

María Teresa Melo Parra

**ESTUDO ENERGÉTICO DA CONFIGURAÇÃO EM SÉRIE DE
COLUNAS DE DESTILAÇÃO POR FILME DESCENDENTE**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo A. F. Machado

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Cintia Marangoni

Florianópolis
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Parra, Maria Teresa Melo
ESTUDO ENERGÉTICO DA CONFIGURAÇÃO EM SÉRIE DE
COLUNAS DE DESTILAÇÃO POR FILME DESCENDENTE / Maria
Teresa Melo Parra ; orientador, Ricardo A. F.
Machado, coorientadora, Cíntia Marangoni, 2017.
133 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Destilação. 3. Filme
descendente. 4. Colunas em série. 5. Sistema etanol
água. I. Machado, Ricardo A. F.. II. Marangoni,
Cíntia. III. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV.
Título.

María Teresa Melo Parra

ESTUDO ENERGÉTICO DA CONFIGURAÇÃO EM SÉRIE DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO POR FILME DESCENDENTE

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Engenharia Química” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 6 de dezembro de 2017.

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
orientador

Prof.^a. Cintia Marnagoni, Dr.^a.
Coorientadora

Prof.^a Cintia Soares, Dr.^a
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. José A. Borges Valle, Dr.
Universidade UFSC

Prof.^a Ana Paula Meneguelo, Dr.^a
Universidade UFES

Prof. Joel Gustavo Teleken, Dr.
Universidade UFPR

Para Deus, minha família, e minha mãe
por ser o meu motor quando mais
precisei.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiro a Deus por ser o meu guia e meu suporte na caminhada.

Agradeço ao importante apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) sem o qual o desenvolvimento desta tese não se teria tornado uma realidade. Estarei sempre grata.

Ao Laboratório de Controle de Processos e Polimerização (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Alimentos (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) por me agradecer oportunamente o espaço para fazer a experimentação, as ferramentas e medições de caracterização do meu trabalho.

Ao professor Dr. Ricardo A. F. Machado por ser o meu orientador e ser o meu guia, tanto academicamente quanto na minha saúde, quando eu mais precisei. Agradeço infinitamente a sua ajuda. À professora Dr^a Cintia Marangoni por sua valiosa ajuda.

Ao meu esposo o Engenheiro Nelson A. Pinzón, quem foi o meu suporte e de grande ajuda em esta caminhada. Para ele vai o meu coração inteiro e a minha profunda gratidão. Eu amo você. Agradeço ao meu Juan Esteban pela paciência e a tolerância que teve comigo.

Agradeço a todos aqueles que tiveram a ver com a minha pesquisa, principalmente aos meus colegas do grupo da coluna de destilação por filme descendente, o pessoal do LCP da equipe de cromatografia gasosa, ao pessoal do laboratório da engenharia química do Centro Tecnológico (CTC) da Universidade Federal de Santa Catarina Florianópolis e todos aqueles que em seu devido tempo foram muito importantes e contribuíram à conclusão de este trabalho.

A todos os meus colegas do laboratório e do departamento EQA da UFSC, que de uma ou outra forma colaboraram em minha formação e fizeram a minha estadia agradável.

Ao Dr. Paulo César Trevisol Bittencourt, quem foi de muita ajuda, na culminação do meu objetivo. Estou infinitamente agradecida com você.

"We need to work collectively together and stop procrastinating..."

Leonardo DiCaprio -2016

RESUMO

Processos de destilação são largamente empregados na indústria de petróleo e petroquímica. Unidades intensificadas energeticamente tem sido propostas, visando a minimização dos requerimentos energéticos que intrinsecamente são altos neste tipo de processo. Colunas de múltiplo efeito, cuja separação é realizada em uma série de unidades, são um exemplo da possibilidade de otimizar a energia necessária para a separação. Neste sentido, este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência energética de uma configuração em série de destilação por filme descendente com aquecimento por termossifão na separação de uma mistura etanol-água. Experimentos foram realizados com três unidades em série, obtendo-se fração mássica de etanol na terceira coluna igual a 82,7%. Este resultado demonstra a possibilidade da utilização de uma série de colunas de filme descendente para incrementar a fração do componente mais volátil. Em paralelo, um modelo matemático para simulação desta unidade foi proposto, a partir do qual foram calculados os requerimentos energéticos da configuração proposta. Este modelo foi desenvolvido utilizando o software Wolfram Mathematica®. O modelo e as simulações correspondentes permitiram avaliar os perfis de temperatura ao longo do comprimento da unidade, cujos valores não podem ser determinados experimentalmente. Em relação a análise energética, observou-se que unidade de filme descendente é mais vantajosa do ponto de vista energético, representando economia de cerca de 29,5% quando comparada com a separação em uma unidade convencional.

