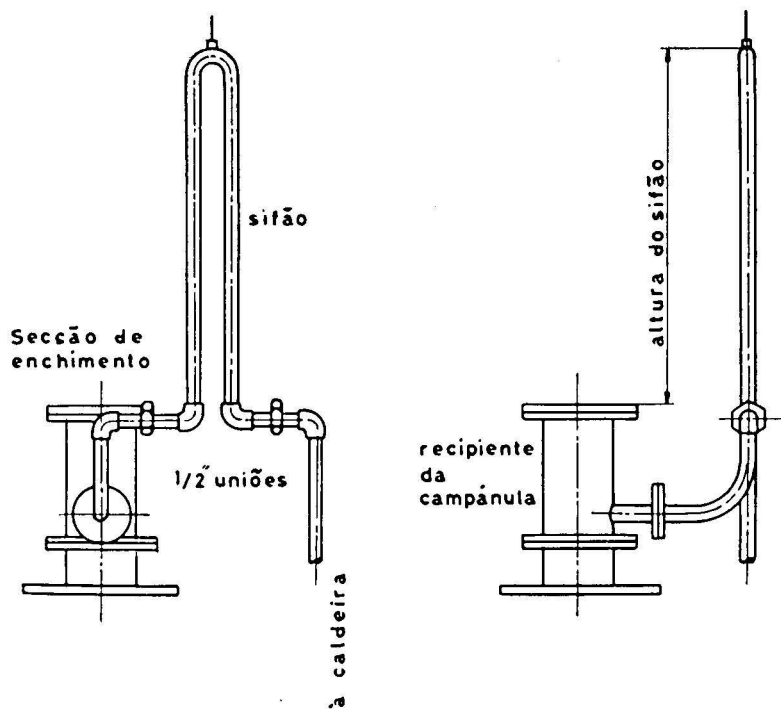


Fig. 5

resistente e com uma malha suficientemente apertada para suportar o enchimento e não prejudicar a livre circulação do líquido e vapor. Na parte superior da coluna foi colocada também outra rede para impedir que os anéis de Pall pudessem, porventura, ser arrastados, quando a coluna operasse a elevadas velocidades de vapor. O vapor era conduzido desde o topo da coluna ao condensador por tubagem de 2 polegadas de diâmetro interno. A meio da tubagem, foi colocada uma junta de teflon do tipo harmónio, para impedir a deterioração do conjunto causada pelas tensões térmicas ou mau alinhamento.

O vapor era enviado à dupla camisa por meio de tubo de cobre de 5/16 polegadas de diâmetro, sendo previamente a pressão regulada a 3,5 atmosferas por um barostato de vapor.

Foi previsto para evitar condensações ao longo das paredes da tubagem condutora de vapor, uma espiral de tubo de cobre envolvendo-a e onde circulava vapor de água convenientemente regulado, de modo que as temperaturas no topo da coluna e à entrada do condensador fossem o mais aproximados possível. O condensador era construído por um permutador de calor de dupla passagem pela camisa, constituído por uma tubagem de aço de 6 polegadas de diâmetro interno contendo 26 tubos de latão de 3 pés de comprimento e 1/2 polegada de diâmetro interno colocados num arranjo triangular de 7/8 polegadas. O arrefecimento era feito por água em circuito com uma torre de arrefecimento.

O líquido de refluxo era enviado à coluna por meio de uma tubagem, uma junta de dilatação de teflon idêntica à que foi citada atrás, um visor constituído por uma pequena secção cilíndrica de vidro Q.V.F. e um rotâmetro do tipo CCM-7SL, montado estanquemente. O líquido de refluxo foi mantido entre 25 e 40°C (temperatura lida num termómetro junto à entrada do rotâmetro). A regulação de temperatura era conseguida regulando a temperatura da tubagem condutora do líquido refluxo por meio de uma serpentina em cobre envolvendo-a de modo semelhante ao que foi indicado a propósito da tubagem condutora de vapor; nesta serpentina podia circular vapor de água de aquecimento ou água de refrigeração, conforme fosse necessário.

Este controle de temperatura era necessário, porque o rotâmetro CCM-7SL estava calibrado para o intervalo de temperatura de 25 a 40°C. E era este rotâmetro que nos fornecia a leitura para o cálculo da velocidade de vapor, a que oportunamente faremos referência.

Um sifão provido de uma abertura superior e podendo rodar em torno de um eixo vertical, ligava a base da coluna à caldeira. A ligação do sifão à tubagem era feita por duas uniões axiais. Dispunha-se de ligações manométricas situadas a 2 pés de intervalo ao longo da coluna e ligadas a manómetros diferenciais. Para evitar a condensação de vapor ao longo da tubagem manométrica, injectava-se ar a baixa pressão nas ligações, a um caudal lento. À saída do condensador montou-se um fecho constituído por um tubo mergulhado em líquido contido num matraz, para evitar perdas de solvente, devidas a flutuações de pressão, sobretudo ao ligar e desligar o aparelho.

Os isolamentos térmicos eram constituídos por secções cilíndricas de uma pasta de amianto com células de ar com camadas de alumínio de pequena espessura, provendo, assim, isolamento à condução, convecção e irradiação térmicas. O material de vedação em juntas era Asoid (amianto e neopreno). A figura 6 dá uma ideia da colocação dos termómetros, válvulas, ligações manométricas.

As figs. 3, 4, 5, 6, 7 dão uma ideia da instalação e alguns pormenores, mais importantes.

ASPECTOS DA INSTALAÇÃO

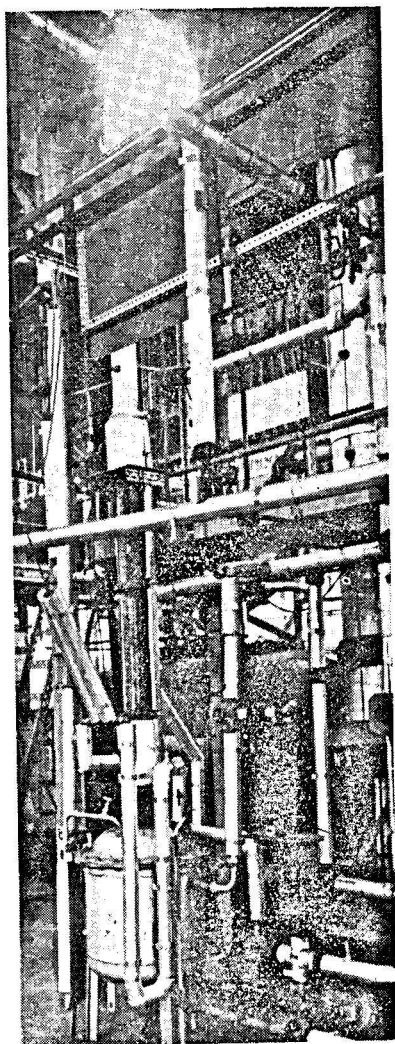
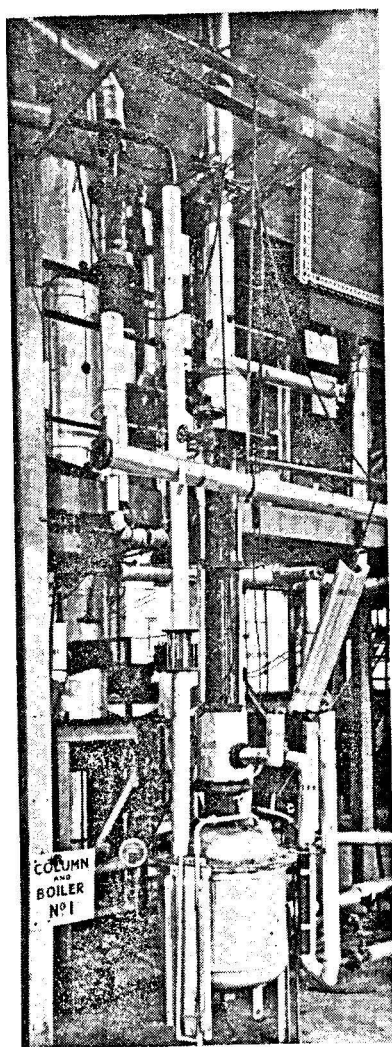


Fig. 6

COLUNA EM FUNCIONAMENTO

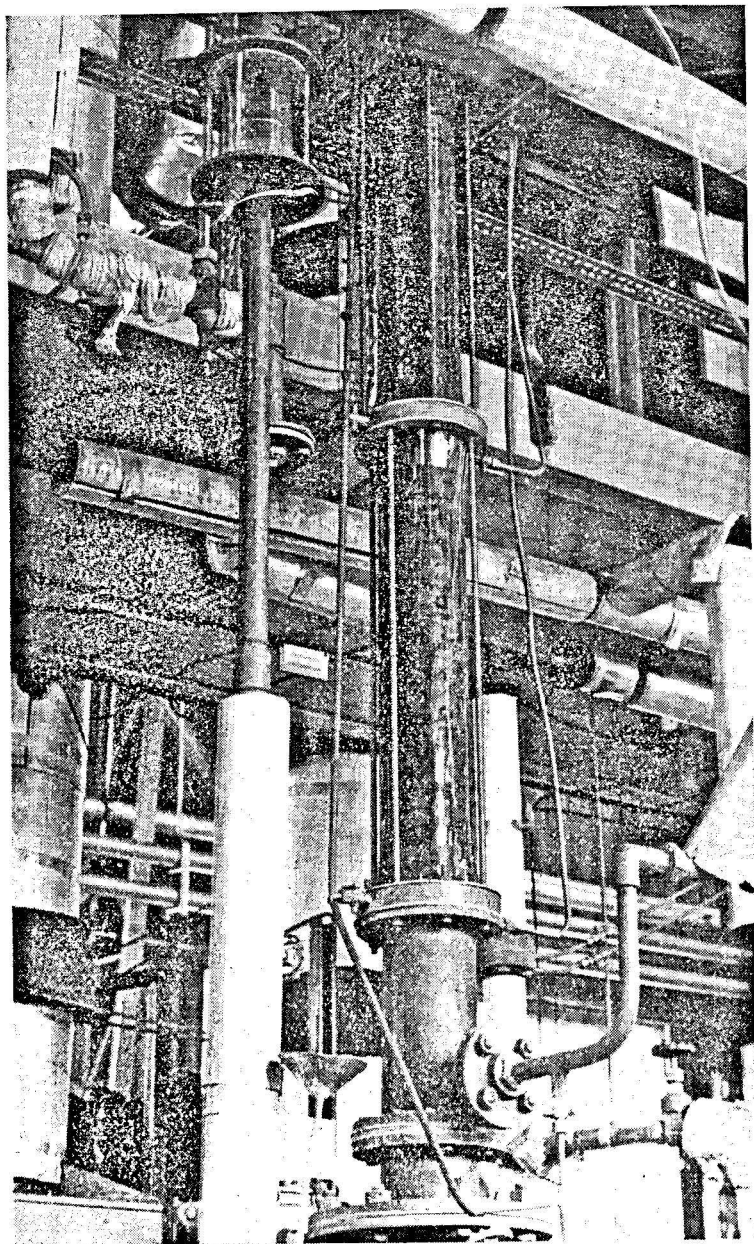


Fig. 7

Referências

- 5.1. — *Hallam, R.* — Ph. D. Thesis 1962 Manchester U.
- 5.2. — *Pellossof, A.* — Ms. Thesis 1962 Manchester U.

Descrição do trabalho experimental

A altura do sifão adoptada para o trabalho de destilação da mistura metanol água foi a citada por Pelossof (2 ft.). Para outras misturas ter-se-ia de adoptar outras alturas de sifão, permitindo operar numa gama larga do caudal de destilação.

Procurou-se operar sempre com vapor estabilizado a 50 psi. O caudal de vapor na caldeira era regulado por intermédio da válvula de agulha registando-se as posições da escala arbitrariamente construída.

A água de refrigeração no condensador entrava a um caudal experimentalmente determinado de modo que a temperatura do refluxo no rotâmetro não excedesse 40°C, por vezes teve de auxiliar-se esta refrigeração com a serpentina envolvendo a tubagem condutora do refluxo.

Hallam, (1962) em coluna similar, verificou que a tubagem de condução da coluna ao condensador não afectava o número de pratos teóricos calculados para a coluna de enchimento, ou seja, por outras palavras, não actuava como uma coluna de destilação de parede molhada. Isto é muito importante para a comparação de resultados. Recolhendo amostras e analisando-as, Hallam verificou que, desde que fossem obtidas duas leituras consecutivas iguais, nos termómetros, manómetros e rotâmetros, intercaladas de uma hora, isto é, tendo sido atingido o equilíbrio hidrodinâmico e térmico, o equilíbrio físico na coluna era atingido também e então era lícito considerar as amostras retiradas como representativas desse equilíbrio.

Verificamos os tempos relatados por Pelossof, cinco horas em média para atingir o equilíbrio, quando o aparelho era ligado, e três horas depois de pequenas modificações na marcha da destilação. As temperaturas, pressões e leituras do rotâmetro eram lidas a intervalos de uma hora até ao equilíbrio e registadas, sendo então retiradas as amostras do topo e base da coluna com os cuidados habituais. A amostra do produto de cabeça, muito

mais rica em metanol que a amostra da base da coluna, era reduzida à mínima quantidade necessária para alterar o menos possível a concentração do metanol no sistema. Em cada conjunto de determinações houve sempre o cuidado de verificar se teria havido alterações no teor em metanol que introduzissem valores errados nas curvas representativas do processo.

O procedimento consistia em partir de caudais crescentes de destilação e, quando se atingiram valores elevados,, repetiam-se alguns ensaios, a baixos caudais, verificando se os novos pontos alinhavam com os pontos anteriores determinados. Isto era importante, pois, tendo-se verificado que os teores em metanol influíam na posição dos pontos nos gráficos $N_{OG} - V.V$, perdas imprevisíveis de metanol podiam ser detectadas. Assim, tivemos de invalidar alguns conjuntos de experiências por este facto. Por vezes, fugas de metanol por empanques, ou acumulações excessivas de líquido em certas zonas do sistema obrigavam a desprezar ensaios efectuados. Tivemos ocasião de verificar que, permitindo a acumulação de líquido nos visores, embora estabilizando um pouco as leituras do rotâmetro, isso introduzia erros pelos factos apontados. Discordamos, assim, do procedimento de autores como Pelossof e Hallam (1962).

A altura do sifão conveniente para o encharcamento a que atrás fizemos referência era determinada experimentalmente no decorrer da destilação, de modo que, então, o nível de líquido na coluna estivesse justamente abaixo do topo do enchimento, evitando agitação de emulsão no topo da coluna, criando perturbações do equilíbrio, como refere Kafarov.

O procedimento foi sempre análogo aos vários caudais de destilação. Não tendo quaisquer elementos quantitativos sobre a influência na forma das curvas $N_{OG} - V.V$, mas simplesmente referências ligeiras Pelossof (1962), resolvemos partir de teores iniciais de metanol na caldeira, determinados por análise do líquido da caldeira antes e depois de uma série de experiências. Procuraram-se composições de misturas que abrangessem na maior amplitude, praticamente possível, o intervalo da curva de equilíbrio em que são constantes as inclinações da curva de equilíbrio do sistema metanol água.

Controle analítico

Os processos de análise empregues foram dois:

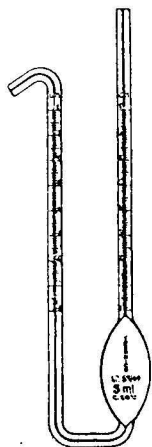
Análise densitométrica.
Análise química.

Análise densitométrica

Foi empregue um picnómetro de 5 mls de hastes graduadas em mm. O picnómetro foi previamente calibrado com água destilada fervida. O método densitométrico foi empregue para teores de metanol de 0,01 a 0,99 em fracção molar de metanol. As densidades encontradas foram transportadas para gráficos suficientemente rigorosos de modo a encontrar as percentagens em peso de metanol. Os passos foram os seguintes:

- a) Verificar o zero da balança.
- b) Preparar o picnómetro de modo a garantir a sua perfeita limpeza.
- c) Verificar o peso do suporte do picnómetro.
- d) Lavar o picnómetro com acetona e passar uma corrente de ar, por meio de uma bomba de vácuo para secar o picnómetro.
- e) Limpar perfeitamente o picnómetro com um pano, de modo a garantir que o seu exterior estava impecável e dependurá-lo na balança por meio do suporte (c). Aguardar o tempo suficiente para uniformização da temperatura na balança (cerca de 10 minutos).
- f) Pesar o picnómetro.

- g) Introduzir a amostra no picnómetro e introduzi-lo no banho termostático a $20^{\circ} \pm 0,01^{\circ}\text{C}$. Aguardar 20 minutos para uniformização da temperatura.
- h) Ler, enquanto no banho, os níveis do líquido em cada ramo do picnómetro e registar as leituras.
- i) Secar e limpar perfeitamente o exterior do picnómetro e colocá-lo na balança, aguardando que a temperatura se uniformize e estabilize (10 minutos são suficientes).
- j) Pesar o picnómetro com a amostra, registar o peso.
- k) Tornar a colocar a amostra no frasco de amostragem respectivo.
- l) Ver no quadro de calibragem o volume correspondente às leituras do picnómetro.
- m) Determinar a densidade a 20°C dividindo o peso da amostra pelo volume respectivo.
- n) Ver a composição correspondente no gráfico (densidade - percentagem em peso).
- o) Determinar a fracção molar correspondente à percentagem em peso encontrada.

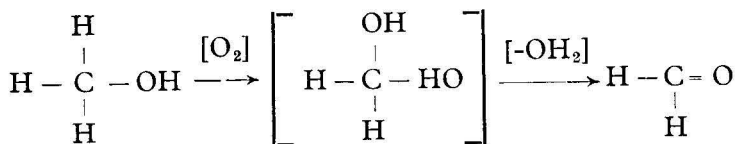
PICNÓMETRO

Método químico

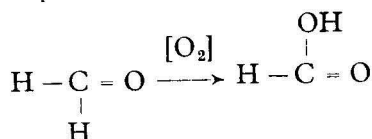
Para baixos teores em metanol foi empregue um método que reunia as vantagens de suficiente exactidão, precisão, e de ser relativamente expedito.

O método foi usado para teores em metanol inferiores a 5% em peso. Verificou-se que o método empregue era reprodutível, desde que a amostra não tivesse mais que 0,2 gramas de metanol. No caso contrário, a amostra era convenientemente diluída.

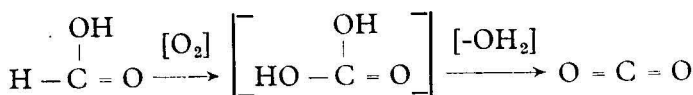
O princípio do método consiste em oxidar o metanol com MnO_4K em meio alcalino segundo a reacção:



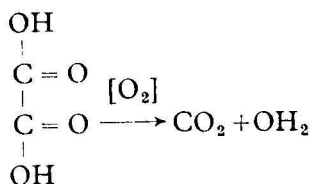
Forma-se um geno-diol intermédio e depois aldeído fórmico. Numa posterior acidificação oxida-se este a ácido fórmico:



depois verifica-se uma hidroxilação obtendo-se CO_2 e água



O excesso de MnO_4K é reduzido com $\text{COOH} - \text{COOH}$ em meio ácido, ocorrendo a ruptura das ligações com os átomos de carbono oxidados.



Soluções empregues

a) $\text{MnO}_4\text{K} \frac{\text{N}}{2}$ em meio ácido.

Foram dissolvidos 31,608g de MnO_4K em água e adicionados 40 mls de ácido ortofosfórico completando o volume de 4 litros.

b) $\text{MnO}_4\text{K} \frac{\text{N}}{2}$ em meio alcalino.

Foram dissolvidos 63,216g de MnO_4K em água, adicionando uma solução fria de OHK contendo 160g de potassa cáustica. O volume foi completado a 4 litros.

c) $\text{COOH} - \text{COOH}$

Foram dissolvidos 126,07g de ácido oxálico completando o volume de 4 litros.

Determinação rigorosa do título de (a)

Tomar 25 mls de MnO_4K alcalino (solução b) e aquecer em banho-maria mantido a $93-94^\circ\text{C}$ até que a temperatura da solução atinja 84°C . Remover do banho, lavar o termómetro, introduzi-lo na solução de MnO_4K alcalino, para dentro do recipiente (matraz de 250ml) e adicionar 25ml de $\text{COOH}-\text{COOH}$. Juntar SO_4H_2 (1:1 volume com água), até que a solução se torne clara, juntar então 5 gotas em excesso. Observar se ficaram partículas de MnO_2 por atacar. Enquanto quente, titular com MnO_4K ácido (a). Este ensaio a branco não deve consumir mais que 0,5 ml de MnO_4K . No caso contrário, diluir a solução de MnO_4K ácido convenientemente.

Um padrão de metanol é então preparado contendo rigorosamente pesados 20 g de metanol e completando com água o volume de 2 litros. Esta solução é então diluída, tomando partes alíquotas que serão tituladas, como se segue.

Tomar a amostra num matraz de 250ml e diluí-la com cerca de 20ml de água destilada. Juntar 25ml de MnO_4K alcalino (b) e colocar o matraz no banho-maria, como no ensaio a branco, procedendo tal qual até que a temperatura atinja 84°C .

Remover do banho e titular com MnO_4K ácido (a) após ter adicionado o $\text{COOH} - \text{COOH}$ e acidificado com SO_4H_2 , tal qual se procedeu com o ensaio a branco. Proceder do mesmo modo com várias amostras de metanol e traçar um gráfico de peso de metanol contra número de mililitros de MnO_4K ácido (a) adicionado.

A amostra problema é analisada o mais rigorosamente possível, seguindo estritamente os passos relatados para o ensaio a branco e soluções padrões. O teor em metanol é encontrado numa curva de calibração exemplificada na Fig. 8.

Os cuidados a ter com a conservação das soluções de MnO_4K são os habituais. É conveniente efectuar uma calibração, sempre que se analise uma série de amostras, usando de preferência as mesmas pipetas, de modo a evitar erros de aferição.

O método é relativamente expedito e reproduzíveis as titulações dentro do teor máximo de metanol referido.

Qualquer dos restantes métodos referidos na literatura eram mais demorados, o que os tornava pouco práticos para o fim em vista.

Número de ml. de permanganato - gr. metanol

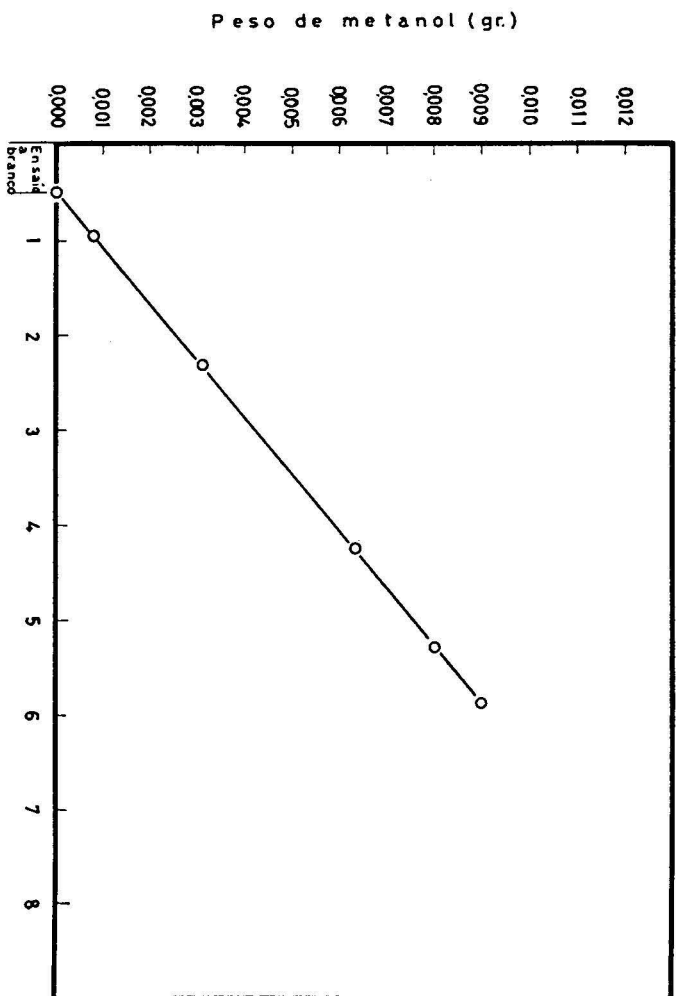


Fig. 8

Referências

- 6.1. — *Chacaloz* — Ph. D. Thesis Manchester 1962.
- 6.2. — *Chemical Abstracts* desde 1910 a 1962.
- 6.3. — *Chemical Analysis of Industrial Solvents*
Morris B. Jacobs and Leopold Schefflan.
Interscience Publishers, Inc., N. Y. 1953.
- 6.4. — *E. Eloove* — Ind. Eng. Chem., 9, 295 (1917).
- 6.5. — *G. Denigés* — Compt. Rend., 150, 823 (1910).
- 6.6. — *Hallam, R.* — Ph. Dr. Thesis Manchester 1962.

Apresentação de resultados

A representação do comportamento experimental das colunas de destilação tem sido apresentada sob diversas formas, de acordo com o critério pessoal do investigador.

Reportando-nos ao caso de uma mistura binária, pode afirmar-se que uma coluna será tanto mais eficiente, quanto melhor separação dos elementos constituintes dessa mistura for capaz de efectuar. Por outras palavras, uma coluna será tanto mais eficiente, quanto maior número de unidades de transferência apresentar ou menor for a altura da unidade de transferência total.