Palavras-chave: Destilação. Filme descendente. Colunas em série. Sistema etanol-água.

ABSTRACT

Distillation processes are widely used in petroleum and petrochemical industry. Energetically intensified units have been proposed aiming at minimizing the energy requirements that are intrinsically high in this type of process. Multi-effect columns, whose separation is performed by a series unit, are an example of the possibility of optimizing energy needed for the separation. For this sense, this work had as objective to evaluate the energy efficiency of a series configuration of falling film distillation columns with thermosyphon heating in the separation of an ethanol-water mixture. Experiments were performed with a three units series, obtaining a mass fraction of ethanol in the third column equal to 82,7 %. The result demonstrated the possibility of using a series of falling film distillation columns to increase the concentration of more volatile component. In addition, a mathematical model of this unit was proposed and simulated, where the energy requirements of the proposed configuration were calculated. This model was developed using Wolfram Mathematica® software. The model and its simulations allowed to evaluate the temperature profiles along the unit length, whose values cannot be determined experimentally. With regard to energy analysis, it has been observed that falling film distillation unit was more energy-efficient conventional unit, representing savings of about 29,5 % as compared to separation in a conventional unit.

Keywords: Falling film Distillation Column. Series columns. Ethanol-water system.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Coluna de destilação convencional.....	32
Figura 2 - Perfil de perdas exergéticas	33
Figura 3 - Opções de redução de refluxo em colunas de destilação: (a) coluna convencional com refluxo externo, (b) unidade com número de pratos aumentado e (c) coluna de recheio.	35
Figura 4 - Perfis entalpia–temperatura	39
Figura 5 - Coluna de mínima condição termodinâmica	39
Figura 6 - Coluna de destilação diabática.....	40
Figura 7 - Comparação entre um prato de unidade de destilação convencional (a) e (b) com resistência elétrica para o aquecimento distribuído	42
Figura 8 - Disposição típica de bomba de calor de absorção	43
Figura 9 - Representação dos sistemas de destilação assistido por bomba de calor mecânica	44
Figura 10 - Coluna de destilação VCR.....	46
Figura 11 - Colunas de destilação a) HIDiC ideal b) HIDiC interna	47
Figura 12 - Coluna com Prefacionador a) direta; b) indireta.....	49
Figura 13 - Configuração Petlyuk	50
Figura 14 - Coluna de parede dividida	52
Figura 15 - Configurações da coluna de parede dividida	53
Figura 16 - Diagrama esquemático do aparelho de destilação horizontal	53
Figura 17 - Representação esquemática dos tubos da tecnologia Linas	55
Figura 18 - Força motriz da tecnologia Linas (T_A e $T_B \rightarrow$ temperatura de ebulição dos compostos A e B).....	56
Figura 19 - Comparação entre a configuração da tecnologia Linas e de colunas convencionais de retificação	57
Figura 20 - Ilustração das etapas do trabalho	59
Figura 21 - Corte transversal da unidade experimental.....	60
Figura 22 - Fotografia da unidade de destilação por filme descendente assistida por termosifão bifásico	61
Figura 23 - Diagrama esquemático da unidade experimental da coluna de destilação assistida por termosifão	62
Figura 24 - Diagrama de fluxo para o procedimento experimental.....	63
Figura 25 - Montagem de colunas em série.....	64
Figura 26 - Ilustração das variáveis utilizadas na modelagem da coluna convencional	67
Figura 27 - Esquema de prato simples para coluna convencional.....	68

Figura 28 - ELV etanol - água (1 atm): (a) diagrama T_{xy} e (b) diagrama xy	71
Figura 29 - Perfil da viscosidade dinâmica em relação a temperatura: (a) etanol e (b) água.....	73
Figura 30 - Perfil da condutividade térmica em relação a temperatura: (a) etanol e (b) água.....	74
Figura 31 - Diagrama esquemático de variáveis da modelagem da unidade de filme descendente	77
Figura 32 - Representação do tubo de destilação	81
Figura 33 - Esquema de transferência na secção de destilação	83
Figura 34 - Ilustração das resistências que participam na transferência de calor da câmara de vapor para o tubo de destilação	85
Figura 35 - Fração mássica de etanol obtida no destilado em relação à temperatura de alimentação para a primeira unidade de destilação da série	87
Figura 36 - Fração mássica de etanol obtida no destilado em relação à temperatura de alimentação para a segunda unidade de destilação da série	88
Figura 37 - Perfil da fração mássica de etanol obtido no destilado em relação à temperatura de alimentação para a terceira unidade de destilação da série.	89
Figura 38 - Ajuste do perfil de temperatura na câmara de vapor: (a) coluna 1, (b) coluna 2, (c) coluna 3.....	90
Figura 39 -Número de unidades em série necessárias para executar a separação etanol-água de acordo com o modelo proposto..	95
Figura 40 - Gráficos de contorno de temperatura simuladas na primeira coluna de destilação	96
Figura 41 - Gráficos de contorno de temperatura na espessura da parede do tubo de destilação: a) primeira coluna, b) segunda coluna, c) terceira coluna	97
Figura 42 - Gráficos de contorno de temperatura na câmara de vapor: a) primeira coluna, b) segunda coluna, c) terceira coluna..	98
Figura 43 - Gráficos de contorno de temperatura no tubo de destilado: a) primeira coluna, b) segunda coluna, c) terceira coluna..	99