Os principais factores controláveis que afectam a eficiência de uma coluna de destilação de enchimento para uma dada separação são a velocidade de vapor e a natureza do material de enchimento. Por outro lado, quanto mais alta for a coluna, mais unidades de transferência terá e melhor separação poderá ser conseguida, sendo a altura condicionada pelo grau de separação pretendido e considerações práticas e económicas. O diâmetro da coluna afecta também a eficiência. Na destilação pelicular clássica está provado que a eficiência é menor nas colunas de grande diâmetro, devido a problemas de má distribuição. Não há, contudo, elementos concretos que definam dum modo perfeito a influência do diâmetro na eficiência.

O diâmetro duma coluna é estabelecido, atendendo à quantidade de líquido a destilar e ao caudal de destilação considerado como o óptimo prático. Este caudal de destilação costuma representar-se pela velocidade de vapor.

Kirschbaum, Kafarov, Mc Williams, Notman etc, apresentam gráficos representativos do comportamento de colunas de destilação, em que a altura das unidades de transferência ou o número de unidades de transferência é representado em ordenadas

e a velocidade de vapor em abscissas num sistema de eixos coordenados cartesianos.

Colburn mostrou a importância da introdução da tangente à curva de equilíbrio («m») e da razão do fluxo de vapor para o fluxo de líquido ($\frac{G_M}{L_M}$) que representa a tangente à linha operante (a linha operante é usualmente uma linha recta na destilação), nas relações envolvendo a altura teórica de pratos ou número de unidades de transferência. Furnas e Taylor apresentaram resultados que podem ser considerados como ponto de partida para a apresentação de elementos úteis de informação de valor comparativo para diferentes colunas.

Assim, segundo Furnas e Taylor havia pequena diferença entre o comprotamento de diferentes enchimentos para o sistema etanol-água, apesar de variações na área por pé cúbico de material de enchimento; também havia um efeito muito acentuado da concentração que podia ser atribuído a «m»; a razão de refluxo parecia ser um factor a considerar na determinação da altura da unidade de transferência ou no valor do coeficiente de transferência,

Duncan cita a influência de «m» e ($\frac{G_M}{L_M}$) sobre o valor da altura da unidade de transferência e diz que a sua consideração era útil para:

1 — Fornecer elementos para elaboração de projectos, facilitando a determinação da razão de refluxo óptima a ser usada, assegurar o mínimo custo de vapor, água e equipamento de modo a ser obtida uma dada separação.

2 — Comparação da eficácia de vários materiais de enchimento.

3 — Predicção dos resultados de uma destilação.

4 — Explicar as inúmeras contradições mencionadas por Keyes e Byman, a propósito da revisão sobre as publicações de diversos autores.

Referências

- 7.1. — *Colburn, A. P.* — Trans Am. Inst. Chem. Engrs 35, 211 (1939).
- 7.2. — *Duncan, D. W. Koffolt, J. H. and Withrow, J. R.*
Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 38, 259 (1942).
- 7.3. — *Furnas, C. C., and. Taylor, M. M.* — Trans. Am. Inst. Chem.
Engrs., 36, 135 (1940).
- 7.4. — *Kafarov* (Vd. ref. 1.3.).
- 7.4. — *Kirschbaum* (Vd. refs. 3.3, 3.4, 3.5.).
- 7.6. — *Mc. Williams.*
- 7.7. — *Norman* (Vd. ref. 1.6.).

Cálculo da velocidade de vapor

O cálculo da velocidade de vapor foi baseado na média logarítmica das composições no topo e na base da coluna.

As leituras dos caudais de refluxo (refluxo total) entrando no topo da coluna eram feitas num rotâmetro do tipo CCM - 7LF acompanhado de gráficos de calibração fornecidos pelo fabricante (Rotameter Manufacturing Company, Ltd.) apresentados nas fig. 10 e 11.

A determinação de fluxo em massa, através do rotâmetro, era calculado determinando a impedância (I) que é uma quantidade sem dimensões, representando a resistência ao fluxo. As unidades seriam escolhidas tal que $I = 1$ para água a 20° C.

$$I = v \sqrt{\frac{6,9 \rho}{7,96 \rho}}$$

Em que I é o valor da impedância; ρ , o valor da massa específica e v , a viscosidade dinâmica do fluido, através do rotâmetro.

Os dados para a massa específica e viscosidade eram obtidos por interpolação nas tabelas.

As tabelas são apresentadas para temperaturas entre 25 e 40° C. A determinação da temperatura do fluido, através do rotâmetro, era lida no termómetro justamente colocado com o bolbo à entrada do rotâmetro. A composição em percentagem (peso) era conhecida por análise da amostra colhida na base do rotâmetro e que correspondia ao produto de cabeça.

Um exemplo trabalhado é apresentado em seguida.

Dados;

Composição no topo da coluna 90,95% peso ou 0,848 fracção molar

» na base da coluna 0,052 » »

$$\text{Média logaritmica} = \frac{0,848 - 0,052}{2,303 \log \frac{0,848}{0,052}} = 0,434 \text{ fracção mo-}$$

lar ou 43,4 moles %

Massa específica do vapor (Fig. 11) de composição 43,4 moles % = $8,3 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ ou 0,0518 Lb/ft³

Temperatura do refluxo = 25,3°C

Leitura do rotâmetro = 7,1

Massa específica do refluxo (90,95% peso) = 0,8122 g/cm³ a 25,3°C.

Viscosidade do refluxo (90,95% peso) = 0,7475 c.p. a 25,3°C.

$$\text{Viscosidade dinâmica} = \frac{0,7475}{0,8122} = 0,9203 \text{ c. s.}$$

$$\text{Impedância } I = 0,9203 \sqrt{\frac{6,9 \times 0,8122}{7,96 - 0,8122}} = 0,81$$

Fluxo fiducial em percentagem (Fig 11) = 30

Fluxo fiducial (Fig 10) = 910 gr/min.

Fluxo em massa através do rotâmetro = $910 \times 0,30 = 273 \text{ gr/min.}$

$$\text{Fluxo volumétrico} = \frac{273}{453 \times 0,518} = 11,61 \text{ ft}^3/\text{min.}$$

$$\text{Velocidade de vapor através da secção} = \frac{11,61}{\frac{\pi}{4} \frac{4^2}{12^2} \times 60} =$$

$$= 2,22 \text{ ft/sec}$$

THE IMPEDANCE NOMOGRAPH AND FIDUCIAL FLOW SCALE

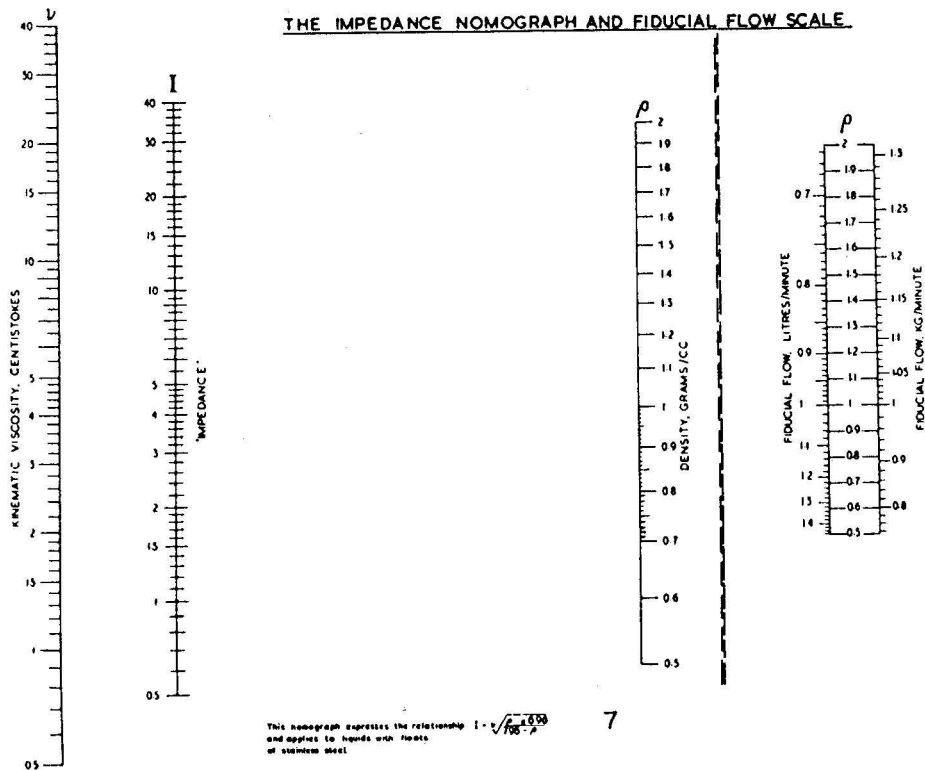


Fig. 9

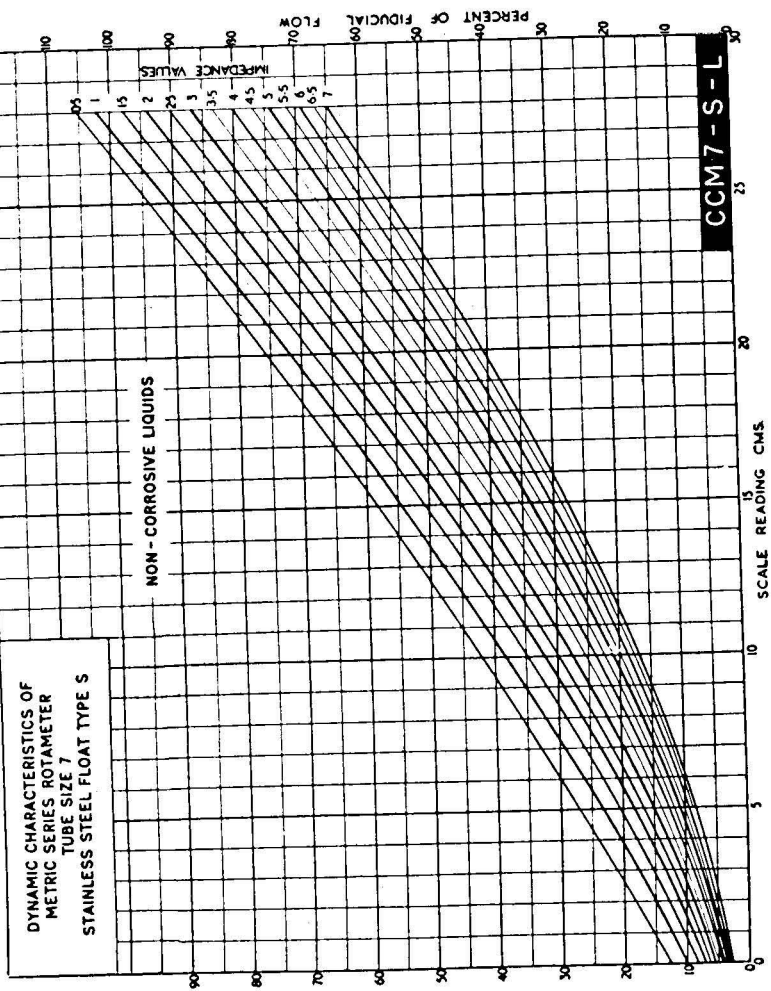


Fig. 10

Número de unidades de transferência

Colburn propôs estender o método da unidade de transferência aos processos de controle de película gás líquido.

O número total de unidades de transferência seriam definidos pelas equações:

$$N_{OG} = \frac{Z}{H_{OG}} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y-y^*} \cdot \frac{(1-y)_f}{(1-y)}$$

$$N_{OL} = \frac{Z}{H_{OL}} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{x^*-x} \cdot \frac{(1-x)_f}{(1-x)}$$

e para unidades de película individual

$$N_G = \frac{Z}{H_G} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y-y_i} \cdot \frac{(1-y)_f}{(1-y)}$$

$$N_L = \frac{Z}{H_L} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{x_i-x} \cdot \frac{(1-x)_f}{(1-x)}$$

É mais conveniente usar o número de unidades de transferência para películas gás, já que o factor $(1-x)$ proposto por Colburn não tem evidência experimental e, por outro lado, é praticamente impossível conhecer os valores das composições nas interfaces. No caso da destilação a primeira eq. (1) reduz-se a:

$$N_{OG} = \frac{Z}{H_{OG}} = \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y^*-y}$$

Dados para densidade e viscosidade, sistema metanol-água a várias temperaturas, determinações por Mikhail e Kimel

Densidade.

Porcentagem em peso de metanol

Temp. °C	0	10	20	30	40	50
25	0,9971	0,9802	0,9650	0,9496	0,9313	0,9131
26	67	0,9798	46	92	07	24
27	64	94	43	87	02	17
28	62	90	38	81	0,9296	10
29	60	87	34	75	90	0, 03
30	58	85	29	69	85	0,9096
31	57	82	24	62	79	89
32	55	79	19	56	73	82
33	53	76	14	50	67	75
34	51	73	09	43	61	68
35	48	68	05	38	54	60
36	45	65	00	32	48	53
37	41	61	0,9596	26	41	45
38	37	56	91	21	34	38
39	32	51	87	16	27	30
40	27	46	83	11	20	22
Temp. °C	60	70	80	90	100	
25	0,8909	0,8678	0,8426	0,8153	0,7866	
26	0,8900	69	17	42	56	
27	0,8892	61	07	32	46	
28	84	53	0,8398	23	37	
29	77	44	89	14	28	
30	70	36	80	06	18	
31	63	28	70	0,8098	09	
32	56	20	62	89	00	

segue...