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Pesquisas relacionadas à coluna de destilação diabática.....	41
Quadro 2 - Pesquisas relacionadas à coluna de destilação assistida por bombas de calor de absorção.....	43
Quadro 3 - Pesquisas relacionadas às colunas de destilação assistida por bombas de calor mecânicas.....	45
Quadro 4 - Trabalhos desenvolvidos recentemente com colunas de destilação por recompressão de vapor.....	46
Quadro 5 - Trabalhos desenvolvidos recentemente com colunas HIDiC.....	48
Quadro 6 - Publicações sobre as colunas de parede dividida.....	51
Quadro 7 - Características da coluna de destilação horizontal.....	54
Quadro 8 - Características da tecnologia Linas.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições correspondentes à primeira etapa de destilação..	64
Tabela 2 - Especificações da coluna usada no cromatógrafo	66
Tabela 3 - Coeficientes para a correlação de pressão de vapor para o sistema etanol - água	70
Tabela 4 - Coeficientes para o cálculo da densidade para o sistema etanol - água	72
Tabela 5 - Coeficientes empregados para estimar o volume molar em excesso	72
Tabela 6 - Coeficientes empregados para estimar a condutividade térmica.....	74
Tabela 7 - Coeficientes para estimar as entalpias dos componentes puros em fase líquida	75
Tabela 8 - Coeficientes para estimar o excesso de entalpia	76
Tabela 9 - Volume de destilado obtido na primeira unidade da série de colunas de destilação quando diferentes temperaturas de alimentação foram testadas.	87
Tabela 10 - Volume de destilado obtido na segunda unidade da série de colunas de destilação quando diferentes temperaturas de alimentação foram testadas.	88
Tabela 11 - Volume de destilado obtido na terceira unidade da série de colunas de destilação quando diferentes temperaturas de alimentação foram testadas.	89
Tabela 12 - Temperaturas exteriores dos pontos inferior e superior do tubo de condensação	91
Tabela 13 - Coeficientes de correlação para o ajuste do perfil na coluna.....	91
Tabela 14 - Condições de alimentação e aquecimento empregadas nas unidades avaliadas	92
Tabela 15 - Comparação entre os resultados obtidos na simulação e nos experimentos para a primeira unidade da série.....	93
Tabela 16 - Comparação entre os resultados obtidos na simulação e nos experimentos para a segunda unidade da série.....	93
Tabela 17 - Comparação entre os resultados obtidos na simulação e nos experimentos para a terceira unidade da série	93
Tabela 18 - Composições obtidas das unidades em série.....	95
Tabela 19 - Avaliação energética das unidades.....	100
Tabela 20 - Distribuição energética das unidades	100
Tabela 21 - Condições avaliadas na coluna convencional	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CDC	Coluna de destilação convencional.
CDFD	Coluna de destilação de filme descendente.
HIDiC	Coluna de destilação com integração energética.
DWC	Coluna de parede dividida.
ELV	Equilíbrio Líquido – Vapor.
TA	Tanque acumulador

LISTA DE SÍMBOLOS

A_{DL}	Área de fluxo no interior do tubo
λ_g	Calor latente de vaporização
h_{fg}	Calor latente de vaporização modificado
Cp_C	Capacidade calorífica do filme
γ_i	Coefficiente de atividade do componente i
a, b, c, d	Coefficientes de correlação
x_F	Composição da alimentação
y_D	Composição do destilado
x_B	Composição inferior
k_m	Condutividade da mistura
k_j	Condutividade do componente puro
\dot{q}_{fg}	Contribuição de energia do fluido
ρ_g	Densidade do vapor
$d\dot{m}_g$	Diferencial da massa de condensado
h_{Lm}	Entalpia da mistura
h_{Vm}	Entalpia da mistura como vapor saturado
h_L^E	Entalpia de excesso
h_{Lj}	Entalpia do componente puro
δ_C	Espessura do filme líquido.
L_F	Fluxo molar da corrente de alimentação
V_D	Fluxo molar da corrente de destilado
L_B	Fluxo molar da corrente inferior
x_i	Fração molar do componente i
M_j	Massa molar do componente puro
$T_{wi}(z)$	Perfil de temperatura no tubo de destilação
T_B	Ponto de bolha da corrente líquida ao inferior da coluna
p_i	Pressão de saturação do componente i
\dot{q}_w	Resistência à transferência de calor da espessura da parede
\dot{q}_{og}	Resistência à transferência de calor do filme líquido entre a superfície sólida e o vapor
T_F	Temperatura da corrente de alimentação
T_F	Temperatura de corrente de alimentação

T_g	Temperatura do vapor
$T[K]$	Temperatura em graus Kelvin
T_{wiL}	Temperatura média
T_{wo0}	Temperatura no ponto inferior da câmara de vapor
T_{woL}	Temperatura no ponto superior da câmara de vapor
T_{woL}	Temperatura no topo da coluna
V_g	Vapor gerado
μ_m	Viscosidade de mistura
μ_j	Viscosidade do componente puro
v	Volume molar
v^E	Volume molar de excesso

Subscrito

ρ	Densidade
p	Pressão de vapor
j	Substância j
i	Substância i
v	Volume molar

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	27
1.1	OBJETIVOS	29
1.1.1	Objetivo geral.....	29
1.1.2	Objetivos específicos	29
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1	O PROBLEMA ENERGÉTICO NA DESTILAÇÃO	31
2.2	ALTERNATIVAS CONVENCIONAIS PARA MELHORAR A EFICIÊNCIA ENERGÉTICA	34
2.2.1	Otimização energética de colunas de destilação	36
2.2.2	Análise Pinch	38
2.3	PROCESSOS DE DESTILAÇÃO AVANÇADOS	39
2.3.1	Colunas de destilação diabática	40
2.3.1	Sistemas assistidos por bombas de calor.....	42
2.3.1.1	Colunas de destilação assistida por bombas de calor de absorção	42
2.3.1.2	Colunas de destilação assistida por bombas de calor mecânicas.....	44
2.3.2	Colunas de destilação com integração interna de calor “HIDiC”	47
2.4	SISTEMAS DE MÚLTIPLOS EFEITOS.....	48
2.4.1	Configuração Petlyuk.....	49
2.4.2	Coluna de parede dividida DWC	51
2.4.3	Coluna de destilação horizontal	53
2.4.4	Tecnologia Linas.....	54
2.5	COLUNA DE DESTILAÇÃO POR FILME LÍQUIDO DESCENDENTE	57
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
3.1	DESCRIÇÃO DE UNIDADE EXPERIMENTAL	60
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	63

3.2.1	Condições experimentais	64
3.2.2	Análise das amostras.....	65
4	MODELAGEM MATEMÁTICA PROPOSTA.....	67
4.1	MODELAGEM COLUNA CONVENCIONAL	67
4.2	MODELO COLUNA DE FILME DESCENDENTE.....	68
4.2.1	ELV para a mistura etanol – água.....	69
4.2.2	Propriedades para a mistura	71
4.2.3	Unidade.....	76
4.2.3.1	Avaliação do filme de condensação.....	77
4.2.3.2	Avaliação da película de destilação	81
4.3	AVALIAÇÃO DA ENERGIA NA COLUNA	84
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	87
5.1	RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	87
5.2	VALIDAÇÃO DO MODELO.....	90
5.2.1	Ajuste perfil de temperatura na câmara de vapor	90
5.2.2	Validação das condições de operação na coluna.....	92
5.3	ANÁLISE ENERGÉTICA DA CONFIGURAÇÃO EM SÉRIE	94
5.3.1	Estimativa do número de unidades de destilação de filme descendente.....	94
5.3.2	Simulação da configuração com três unidades de destilação em série	96
5.3.3	Determinação de energia nas colunas em série.....	99
5.3.1	Comparação energética entre a configuração de CDFD em série e a coluna convencional.....	101
6	CONCLUSÕES.....	103
6.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	103
7	REFERÊNCIAS	105
	APÊNDICE A	127
	APÊNDICE B	129

1 INTRODUÇÃO

Os processos químicos geram uma vasta gama de produtos que usualmente estão misturados com subprodutos e impurezas. Como o valor de mercado do produto depende de sua qualidade, algum tipo de sistema de separação tem que ser utilizado para remover impurezas indesejáveis e alcançar a pureza desejada. Para realizar tal tarefa, muitas tecnologias são utilizadas: a destilação, a separação por membrana, a cristalização e a extração com solventes, entre outras. De todos estes métodos de separação, a destilação é a mais comum, principalmente porque é bem compreendida e tem as características econômicas mais favoráveis em escala industrial (BENEKE et al., 2013).