33	49	12	53	80	0,7791
34	42	04	44	71	81
35	35	0,8596	35	62	72
36	27	87	26	53	62
37	20	79	17	43	52
38	12	70	08	32	43
39	03	61	99	22	33
40	0,8795	53	0,8290	11	22

Viscosidade C.p.

Percentagem em peso de metanol

Temp. °C	0	10	20	30	40	50
25	0,8942	1,1554	1,3913	1,5395	1,5946	1,5334
26	0,8729	1,1242	1,3525	1,4967	1,5491	1,4923
27	0,8530	1,0944	1,3148	1,4550	1,5052	1,4523
28	0,8341	1,0660	1,2781	1,4146	1,4628	1,4134
29	0,8162	1,0388	1,2427	1,3754	1,4220	1,3757
30	0,7992	1,0128	1,2087	1,3377	1,3820	1,3392
31	0,7830	0,9877	1,1737	1,3012	1,3452	1,3041
32	0,7674	0,9637	1,1443	1,2662	1,3092	1,2703
33	0,7523	0,9405	1,1144	1,2326	1,2748	1,2379
34	0,7377	0,9181	1,0858	1,2004	1,2420	1,2068
35	0,7235	0,8965	1,0587	1,1696	1,2108	1,1771
36	0,7097	0,8756	1,0329	1,1402	1,1810	1,1487
37	0,6961	0,8553	1,0085	1,1121	1,1526	1,1216
38	0,6828	0,8357	0,9854	1,0852	1,1256	1,0957
39	0,6698	0,8167	0,9634	1,0595	1,0998	1,0710
40	0,6570	0,7984	0,9426	1,0350	1,0751	1,0471
Temp. °C	60	70	80	90	100	
25	1,4013	1,2176	1,0040	0,7734		0,5415
26	1,3662	1,1902	0,9855	0,7591		0,5329
27	1,3325	1,1634	0,9667	0,7443		0,5250

segue...

28	1,2999	1,1370	0,9479	0,7321	0,5178
29	1,2684	1,1113	0,9290	0,7230	0,5111
30	1,2379	1,0853	0,9105	0,7096	0,5048
31	1,2085	1,0620	0,8922	0,6977	0,4989
32	1,1799	1,0384	0,8744	0,6843	0,4932
33	1,1523	1,0155	0,8571	0,6751	0,4876
34	1,1255	0,9934	0,8405	0,6618	0,4821
35	1,0995	0,9721	0,8245	0,6513	0,4766
36	1,0742	0,9516	0,8091	0,6400	0,4711
37	1,0497	0,9318	0,7945	0,6301	0,4616
38	1,0259	0,9128	0,7804	0,6217	0,4600
39	1,0028	0,8944	0,7670	0,6125	0,4543
40	0,9804	0,8768	0,7542	0,6029	0,4486

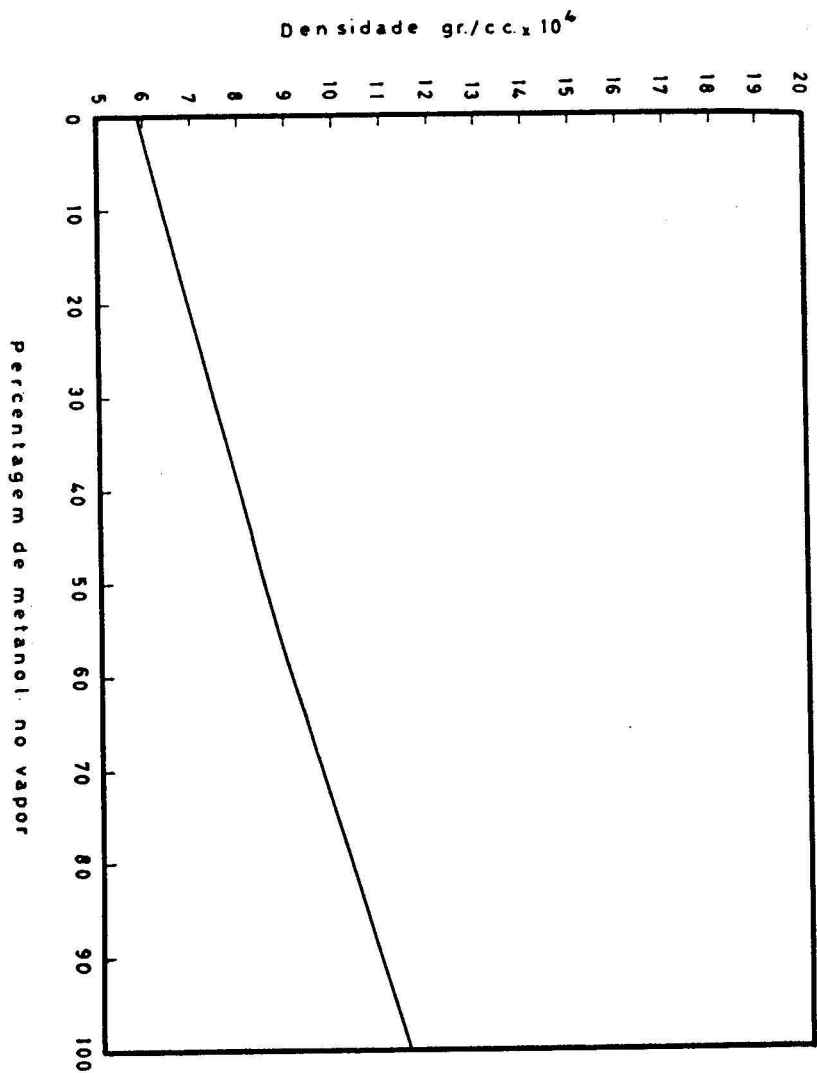


Fig. 11

Referências

- 8.1. — *Binns* — Ph. D. Theses Manchester (1959).
- 8.2. — *Colburn* — A. P., Trans Am. Inst. Chem. Engrs., 35, 211 (1939).
- 8.3. — Dynamic Characteristics of Metric Series Rotameter Tube
Size 7, Stainless Steel Float Type S.
Rotameter Manufacturing Co. Ltd., Croydon, England.
Publication NO. RP 2350 A.
- 8.4. — Chemical Engineers Handbook
John H. Perry 3th Edition Mc — Graw — Hill
- 8.5. — *Data*, Napier and Newitt D. M.
Trans. Inst. Chem. Engrs. 28, 14 (1950).
- 8.6. — International Critical Tables.
- 8.7. — Mass Transfer Operations Robert E. Treybal.
- 8.8. — Mikail S. Z. and Kimel W. R. I. Chem. Eng. Data 6, 533 (1961).
- 8.9. — The impedance Nomograph and Fiducial Flow Scale 7
— Rotameter Manufacturing Co., Ltd., Croydon, England Publication NO.
RP 2350 B.
- 8.10. — Unit Operations
George Granger Brown et al.
John Wiley & Sons Inc. New York 1950.

Cálculo de N_{OG} (número teórico de pratos) ou unidades de transferência

No caso particular da destilação:

$$N_{OG} = \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y^* - y}$$

em que y_1 e y_2 são respectivamente as composições na base e topo da coluna, y^* é a composição de vapor em equilíbrio com a fase líquida, expressos em frações molares do constituinte mais volátil.

No caso que estamos a tratar (refluxo total) o fluxo de vapor G_M é igual ao fluxo de líquido L_M , por outras palavras, a linha operante é a diagonal do diagrama de equilíbrio (coeficiente angular igual a 1). No caso particular que estamos a tratar $x = y$ (equação da diagonal).

O integral que acima está indicado é calculado gráficamente entre os limites considerados.

Abaixo de 0,01 fracção molar de metanol, verifica-se que a linha de equilíbrio é praticamente uma linha recta de coeficiente angular 7,59. Donde se pode concluir que a equação representativa é $y^* = 7,59y$. (N. 1)

Donde se pode concluir para valores inferiores a 0,01 fracção molar ($y_1 < 0,01$) que:

$$\begin{aligned} N_{OG} &= \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y^* - y} = \int_{y_1}^{0,01} \frac{dy}{y^* - y} + \int_{0,01}^{y_2} \frac{dy}{y^* - y} = \int_{y_1}^{0,01} \frac{dy}{6,59y} + \\ &+ \int_{0,01}^{y_2} \frac{dy}{y^* - y} = \left[\frac{1}{6,59} \log_n y \right]_{y_1}^{0,01} + \int_{0,01}^{y_2} \frac{dy}{y^* - y} = \\ &= \frac{2,303}{6,59} \log \frac{0,01}{y_1} + \int_{0,01}^{y_2} \frac{dy}{y^* - y} \end{aligned}$$

DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO METANOL-ÁGUA
(760 mm)

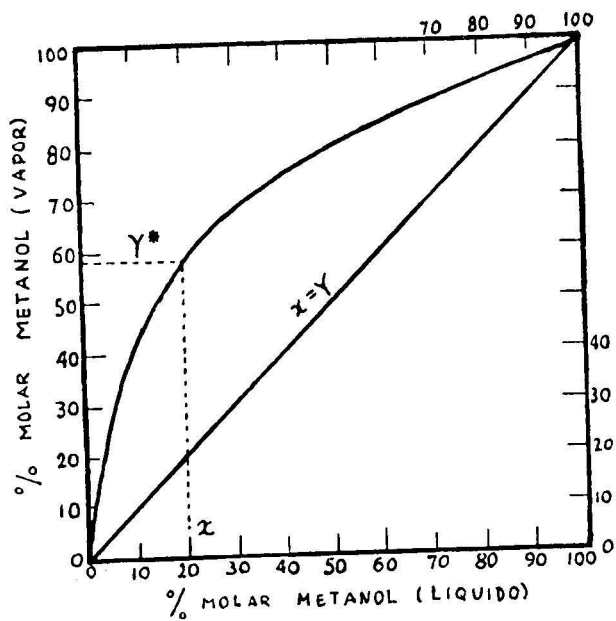


Fig. 12

Para concentrações de metanol acima de 0,90 fracção molar existe a relação linear

$$y^* = 0,42y + 0,58 \quad (\text{N. 2})$$

Donde para valores acima de 0,90 f.m.

$$\begin{aligned} N_{OG} &= \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y^* - y} = \int_{0,90}^{y_2} \frac{dy}{y^* - y} + \int_{y_1}^{0,90} \frac{dy}{y^* - y} = \\ &= \frac{1}{0,58} \int_{0,90}^{y_2} \frac{dy}{1 - y} + \int_{y_1}^{0,90} \frac{dy}{y^* - y} = \frac{2,303}{0,58} \left[\log(1 - y) \right]_{y_2}^{0,9} + \\ &+ \int_{y_1}^{0,90} \frac{dy}{y^* - y} = \frac{2,303}{0,58} \log \frac{0,1}{1 - y_2} + \int_{y_1}^{0,90} \frac{dy}{y^* - y} \end{aligned}$$

Os valores de $\int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y^* - y}$ são determinados por integração gráfica.

Para facilitar os cálculos, pois ter-se-iam de efectuar dezenas de integrações, adoptou-se um método de leitura gráfica. Assim, construiu-se um gráfico $N_{OG} - y$ em que para:

$$y = 0,01$$

será

$$N_{OG} = 0$$

e para

$$y = 0,90$$

será

$$N_{OG} = 4,487$$

Notas: N. 1 e N. 2: Estas equações são referidas por NORMAN (vd. ref. 9.6). Foram vetificadas por nós aplicando a conhecida equação do Van-Laar.

Conhecidas as composições y_2 e y_1 (compreendidas entre os valores $y = 0,01$ f.m e $y = 0,90$ f.m) entra-se com os valores no gráfico determinando os valores de N_{OG1} e N_{OG2} respectivos. O valor de N_{OG} será achado por diferença, isto é

$$N_{OG}(y_2, y_1) = N_{OG2} - N_{OG1}$$

Os valores de y que ficam aquém de $0,01$ f.m ou além de $0,90$ são decompostos como atrás ficou exposto.

O gráfico Fig. 12A foi traçado com os valores da Tabela 1.