O processo de destilação é utilizado em 95% de todas as separações de líquidos na indústria química e representa 3% do consumo energético industrial (HUMPHREY e SIEBERT, 1992; ENGELIEN e SKOGESTAD, 2004; INDUSTRIAL TECHNOLOGIES PROGRAM US DEPARTMENT OF ENERGY, 2005). Em uma indústria, 70% dos custos de operação são atribuídos ao consumo energético no qual 19% é devido ao processo de destilação (JERN, 2012). A eficiência global termodinâmica da destilação convencional é baixa e correspondente entre 5 e 20% (HUMPHREY et al., 1991; DE KOEIJER e KJELSTRUP, 2002). O elevado consumo de energia e a deficiente eficiência termodinâmica fazem que o custo da operação seja alto e constitua a maior desvantagem da operação.

Na destilação convencional se observa um grande desperdício da energia, pois a diferença de temperatura entre o condensador e o refeedor da coluna pode ser elevada (PONCE, 2011). Essa realidade motivou diversos estudos, o que permitiu introduzir a partir de 1970, o conceito de integração energética no processo de destilação (JERN, 2012). Visando maior eficiência energética foram desenvolvidos os denominados processos de destilação avançados, entre os quais estão as colunas diabáticas, as colunas por recompressão de vapor (bombas de calor), e as colunas com integração interna de calor “HIDiC” (DE RIKJE, 2007; JANA, 2010).

Sistemas de múltiplos efeitos desenvolvidos inicialmente para misturas multicomponentes foram adaptados para a destilação de misturas binárias e ternárias. Por exemplo, para aumentar a capacidade de um sistema de recuperação de solvente foi avaliado um arranjo de efeitos múltiplos com integração energética, reduzindo o consumo de calor para 59% em relação ao sistema original (O'BRIEN, 1976). Desde então, sistemas de múltiplos efeitos, como a configuração Petlyuk, têm sido

analisados como alternativa para a redução do consumo energético no processo de destilação (ENGELIEN, H. K., 2004).

Ainda considerando unidades não convencionais e sistemas em série, a destilação horizontal corresponde a um equipamento para separar misturas multicomponentes, constituído por uma sequência de tanques interconectados que, em comparação com o processo convencional, apresenta viabilidade econômica com bom nível de eficiência (CUNNING, 1965). Nas últimas décadas ressurgiu o interesse pelo sistema de destilação horizontal, motivando inclusive o seu patenteamento (ARRISON, 2002).

Outro exemplo de destilação não convencional consiste na Tecnologia Linas, a qual propõe um equipamento que emprega os conceitos de integração energética e de destilação por filme descendente. Os autores afirmam a possibilidade de reduzir as dimensões de uma coluna convencional e ainda obter um melhor aproveitamento energético, embora não se tenha indicações sobre a operação e as limitações da tecnologia (SAIFUTDINOV e PARKHOMENKO, 1998; SAIFUTDINOV et al., 1999; SAIFUTDINOV et al., 2003; SAIFUTDINOV et al., 2005; SAIFUTDINOV et al., 2008).

Na mesma linha de investigação, o grupo de pesquisa no qual este trabalho está inserido propôs uma unidade de destilação em filme descendente assistida por um termossifão do tipo câmara de vapor. Os estudos realizados demonstraram que o fornecimento integral de energia ao longo do comprimento da unidade permite a redução das necessidades energéticas desta unidade proposta quando comparada a uma convencional. No entanto, observa-se que devido às características construtivas, ainda é necessário propostas para melhorar a eficiência de separação, obtendo-se produtos com maior grau de pureza no destilado. Uma estratégia a ser considerada foi proposta por Pires (2016), que conseguiu incrementar a composição de monoetilenoglicol na separação deste componente em água utilizando duas unidades consecutivas.

Desta forma, observa-se que é possível aliar os conceitos de integração energética de unidades de múltiplo efeito com unidades avançadas de destilação, como a de filme descendente proposta. É necessário investigar os aspectos energético do uso desta unidade do ponto de vista de colunas em série. Por ser uma proposta inovadora, estudos simulados ainda não foram propostos, e por esta razão este trabalho contribui nas pesquisas que vem sendo realizadas no grupo uma vez que permite visualizar por meio da simulação perfis que não podem ser obtidos experimentalmente.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 **Objetivo geral**

O objetivo geral deste trabalho consiste na avaliação energética de uma configuração de unidades em série que emprega os conceitos de destilação por filme descendente para a separação da mistura etanol/água.