TABELA 1

y	y^*	$y^* - y$	$\frac{1}{y^* - y}$	$\left(\frac{1}{y^* - y}\right)$ médio	$\frac{dy}{y^* - y}$	$N_{OG} = \int_{0,01}^y \frac{dy}{y^* - y}$
0,01	0,0759	0,0659	15,17	—	0	0
0,02	0,1345	0,1145	8,73	11,95	0,1195	0,1195
0,03	0,1845	0,1545	6,47	7,60	0,0760	0,1955
0,04	0,2295	0,1895	5,27	5,87	0,0587	0,2542
0,05	0,2695	0,2195	4,56	4,915	0,0492	0,3034
0,06	0,305	0,245	4,08	4,32	0,0432	0,3466
0,10	0,418	0,318	3,143	3,613	0,1445	0,4911
0,15	0,5165	0,3665	2,725	2,934	0,1467	0,6378
0,20	0,5780	0,3780	2,630	2,678	0,1339	0,7717
0,25	0,6250	0,3750	2,665	2,647	0,1323	0,9040
0,30	0,6645	0,3665	2,725	2,695	0,1348	1,0388
0,35	0,6980	0,3480	2,872	2,798	0,1399	1,1787
0,40	0,7290	0,3290	3,040	2,956	0,1478	1,3265
0,45	0,7550	0,3050	3,280	3,160	0,1580	1,4845
0,50	0,7795	0,2790	3,582	3,431	0,1715	1,6560
0,55	0,8025	0,2525	3,960	3,771	0,1886	1,8446
0,60	0,8255	0,2255	4,43	4,195	0,2097	2,0543
0,65	0,8475	0,1975	5,06	4,745	0,2373	2,2916
0,70	0,8695	0,1695	5,90	5,480	0,2740	2,5656

segue...

Número de unidades de transferência para o sistema metanol-água a refluxo total referido a percentagem molar de metanol

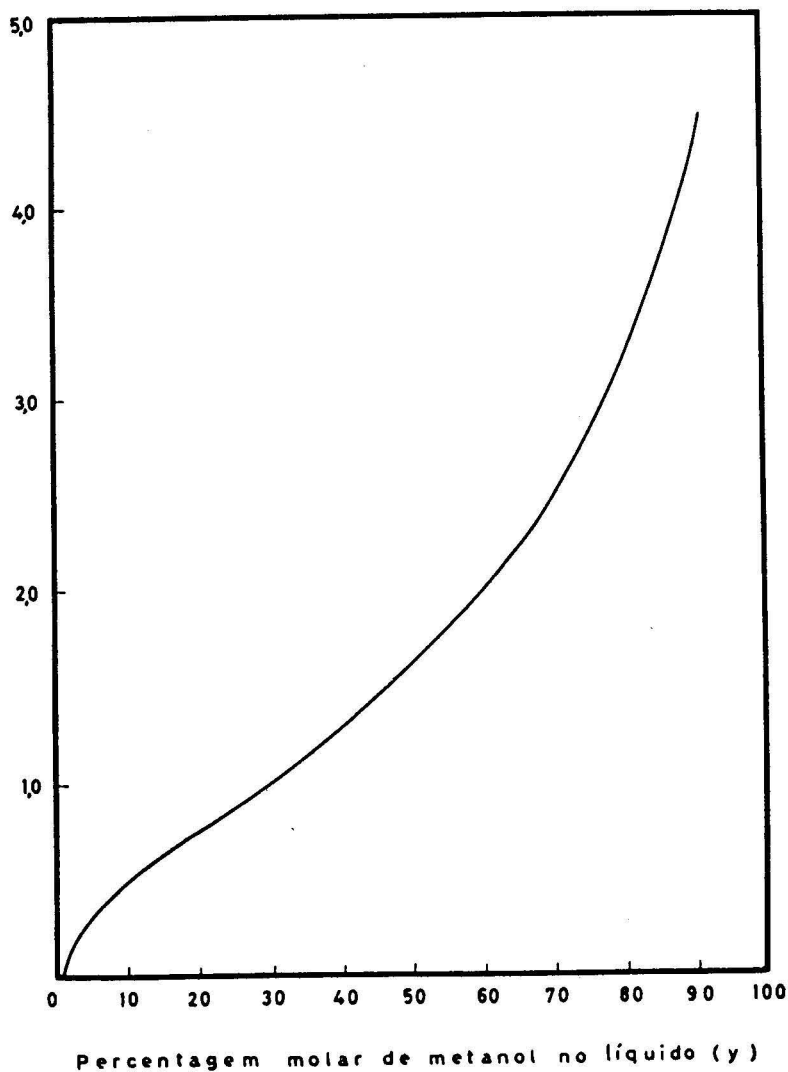


Fig. 12.A

0,75	0,8920	0,1420	7,03	6,465	0,3233	2,8889
0,80	0,9240	0,1240	8,06	7,545	0,3772	3,2661
0,85	0,9355	0,0855	11,70	9,880	0,4940	3,7601
0,90	0,9575	0,0575	17,38	14,540	0,7270	4,4871

TABELA 2

Experiências	% mol. topo	% mol. base	Fluxo de vapor g/min.	Densidade de vapor $\times 10^{-4}$ g/cm ³	Velocidade de vapor ft/sec	NOG	HOG
1	40,2	3,23	96,7	6,75	0,97	1,299	2,92
2	53,3	1,46	230,5	6,70	2,32	1,710	2,22
3	62,4	0,59	279,0	6,65	2,88	2,230	1,70
4	58,2	0,085	386,0	6,45	3,77	2,290	1,66
5	54,4	0,070	428,0	6,30	4,80	2,209	1,72
6	45,9	0,0028	489,0	6,19	5,34	2,398	1,59
7	38,8	0,00055	549,0	6,04	6,16	2,420	1,57
8	31,2	0,00028	595,0	6,00	6,71	2,312	1,64
9	27,0	0,052	618,0	6,09	6,86	1,394	2,72
10	48,5	0,95	131,0	6,50	1,36	1,600	2,37
11	52,2	0,044	181,0	6,24	1,97	2,204	1,72
12	52,1	0,043	300,0	6,24	3,25	2,202	1,72
13	45,7	0,0043	381,0	6,11	4,21	2,328	1,63
14	30,3	0,011	631,0	6,05	7,06	1,711	2,22
15	47,7	0,62	152,0	6,41	1,60	1,637	2,32
16	55,5	0,002	306,0	6,13	3,45	2,787	1,36
17	76,0	19,3	94,2	8,10	0,79	2,205	1,72
18	78,7	17,8	165,5	8,00	1,40	2,359	1,61
19	82,3	13,7	237,5	7,90	2,03	2,885	1,32
20	85,5	9,60	355,5	7,60	3,16	3,349	1,13
21	96,7	8,70	486,0	7,80	4,21	6,809	0,56
22	95,7	0,74	612,0	6,90	6,01	5,953	0,64

segue...

(Tabela 2, continuação)

23	60,4	0,017	380,0	6,21	4,14	2,687	1,41
24	58,7	0,0028	377,0	6,19	4,12	2,875	1,32
25	54,4	0,0035	358,0	6,17	3,92	2,667	1,48
26	24,6	0,051	179,4	6,10	1,91	1,337	2,84
27	23,4	0,0099	263,1	6,01	2,97	1,550	2,45
28	22,3	0,0056	287,0	6,00	3,35	1,607	2,36
29	20,0	0,0034	376,5	6,00	4,25	1,623	2,34
30	7,1	0,0014	382,0	5,90	4,39	1,389	2,74
31	76,2	0,041	442,0	6,45	4,46	3,445	1,10
32	62,2	0,0068	523,0	6,20	5,70	2,900	1,31
33	51,6	0,011	623,0	6,19	6,73	2,387	1,59
34	75,4	1,02	330,0	6,75	3,31	2,915	1,30
35	66,3	2,38	195,0	6,88	1,92	2,205	1,72
36	75,1	0,140	432,0	6,49	4,49	3,188	1,19
37	74,5	0,850	322,0	6,70	3,24	3,079	1,23
38	53,0	2,26	114,0	6,30	1,22	1,625	2,34
39	72,3	0,014	363,0	6,30	3,78	3,348	1,14
40	81,8	0,608	362,0	6,85	3,58	3,506	1,08
41	85,3	1,39	352,0	7,00	2,11	3,780	1,005
42	87,8	4,79	364,0	7,40	3,35	3,820	0,995
43	94,9	11,5	417,0	7,95	3,56	5,083	0,75
44	98,5	8,0	558,0	7,75	4,87	7,302	0,52
45	42,2	0,0023	543,0	6,10	6,02	2,311	1,64
46	22,3	0,0041	306,0	6,00	3,46	1,661	2,28
47	9,70	0,0040	236,0	5,95	2,70	1,318	2,88
48	3,30	0,0018	318,0	5,85	3,67	1,170	3,24
49	1,40	0,0011	314,0	5,85	3,63	1,082	3,51
50	1,25	0,0010	403,0	5,91	4,61	1,610	2,36
51	1,07	0,0016	346,0	5,91	3,96	1,486	2,55



Exemplos trabalhados:

$$\begin{array}{ll}
 1 - \text{Composição no topo da coluna} & y_2 = 0,663 \\
 \quad \quad \quad \text{» na base » »} & y_1 = 0,0238
 \end{array}$$

Do gráfico Fig. 15 tiramos:

$$N_{OG} = \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y^* - y} = 2,355 - 0,150 = 2,205$$

$$\begin{array}{ll}
 2 - \text{Composição no topo da coluna} & y_2 = 0,957 \\
 \quad \quad \quad \text{» na base » »} & y_1 = 0,0074
 \end{array}$$

$$\begin{aligned}
 N_{OG} = \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y^* - y} &= \frac{2,303}{6,59} \log \frac{0,01}{0,0074} + \int_{0,01}^{0,90} \frac{dy}{y^* - y} + \\
 &+ \frac{2,303}{0,58} \log \frac{0,1}{1 - 0,957} = 0,046 + 4,487 + 1,455 = 5,988.
 \end{aligned}$$

Para todas as experiências foram executados cálculos similares.

Cálculo da tangente à linha de equilíbrio

Citam-se em seguida 2 métodos para determinação da tangente à curva de equilíbrio.

Critério de Duncan

As tangentes são determinadas por dispositivos simples, por exemplo o tangêntmetro de Simons, sobre a curva de equilíbrio (composição líquido em equilíbrio com composição vapor) em vários pontos.

Os valores das tangentes são relacionados graficamente com a composição de vapor. As curvas obtidas desta maneira são integradas graficamente de 0 a 1,0 fracção molar. O integral

$$\int_0^y m \, dy$$

é relacionado graficamente com y , segundo um diagrama cumulativo.

Schoenborn e Koffolt demonstraram que este método de integração dava o valor do integral em qualquer ponto do processo de integração.

A tangente média à curva de equilíbrio líquido-vapor é expressa matematicamente como:

$$m_a = \frac{\int_{y_1^*}^{y_2^*} m \, dy}{y_2^* - y_1^*}$$

ou

$$m_a = \frac{\int_0^{y_2^*} m \, dy - \int_0^{y_1^*} m \, dy}{y_2^* - y_1^*}$$

Como foi este o método adoptado neste trabalho, ele será analisado e exemplificado na parte que se seguirá mais adiante.

Critério de Colburn

A inclinação da linha de equilíbrio (m) é definida por

$$m = \frac{dy^*}{dx}$$

Colburn mostrou que esta inclinação podia ser escrita do seguinte modo

$$m = \frac{y_i - y^*}{x_i - x}$$

Em que

y^* = composição da fase vapor em equilíbrio com uma fase líquida.

$x_i; y_i$ = composição líquido e vapor na interfase vapor-líquido onde se supõe haver equilíbrio.

x = composição líquido.

O ponto ($x^* ; y^*$) está situado na linha de equilíbrio, o ponto ($x ; y$) na linha operante e o ponto ($x_i ; y_i$) na linha de equilíbrio de acordo com a Fig. 13.

Com efeito das equações (1) e (3) de Colburn podemos escrever

$$\begin{aligned} H_{OG} &= H_G \left(\frac{y - y^*}{y - y_i} \right) = \\ &= H_G \left(1 + \frac{y_i - y^*}{y - y_i} \right) = H_G + H_G \frac{m (x_i - x)}{(y - y_i)} \quad ** \end{aligned}$$

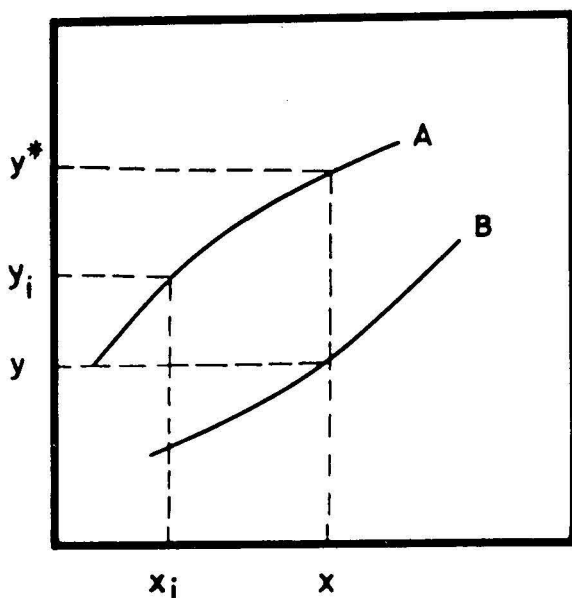
desde que

$$m = \frac{y_i - y^*}{x_i - x}$$

Das equações (3) e (4) de Colburn supondo H_L e H_G constantes podemos tirar que

$$\frac{x_i - x}{y - y_i} = \frac{H_L dx (1-y) (1-x)_f}{H_G dy (1-x) (1-y)_f} \quad *$$

Os factores $(1-x)$ e $(1-y)$ representam as médias logarítmicas das composições do componente mais fixo na fase líquida



A - Linha de equilíbrio

B - Linha de operação

Fig. 73

e gasosa; num sistema de dupla película líquido vapor podem ser considerados, como representando a transferência total, devido à difusão, respectivamente nas fases líquida e vapor (Norman 1962).

Supondo que os calores latentes molares dos componentes são aproximadamente iguais, os fluxos de vapor e líquido transferidos são também aproximadamente iguais, isto equivale a considerar uma transferência equimolecular. Neste caso os factores $(1-y)_f$ e $(1-x)_f$ serão aproximadamente iguais à unidade.

Por balanço de materiais podemos escrever então:

$$d(G_M y) = d(L_M x)$$

ou

$$\frac{d(G_M y)}{Z} = \frac{d(L_M x)}{Z}$$

ora

$$\begin{aligned} d(G_M y) &= G_M (1-y) d\left(\frac{y}{1-y}\right) = \\ &= G_M (1-y) \frac{dy}{(1-y)^2} = \frac{G_M dy}{1-y} \end{aligned}$$

analogamente

$$d(L_M x) = \frac{L_M dx}{1-x}$$

ou dividindo ordenadamente e arranjando os termos:

$$\frac{dx (1-y)}{dy (1-x)} = \frac{G_M}{L_M}$$

Substituindo na equação (*)

$$\frac{x_i - x}{y_i - y} = \frac{H_L}{H_G} \frac{G_M}{L_M}$$

A equação (**) resultaria por substituição de $\frac{x_i - x}{y_i - y}$:

$$H_{OG} = H_G + \left(m \frac{G_M}{L_M}\right) H_L$$

Esta equação relaciona-nos com as aproximações feitas à altura de uma unidade de transferência total com as alturas de unidade de transferência para a película gás e para a película líquida.

Parece haver tendência para definir a tangente à curva de equilíbrio, segundo a proposta de Colburn (Norman, Hallam). Esta tendência pode explicar-se pelo interesse em confirmar a teoria da dupla película.

Norman (1962) define uma inclinação média por

$$M = \frac{\int_{y_1}^{y_2} \frac{y^* - y_i}{x - x_i} \frac{dy}{y^* - y}}{\int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y^* - y}}$$

esta expressão pode justificar-se do seguinte modo:

A altura duma coluna pode definir-se

$$\begin{aligned} Z &= \int_{y_1}^{y_2} H_{OG} \, d(N_{OG}) \\ &= \int_{y_1}^{y_2} H_G + \frac{G_M}{L_M} \left(\frac{y^* - y_i}{x - x_i} \right) H_L \frac{dy}{y^* - y} \end{aligned}$$

Mas

$$N_{OG} = \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y^* - y}$$

e

$$N_{OG} = \frac{Z}{H_{OG}}$$

Donde

$$Z = H_{OG} N_{OG} = H_G + m \frac{G_M}{L_M} H_L \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y^* - y}$$

Isto será verdadeiro se definirmos m como acima referimos e H_G e H_L são constantes.

Embora a determinação de m médio, encarada assim, se enquadre na teoria da dupla película, implica certas aproximações que só são aproximadamente válidas em casos muito frequentes, mas não para todas as misturas.

Por outro lado, a determinação de m implicaria que H_G e H_L fossem constantes o que só aproximadamente é verdade.

H_G e H_L seriam calculados pelas expressões sugeridas por Morris

$$H_L = \frac{L_M}{k_L \text{ a } \rho_L}$$

em que:

$$k_L = 20,8 \left(\frac{\rho_L}{\mu_L} \right)^{0,53} \left(\frac{\tau}{\rho_L} \right)^{0,7} D_L^{0,5}$$

e

$$H_G = \frac{G_M}{k_L \text{ a } P}$$

em que k_G seria calculado pela equação:

$$\frac{k_G R T}{v} = 0,2135 \left(\frac{v \rho d}{\mu} \right)^{-0,33} \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{-0,56}$$

em que:

k_L = Coeficiente de transferência de matéria para película de líquido (Lb.mol/h.ft².atm.).

a = Área do enchimento por unidade de volume ft²/ft³.

ρ_L = Massa específica do líquido (Lb/ft³).

μ_L = Viscosidade do líquido (Lb/h.ft).

τ = Caudal de líquido por unidade de periferia de enchimento (Lb/h.ft).

D_L = Difusidade ft^2/h .

e

k_G = Coeficiente de transferência de matéria para película de gás (Lb.mol/h. ft^2 . atm.).

R = Constante de gases perfeitos (ft^3 .atm/Lb.mol. $^\circ\text{K}$).

T = Temperatura ($^\circ\text{K}$).

v = Velocidade do gás na coluna (ft/h).

d = Diâmetro equivalente da coluna (ft).

μ = Viscosidade do gás (Lb/h.ft).

ρ = Massa específica do gás (Lb/ft 3).

D = Difusividade ft^2/h .

No caso particular da destilação em condições de emulsificação não há garantia que os coeficientes de transferência de matéria pudessem ser calculados pelas equações propostas por Morris que, aliás, no caso de transferência pelicular foram confirmados por Norman (1962), Norman e Sammak (1961). Os estudos de Hammerton e Garner (1954) sobre absorção de gás de bolhas simples mostram que as tentativas feitas para exprimir o fenómeno da difusão por relações de números adimensionados não é verificado pelas suas experiências e que as conhecidas equações propostas por Frössling e Higbie são verificadas em condições particulares. Isto parece mostrar que o fenómeno da transferência de matéria de ou para bolhas gasosas não está bem estudado.

TABELA 3

$y=x$	y^*	m	Δy^*	$m_{i-1} + m_i$	$\frac{m_{i-1} + m_i}{2}$	$\int_{y^*_{i-1}}^{y^*_i} m \, dy$	$\int_0^{y^*_i} m \, dy$
0,00	0,00	7,83	—	—	—	—	—
0,01	0,073	6,82	0,073	14,65	7,325	0,5345	0,535
0,02	0,132	5,11	0,059	11,93	5,965	0,3520	0,887
0,03	0,182	4,12	0,050	9,23	4,615	0,2307	1,117
0,04	0,230	3,91	0,048	8,03	4,015	0,1926	1,310
0,05	0,272	3,74	0,042	7,65	3,825	0,1607	1,471
0,06	0,304	3,33	0,032	7,07	3,535	0,1131	1,584
0,07	0,335	2,92	0,031	6,25	3,125	0,0968	1,680
0,08	0,366	2,73	0,031	5,65	2,825	0,0876	1,768
0,09	0,395	2,50	0,029	5,23	2,615	0,0758	1,844
0,10	0,418	2,35	0,023	4,85	2,425	0,0559	1,900
0,12	0,463	1,99	0,045	4,34	2,170	0,0977	1,997
0,14	0,502	1,63	0,039	3,62	1,810	0,07060	2,068
0,16	0,531	1,36	0,029	2,99	1,495	0,04430	2,112
0,18	0,556	1,17	0,025	2,53	1,265	0,03162	2,144
0,20	0,578	1,02	0,022	2,19	1,095	0,02410	2,168
0,22	0,599	0,945	0,021	1,965	0,983	0,02065	2,189
0,24	0,618	0,860	0,019	1,805	0,902	0,01715	2,206
0,26	0,636	0,806	0,018	1,666	0,833	0,01499	2,221
0,28	0,652	0,757	0,016	1,563	0,782	0,01251	2,233
0,30	0,666	0,720	0,014	1,477	0,738	0,01033	2,244
0,32	0,678	0,682	0,012	1,402	0,701	0,00842	2,252
0,34	0,692	0,656	0,014	1,338	0,669	0,00937	2,261
0,36	0,704	0,618	0,012	1,274	0,637	0,00764	2,269
0,38	0,716	0,588	0,012	1,206	0,603	0,00724	2,276
0,40	0,728	0,563	0,012	1,151	0,576	0,00692	2,283
0,45	0,755	0,500	0,027	1,063	0,531	0,01434	2,298
0,50	0,779	0,471	0,024	0,971	0,486	0,01167	2,310
0,55	0,803	0,457	0,024	0,928	0,464	0,01113	2,320
0,60	0,825	0,446	0,022	0,903	0,451	0,00993	2,330
0,65	0,847	0,438	0,022	0,884	0,442	0,00972	2,340

segue...

0,70	0,870	0,437	0,023	0,875	0,438	0,01008	2,350
0,75	0,892	0,437	0,022	0,874	0,437	0,00961	2,360
0,80	0,915	0,437	0,023	0,874	0,437	0,01004	2,370
0,85	0,937	0,431	0,022	0,868	0,434	0,00954	2,380
0,90	0,958	0,422	0,021	0,853	0,426	0,00894	2,388
1,00	1,00	0,422	0,042	0,844	0,422	0,01771	2,406

TABELA 4

	y^*_2	y^*_1	$y^*_2 - y^*_1$	$\int_0^{y^*_1} m dy$	$\int_0^{y^*_1} m dy$	$\Delta \int m dy$	m
I	0,731	0,194	0,537	2,284	1,187	1,097	2,04
2	0,795	0,104	0,691	2,316	0,716	1,600	2,32
3	0,836	0,0448	0,791	2,335	0,315	2,020	2,56
4	0,817	0,00645	0,811	2,326	0,0454	2,281	2,82
5	0,800	0,00532	0,795	2,319	0,0374	2,282	2,87
6	0,760	0,000213	0,760	2,300	0,00150	2,298	3,02
7	0,723	0,0000418	0,723	2,280	0,00029	2,280	3,16
8	0,673	0,0000213	0,673	2,249	0,00015	2,249	3,35
9	0,641	0,00395	0,637	2,227	0,028	2,199	3,45
10	0,773	0,0722	0,701	2,306	0,508	1,798	2,57
11	0,790	0,00334	0,787	2,314	0,0235	2,290	2,91
12	0,789	0,00327	0,896	2,313	0,0230	2,290	2,56
13	0,759	0,000327	0,759	2,299	0,0023	2,297	3,02
14	0,667	0,000835	0,666	2,245	0,0059	2,239	3,36
15	0,768	0,049	0,719	2,304	0,331	1,973	2,74
16	0,805	0,000152	0,805	2,320	0,00107	2,319	2,88
17	0,896	0,571	0,325	2,362	2,161	0,201	0,618
18	0,908	0,554	0,354	2,367	2,141	0,226	0,638
19	0,924	0,495	0,429	2,374	2,068	0,306	0,713
20	0,938	0,408	0,530	2,380	1,879	0,501	0,945
21	0,986	0,386	0,600	2,404	1,823	0,581	0,968
22	0,982	0,0562	0,926	2,403	0,396	2,007	2,81
23	0,827	0,00129	0,826	2,331	0,00091	2,330	2,82
24	0,819	0,000213	0,819	2,327	0,00155	2,325	2,84

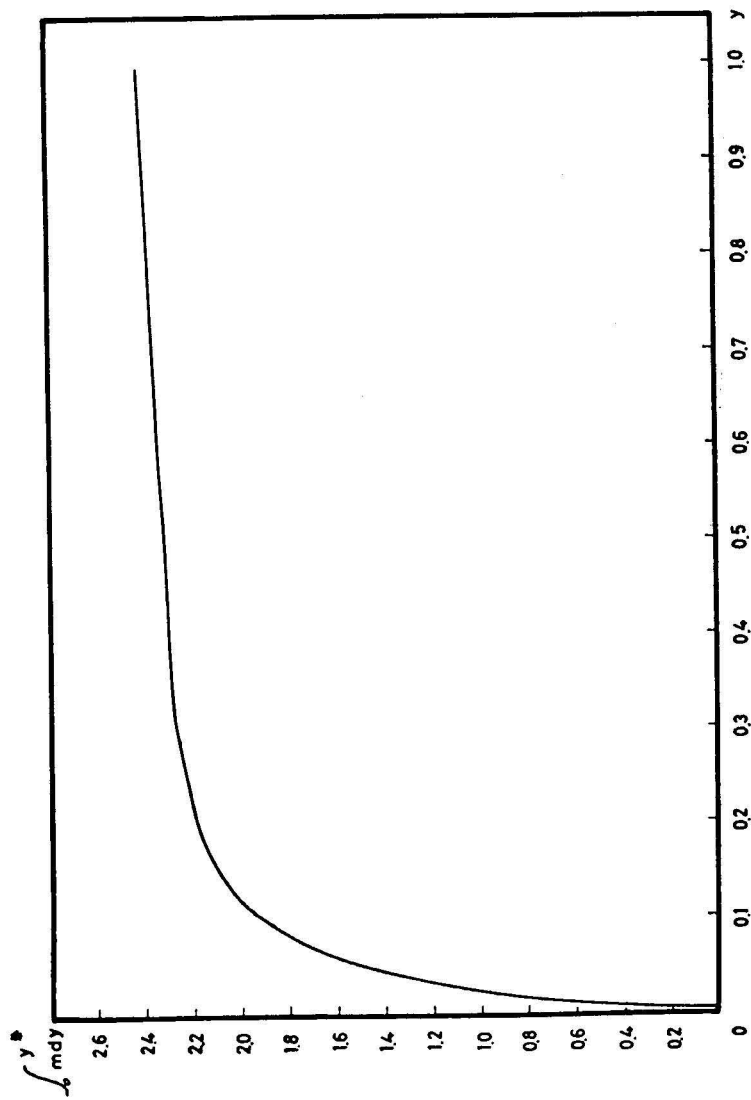
segue...