1.1.2 **Objetivos específicos**

- a) Desenvolver um modelo matemático para estimar a separação de uma mistura etanol-água em uma coluna de destilação de filme descendente;
- b) Testar experimentalmente a proposta de utilização de unidades em série para incrementar a fração de componente mais volátil no destilado;
- c) Obter perfis de temperatura do tubo de destilação, da interface da câmara de vapor por meio de simulações realizadas com o modelo proposto;
- d) Avaliar o consumo energético da proposta de destilação de filme em unidades em série, comparando com uma unidade convencional.

Para facilidade de apresentação, o presente documento é dividido em capítulos. No Capítulo 2 é apresentada a revisão da literatura, sendo discutido o problema da baixa eficiência energética do processo convencional de destilação e os avanços recentes mais relevantes na área. No Capítulo 3 são descritos os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento do presente trabalho. O modelo desenvolvido para este trabalho é descrito no Capítulo 4. No Capítulo 5 são apresentados os resultados, a validação do modelo e a análise dos mesmos. No Capítulo 6 estão as conclusões finais do trabalho realizado; finalmente são apresentadas as referências bibliográficas usadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

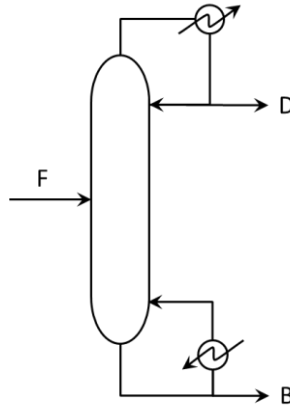
Neste capítulo são apresentados aspectos relacionados com a eficiência energética no processo de destilação. Assim, a primeira parte corresponde à discussão do problema energético na destilação. Na segunda parte é realizada uma resenha das alternativas convencionais para melhorar a eficiência energética, incluindo os métodos de otimização para os processos de destilação. Posteriormente, são descritos os processos avançados de destilação e as configurações de efeitos múltiplos. Finalmente é descrito o estado da arte da destilação empregando-se colunas de filme descendente.

2.1 O PROBLEMA ENERGÉTICO NA DESTILAÇÃO

A destilação é a separação de uma mistura de dois ou mais produtos de diferentes pontos de ebulição (ou pressões de vapor). A operação convencional em regime contínuo ocorre na denominada coluna de destilação adiabática (Figura 1). A mistura a ser purificada (F) é alimentada a certa altura em um recipiente cilíndrico, gerando duas saídas, a corrente de topo (D), que corresponde aos produtos de destilação e tem um grau de pureza mais elevado em componentes de baixo ponto de ebulição, e a corrente de fundo (B), que é mais rica em componentes de elevado ponto de ebulição (SORENSEN, 2014).

Para explorar a diferença de temperaturas dos pontos de ebulição é necessário o fornecimento de calor. Com um refeedor na parte inferior da coluna se providencia o calor requerido para evaporar parte da mistura líquida do processo, sendo a temperatura mais alta do processo (T_B). Na coluna ocorre a transferência de massa e calor entre a fase líquida e a fase vapor (MOUSSA, 2001). Para garantir a presença da fase líquida na seção superior se introduz refluxo externo. Esta corrente é alimentada no topo da unidade e corresponde a uma parte do líquido obtido no condensador, à temperatura mais baixa (T_D) (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011). A utilização do refeedor e do condensador são essenciais, porque geram o vapor e o líquido requeridos na separação (RAY, 2000). Entretanto isto se constitui a primeira limitação do processo de destilação, pois parte do calor adicionado no refeedor deve ser removido no condensador (JANA, 2010).

Figura 1 - Coluna de destilação convencional



Fonte: Adaptado de Sun (2010).

O consumo de energia depende da volatilidade relativa dos componentes da mistura e da pureza exigida para os produtos. Portanto, a proximidade dos pontos de ebulição e altas purezas incrementam os requerimentos energéticos (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011). Quando os volumes a serem processados são pequenos empregam-se equipamentos menores e aquecimento elétrico. Porém, em grande escala o calor necessário para o aquecimento é significativo e, por segurança, as aplicações industriais utilizam o vapor como fonte energética, o qual conduz a um elevado consumo de combustíveis fósseis (JOBSON, 2014). Este fator faz com que os custos operacionais sejam significativos e deixa explícita a notável contribuição da destilação no incremento das emissões de dióxido de carbono (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2015).