25	0,800	0,000266	0,800	2,318	0,00187	2,316	2,89
26	0,622	0,00387	0,618	2,210	0,00273	2,207	3,56
27	0,612	0,000752	0,611	2,201	0,0053	2,196	3,60
28	0,601	0,000425	0,601	2,191	0,0030	2,188	3,65
29	0,578	0,000258	0,578	2,168	0,0018	2,166	3,75
30	0,340	0,000106	0,340	1,692	0,00075	1,691	4,98
31	0,897	0,00311	0,894	2,363	0,0022	2,361	2,64
32	0,835	0,000517	0,835	2,334	0,0036	2,330	2,79
33	0,787	0,000835	0,786	2,313	0,0059	2,307	2,94
34	0,894	0,081	0,813	2,361	0,545	1,816	2,23
35	0,853	0,154	0,699	2,342	0,986	1,356	1,94
36	0,892	0,0106	0,881	2,360	0,075	2,285	2,60
37	0,890	0,0645	0,825	2,359	0,455	1,904	2,31
38	0,794	0,147	0,647	2,315	0,962	1,353	2,09
39	0,880	0,00106	0,879	2,355	0,0075	2,347	2,67
40	0,922	0,0462	0,876	2,373	0,325	2,048	2,34
41	0,937	0,099	0,838	2,380	0,680	1,700	2,03
42	0,948	0,262	0,686	2,384	1,436	0,948	1,38
43	0,979	0,453	0,526	2,402	1,973	0,429	0,817
44	0,993	0,367	0,626	2,405	1,768	0,637	1,02
45	0,741	0,000175	0,741	2,289	0,00123	2,288	3,09
46	0,601	0,000311	0,601	2,190	0,00219	2,188	2,65
47	0,411	0,000304	0,411	1,886	0,00214	1,884	4,59
48	0,196	0,000137	0,196	1,190	0,00096	1,189	6,07
49	0,100	0,0000835	0,100	0,688	0,00059	0,687	6,87
50	0,091	0,0000759	0,091	0,640	0,00053	0,639	7,03
51	0,080	0,000122	0,080	0,568	0,00086	0,567	7,08

TABELA 5

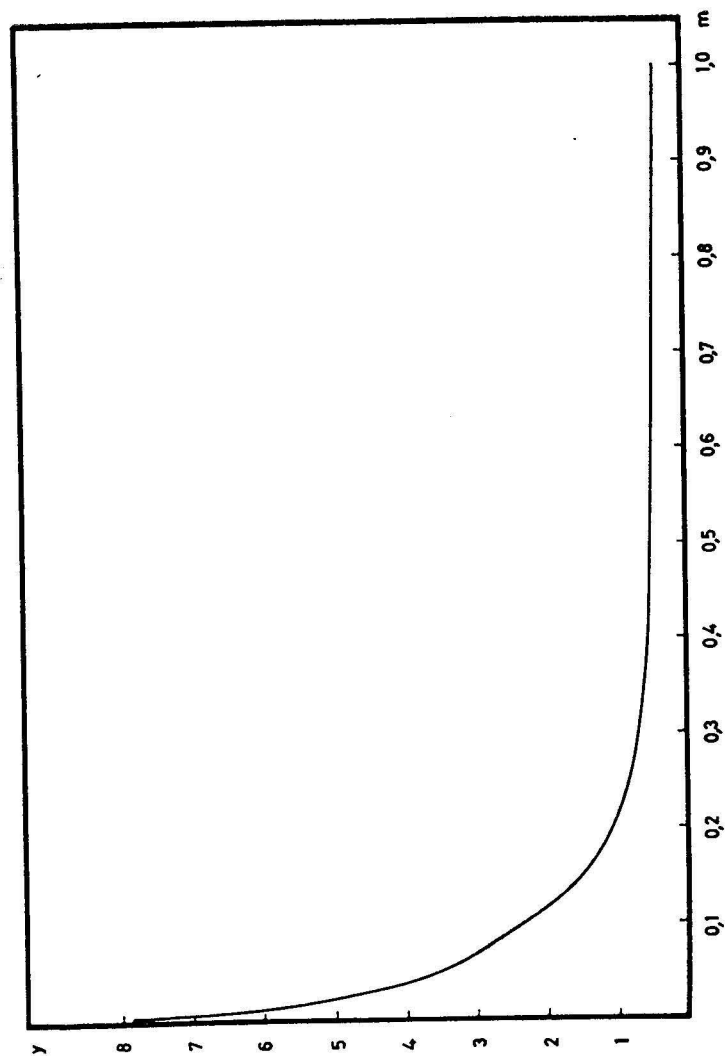
	y^*_2	y^*_1	$y^*_2 - y^*_1$	$\int_0^{y^*_2} m \, dy$	$\int_0^{y^*_1} m \, dy$	$A \int_0^{y^*_2} m \, dy$	m
1	0,734	0,000	0,734	2,286	0,008	2,278	3,84
2	0,730	0,000	0,730	2,284	0,002	2,282	3,12
3	0,736	0,000	0,736	2,287	0,001	2,286	3,11
4	0,732	0,000	0,732	2,285	0,001	2,284	3,12
5	0,709	0,000	0,709	2,272	0,001	2,271	3,20
6	0,674	0,000	0,674	2,250	0,000	2,250	3,34
7	0,662	0,000	0,662	2,242	0,001	2,241	3,39
8	0,639	0,000	0,639	2,225	0,001	2,224	3,48
9	0,639	0,000	0,639	2,225	0,001	2,224	3,48
10	0,616	0,000	0,616	2,204	0,001	2,203	3,42
1	0,594	0,000	0,594	2,184	0,001	2,183	3,51
2	0,840	0,000	0,840	2,336	0,002	2,334	2,78
3	0,816	0,000	0,816	2,326	0,001	2,325	2,85
4	0,825	0,000	0,825	2,329	0,001	2,328	2,82
5	0,819	0,000	0,819	2,327	0,005	2,322	2,84
6	0,809	0,000	0,809	2,322	0,001	2,321	2,87
7	0,801	0,000	0,801	2,319	0,001	2,318	2,90
8	0,786	0,000	0,786	2,313	0,001	2,312	2,94
9	0,762	0,000	0,762	2,301	0,001	2,300	3,02
20	0,874	0,056	0,818	2,342	0,398	1,944	2,38
1	0,899	0,052	0,847	2,363	0,366	1,997	2,36
2	0,925	0,030	0,895	2,374	0,212	2,162	2,42
3	0,938	0,038	0,900	2,380	0,199	2,181	2,42
4	0,948	0,021	0,927	2,384	0,149	2,235	2,41
5	0,961	0,018	0,943	2,389	0,139	2,250	2,39
6	0,986	0,004	0,982	2,400	0,027	2,373	2,42
7	0,903	0,625	0,278	2,365	2,213	0,152	0,547
8	0,906	0,593	0,313	2,367	2,183	0,184	0,588
9	0,927	0,434	0,493	2,378	1,938	0,440	0,892
30	0,947	0,548	0,399	2,384	2,133	0,251	0,628
1	0,956	0,551	0,405	2,387	2,137	0,250	0,617
2	0,968	0,554	0,414	2,392	2,140	0,252	0,608
3	0,979	0,495	0,484	2,397	2,054	0,343	0,708
4	0,990	0,450	0,540	2,402	1,968	0,434	0,805

Diagrama composição / y^* mdy



a baixo de 0.01 recta $\int y^* mdy = 0.005345 y$

Fig. 14



Composição-tangente à curva de equilíbrio
(sistema metanol-água)

Fig. 15

Referências

- 9.1. — *Chilton, T. H., and Colburn, A. P.* — Ind. Eng. Chem., 27, 225 (1935).
- 9.2. — *Colburn, A. P.* — Ind. Eng. Chem., 33, 459 (1941).
- 9.3. — *Duncan, D. W. Koffolt, J. H. and Withrow, J. R.* — Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 38, 259 (1941).
- 9.4. — *D. Hammerton and F. H. Garner* — Trans. Inst. Chem. Engrs., Vol. 32, 1954 Supplement.
- 9.5. — *Mc. Cornack, H.* — «Aplication of Chemical Engineering, D. Van Nostrand Co, New York, 222 (1941).
- 9.6. — *Norman W. S., Chakaloz, T. Fresco, A. Z., Sutcliffe, D. H.* — The «Two Film» Theory of Distillation in Packed Towers. Artigo apresentado na reunião do «Northe-Eastern Branch of the Institution of Chemical Engineers on 10th May 1962.
- 9.7. — *Norman, W. S. and Sammak, F. Y. Y.* — Trans. Inst. Chem. Engrs. 1961.
- 9.8. — *Schoenborn, E. M., and Koffolt, J. H.*
— «Teaching of Chemical Engineering, pag. 221» Am. Inst. Chem. Engrs. New York (1940).
- 9.9. — *Simons, H. P.* — Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 563 (1941).

Conclusões das experiências realizadas

O gráfico da Fig. 16 traduz a relação N_{OG} — velocidade de vapor. As conclusões que podemos tirar são as seguintes:

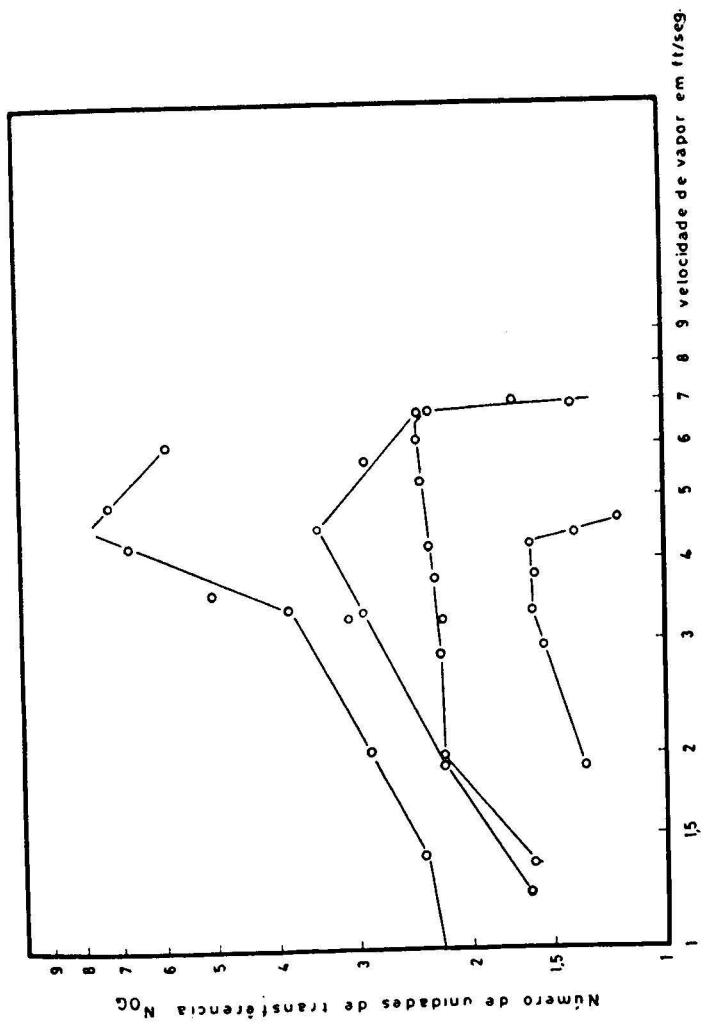
Usando o sistema metanol água e anéis de Pall

1 — Para cada concentração inicial de metanol na caldeira há uma relação expressa por uma linha quebrada, sendo a zona de emulsificação representada pela última secção ascendente; o extremo superior desta linha marca o ponto de eficiência máxima a partir do qual a acumulação de líquido no topo da coluna é a sua violenta agitação faz cair bruscamente a eficiência.

2 — A inclinação da linha representativa da linha da emulsificação aumenta com o aumento de teor em metanol na caldeira.

3 — Encontramos, para a concentração inicial da caldeira, uma zona de emulsificação com um patamar muito prolongado garantindo uma separação em ótimas condições de 1,06% (P.P). Para concentrações de metanol superiores ou inferiores a 1,06% (P.P). as condições de separação pioram sob o ponto de vista de largura da zona de emulsificação definida pelo intervalo medido em velocidade de vapor. Parece então haver uma concentração ótima inicial para a separação. Pelosof, usando o mesmo sistema, mas anéis de Raschig não encontrou esta zona. Experiências levadas a cabo por nós, usando anéis de Raschig, e o mesmo sistema também não nos levaram a encontrar este patamar.

3 — A eficiência das colunas de destilação, operando em condições de emulsificação, parece ser boa em relação à destilação clássica de transferência pelicular como afirma Kafarov. Assim, na tabela 6 encontramos alturas de unidades de transferência (H_{OG}) que são francamente favoráveis, em relação aos encontrados por outros autores na transferência pelicular. Assim, Hallam



Sistema metanol-água
(refluxo total)

Fig. 16

Sistema metanol-água

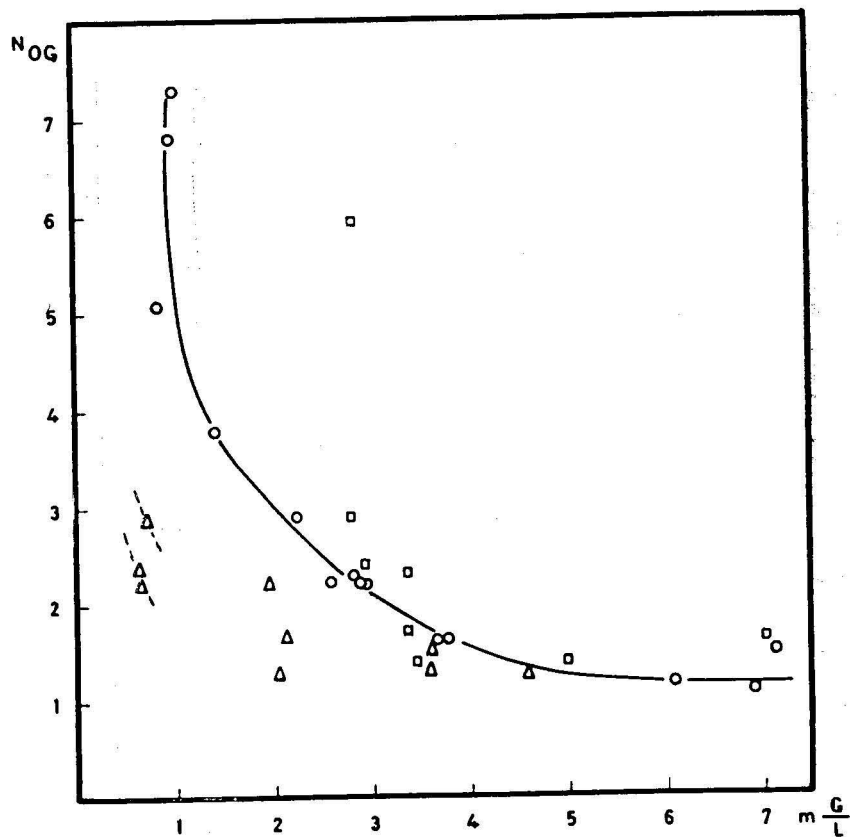


Fig. 17

trabalhando com uma coluna similar, e com o sistema metanol água, encontrou valores para H_{OG} que apresentamos no quadro a seguir, relacionados com valores encontrados por nós; para não se tornar fastidioso, tiramos, ao acaso, valores, procurando apenas cobrir a máxima gama de concentrações. Tomamos, como base, de comparação, as concentrações no topo da coluna referidas por Hallam, escolhendo os valores mais aproximados encontrados por nós.

TABELA 6

HOG encontrados por Hallan	HOG encontrados por nós	Cociente
1,11	0,75 *	1,47
1,23	0,995 *	1,24
1,83	1,30 *	1,41
1,95	1,72 *	1,14
2,60	1,72 *	1,51
2,31	2,32	0,996
3,27	2,22	1,47
3,86	2,84	1,36
3,45	2,28 *	1,51
3,41	2,88	1,28

Analisando o quadro, pode observar-se que apenas um valor dos encontrados por nós é desfavorável. Embora as experiências levadas a cabo por nós fossem sempre conduzidas em condições de encharcamento, só os valores marcados com o sinal (*) correspondem à zona de emulsificação; a média dos cocientes destes últimos valores é igual a 1,38; a média dos restantes é igual a 1,28.

A comparação destas médias parece sugerir que a superioridade se acentua nas zonas de emulsificação propriamente ditas.

5 — Não encontramos diferenças apreciáveis, comparando com as eficiências obtidas por Pelossof (sistema metanol água e anéis de Raschig).

Mas, de qualquer modo, os anéis de Pall parecem garantir uma zona mais larga de emulsificação (maior estabilidade, portanto) melhorando os inconvenientes apontados por Kafarov e outros autores (vd. ref.: 1.2 e 1.3), e, só por isso, parecem ser de aconselhar pelo menos para o sistema metanol água. Aliás este facto

confirma, em parte, os resultados de Kirschbaum a que nos referimos, quando tratamos dos materiais de enchimento.

Fizemos referência ao interesse que tem o conhecimento da relação entre o número de unidade de transferência N_{OG} ou altura de uma unidade de transferência e o cociente da inclinação da linha de equilíbrio com a linha operante ($m \frac{G_M}{L_M}$).

Recentemente Hallam (1962) procurou demonstrar que na transferência pelicular o número de unidades de transferência para uma dada coluna e uma dada mistura é independente do caudal de destilação, (boil-up-rate) dependendo só da relação $m \frac{G_M}{L_M}$. Para isso, considerou diferentes caudais de destilação, verificando que o refluxo total $G_M = L_M$ os valores de N_{OG} só dependem de m_a , tal como expressa por Norman (1962).

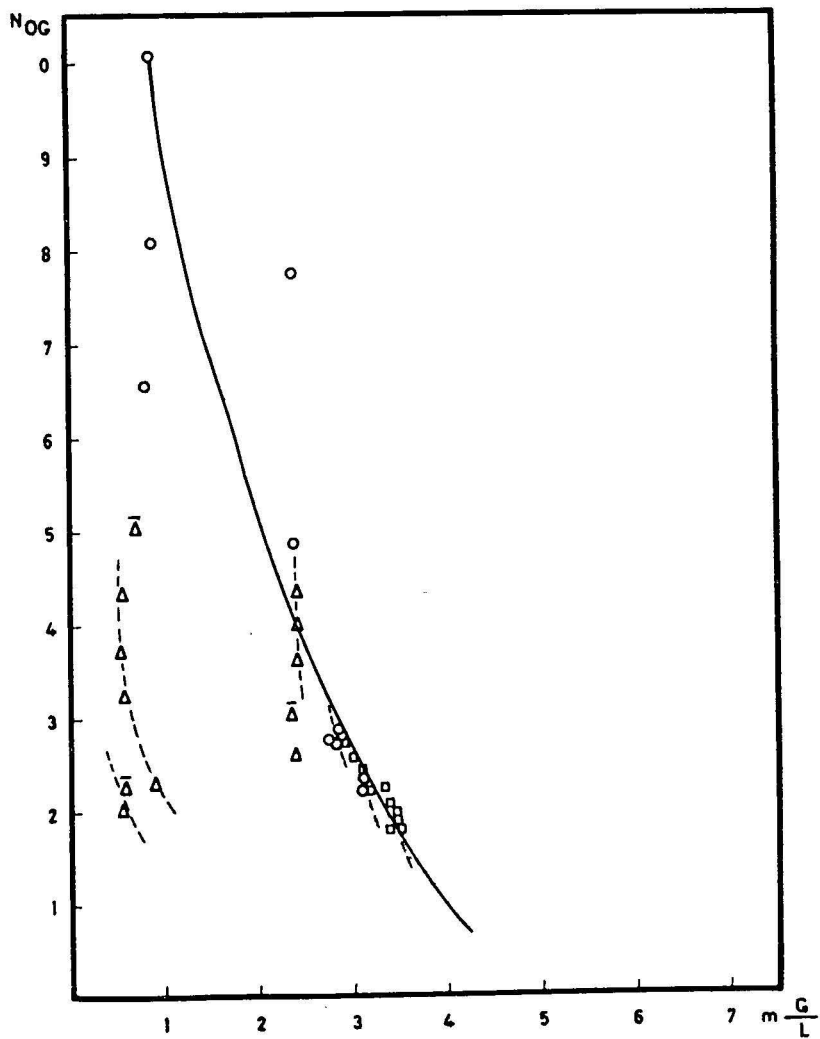
Nas experiências levadas a cabo por nós, pelas razões apontadas atrás, não nos era possível relacionar os valores de N_{OG} encontrados a refluxo total com a inclinação da curva de equilíbrio usada por Hallam (m_a) e, por isso, adoptamos o critério de Duncan.

Com os valores de $m \frac{G_M}{L_M}$ expressos na Tabela 4 e com os correspondentes valores de N_{OG} Tabela 2, construimos um gráfico. Nesse gráfico, (gráfico Fig. 17) podemos observar que pontos situados na zona de emulsificação definem uma linha que separa duas zonas, uma relativa a valores obtidos, operando abaixo da zona de emulsificação (zona à esquerda e abaixo dessa linha), outra relativa a valores obtidos, além da zona de emulsificação (zona à direita e acima da linha).

O gráfico Fig. 18 traduz o conceito de Duncan, mas parece-nos ser de considerar cuidadosamente que a relação traduzida pela curva será válida para a zona de emulsificação e só para esta zona, pelo menos com a mistura por nós empregue e com torres de enchimento, empregando anéis de Pall.

Não é fácil relacionar esta conclusão com a de Hallam, já que se tratam de processos diferentes com diferentes enchimentos embora a mesma mistura, mas a conclusão de Hallam que a eficiência de uma coluna de destilação expressa em número

Sistema metanol-água



Δ - Pontos a baixa velocidade de vapor

$\circ$ - Pontos abaixo da velocidade de encharcamento

$\square$ - Pontos acima da velocidade de encharcamento

Fig. 18

de unidades de transferência (N_{OG}) é independente do caudal de destilação e depende só de $m G_M/L_M$, será, quando muito, válida, no caso que estudamos para a zona de emulsificação.

Procuramos verificar esta relação ao caso das colunas de enchimento em encharcamento, utilizando os dados de Pelossof que empregou anéis de Raschig. Assim, no gráfico Fig.22 exprimimos a relação N_{OG} em função de $m G_M/L_M$ (a Tabela 5 indica a marcha dos cálculos para os valores de Pelossof).

Parece, também, verificar-se com as colunas de enchimento com anéis de Raschig uma lei para a zona de emulsificação; para as outras zonas pudemos constatar, como a Fig. 18 indica, que o decréscimo de velocidade de vapor em relação à zona de emulsificação tende a deslocar os pontos para a esquerda da linha N_{OG} em função de $m G_M/L_M$ representativa da zona de emulsificação. Para os pontos além do valor N_{OG} máximo, não pudemos tirar conclusões, pois não havia elementos suficientes.

Para as outras zonas abaixo do ponto de encharcamento, nota-se um maior afastamento, à medida que a velocidade se torna mais baixa. Não temos elementos suficientes para podermos afirmar seguramente, mas parece-nos ver uma família de linhas para cada tipo de curva a que corresponderia uma dada concentração inicial da caldeira. Os elementos não são suficientes, contudo, e seria um ponto a estudar futuramente.



Abstract

In this work the Kafarov principles of distillation ou emulsification conditions were applied.

The binary misture and the packing employed were methanol-water and Pall rings.

As it is well known, the available data about this kind of distillation, are very short. Only it was possible to find the Kafarov communication in International Symposium on distillation (1960) and a Pellossof work.

The author try to comfirm the highest efficiency for those miscture and packing.

Curves N_{OG} — vapour velocity and N_{OG} — m (slope of equilibrium curve) are presented.

N_{OG} — vapour velocity curves seem to schow higher stability related with Rashig-rings, and confirm the Kafarov paper.

The N_{OG} — m curve seems to show a law: the emulsification curve separates two zones; one of them vith its points at low vapour velocity (bellow the inversion point); the others with points in looding.

The author tried to verify this law sor the Pellossof available data.

ÍNDICE

	Pág.
Resumo histórico	11
Descrição do processo de emulsificação	14
Comparação do processo clássico de destilação com o processo de emulsificação descrito por Kafarov	17
Material de enchimento	20
Descrição do equipamento empregue	24
Descrição do trabalho experimental	28
Controle analítico	30
Apresentação de resultados	36
Cálculo da velocidade de vapor	39
Cálculo de N_{0a} (número teórico de pratos) ou unidades de transferência... ..	46
Cálculo da tangente à linha de equilíbrio	52
Conclusões das experiências realizadas	64
Abstract	68

$$\frac{G}{\frac{III}{49}}$$



ERRATA

na página 49
linha última
onde se lê 5,953
deve ler-se 5,988

Tipografia e Encadernação
DOMINGOS DE OLIVEIRA
Campo Mártires da Pátria, 144-A — Porto