Em 1995, os Estados Unidos tinham cerca de 40 mil colunas de destilação (HUMPHREY, 1995), correspondentes a 90% de todas as separações industriais, e consumiram em torno de 2,87 milhões de TJ , o que equivale a 54 milhões de toneladas de petróleo bruto ou de um consumo de energia contínua de 91 GW (SOAVE e FELIU, 2002). O alto requerimento energético dos processos de destilação tem sido ilustrado mediante diversos estudos. Por exemplo, no Reino Unido cerca de 13% de toda a energia consumida pela indústria química era destinada à destilação (SMITH e LINNHOFF, 1988). Em outro estudo, foi estimado que a energia em colunas de destilação nos Estados Unidos era responsável por aproximadamente 3% do consumo da energia de todo o país (MIX e DWECK, 1982).

Desde 1970 a análise exergética é amplamente aplicada por muitos pesquisadores no projeto e otimização de processos químicos (FITZMORRIS e MAH, 1980). O conteúdo exergético de uma corrente é definido como a capacidade que esta corrente tem em produzir trabalho mecânico, sendo determinado o estado de referência pela pressão e temperatura ambiente. A exergia reflete a qualidade do fluxo de energia em todo o processo, sendo que exergia que não é aproveitada é perdida (DESMOND, 1997). As curvas de perdas exergéticas (Figura 2) são ferramentas comumente empregadas na descrição do comportamento energético ao longo da coluna de destilação (DE SANTANA, 2004).

Figura 2 - Perfil de perdas exergéticas



Fonte: De Santana (2004).

Vários estudos que tem por objetivo reduzir a perda de exergia na coluna podem ser citados (RIZK; NEMER e CLODIC, 1997; DE KOEIJER e RIVERO, 2003; ZHU, 2008; KHOA et al., 2010; BENALI; TONDEUR e JAUBERT, 2012; WEI et al., 2012; NUR IZYAN e SHUHAIMI, 2014). Como exemplo, a análise exergética em um sistema de destilação convencional determinou a seguinte distribuição da perda total de exergia: 57% na coluna, 29% no condensador, 11% no refeedor e 3% no compressor quando a operação é realizada na separação de gases (RIZK; NEMER; CLODIC, 2012). Observa-se, portanto que para alcançar maior eficiência termodinâmica, o processo deveria minimizar as irreversibilidades pois estas sempre apresentam perdas de exergia. Ou seja, a destilação ideal deveria ser um processo reversível (DE SANTANA, 2004).

O esforço de reduzir o consumo de energia no processo de destilação é de prioridade industrial para curto e longo prazo (GADALLA et al., 2005). Relata-se que o impacto já seria significativo recuperando-

se apenas 1% da energia utilizada por colunas de destilação. Porém, é importante também considerar os investimentos de capital associados, isto é, o custo de construir fisicamente uma unidade, que depende fortemente do preço dos materiais no momento da construção. Os custos de capital e de energia são geralmente objetivos opostos, ou seja, quando é aplicada uma ação energética com anterioridade, geralmente é requerido um investimento de capital menor, e vice-versa (BENEKE et al., 2013; ANEESH et al., 2016).

2.2 ALTERNATIVAS CONVENCIONAIS PARA MELHORAR A EFICIÊNCIA ENERGÉTICA

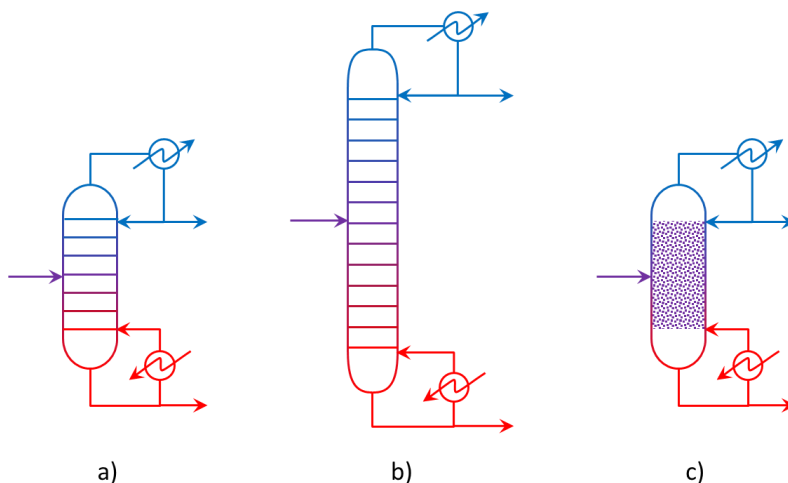
Desde 1950 não são apresentadas modificações significativas na forma convencional de operação em unidades de destilação. São utilizadas torres verticais altas com uma grande percentagem de espaço livre interno (RAY, 2000). A maneira mais simples de diminuir o consumo de energia nestas colunas consiste em reduzir o valor da vazão da corrente refluxo, que implica na diminuição das vazões internas, levando as menores cargas térmicas no condensador e no refeedor. Como consequência, tem-se a redução do consumo global de energia na coluna (DE FARIA, 2003) e do uso da água de resfriamento no condensador. Isto é benéfico também do ponto de vista da preocupação ambiental com o uso de a água e produção de energia de forma limpa e sustentável (ASHU, 2015).

Entretanto, a diminuição das vazões internas provoca aumento das impurezas nas correntes de saída da coluna. Para que os produtos alcancem a composição requerida, uma alternativa é aumentar o número de estágios na coluna, ou seja, operar no refluxo mínimo, o que implica em um número infinito de estágios. Quando não é possível aumentar o número de estágios, estes podem ser trocados por recheio, mas geralmente as colunas de pratos são preferidas, deixando a utilização das recheadas para separações especiais ou em situações específicas. Estas alternativas (ilustradas simplificadaamente na Figura 3) levam a custos econômicos adicionais que só uma análise mais detalhada do processo pode determinar (KISTER, 1992).

Underwood (1948) desenvolveu uma relação para calcular a razão de refluxo mínima com base em um fator que denota a condição térmica da alimentação, ou seja, a quantidade de matéria na vazão líquida na seção de esgotamento resultante da introdução da alimentação. Alguns trabalhos têm sido publicados visando à redução do refluxo de forma mais sistemática. Um método de cálculo do refluxo mínimo com dados do

equilíbrio de fases na concentração de alimentação foi aplicado na destilação contínua e em batelada (OFFERS; DUSSEL; STICHLMAIR, 1995). Na literatura é relatado um método rigoroso para determinação do refluxo mínimo para destilação homogênea não ideal (TANSKANEN e POHJOLA, 2000). A sequência de equações e as informações necessárias para os cálculos tornam os métodos citados inadequados para colunas de refino, o qual resulta em um modelo muito complexo.

Figura 3 - Opções de redução de refluxo em colunas de destilação: (a) coluna convencional com refluxo externo, (b) unidade com número de pratos aumentado e (c) coluna de recheio.



Fonte: Adaptado de Moussa (2001).

Uma solução tradicional para minimizar o consumo energético na destilação é a operação em vácuo, de forma a reduzir o ponto de ebulição da mistura (especialmente para materiais sensíveis ao calor). O calor fornecido no refeedor pode ser aproveitado em outras operações da planta, mas o calor removido pelo condensador tipicamente é de baixa qualidade e de pouca utilidade para outros locais da planta, o que constitui uma restrição adicional à economia de energia na destilação (RAY, 2000). O emprego de turbinas junto com o processo de destilação é uma proposta recente para melhorar a eficiência energética. As simulações mostraram necessitar de mais equipamentos faz que não seja uma boa alternativa (SVANG-ARIYASKUL e CHAIREONGSIRIKUL, 2014).

2.2.1 Otimização energética de colunas de destilação

O número de pesquisas relacionadas com a otimização energética do processo de destilação é amplo (MOUSSA, 2001). Entende-se neste caso por otimização energética a determinação da melhor combinação entre cinco parâmetros: número de estágios, razão de refluxo, condição térmica da alimentação, utilização de trocadores de calor intermediários e estágio de alimentação. O estudo destes parâmetros para uma determinada coluna leva a diferentes valores para o consumo de energia e custos operacionais, dependendo se são tratados isolados ou em conjunto. Portanto, com a finalidade de conseguir a configuração que minimize o consumo final de energia é necessário o uso das metodologias desenvolvidas especificamente para o estudo das colunas de destilação (DHOLE, 1991; DE FARIA, 1996).

Uma aproximação para otimização de processos de destilação é o método *short-cut* comumente empregado para misturas multicomponentes (ROSE, 1985; DHOLE, 1991). Este método utiliza a equação de Underwood para a determinação do refluxo mínimo (UNDERWOOD, 1948), a equação de Fenske para o número mínimo de estágios (FENSKE, 1932) e correlações de Gilliland para o número de estágios reais da coluna operando com uma razão de refluxo especificada (GILLILAND, 1940). Embora estas equações e correlações sejam muito úteis, são rigorosas para sistemas considerados ideais ou quando nenhum componente apresenta volatilidade relativa adequada entre as volatilidades relativas dos componentes chave. Se estas condições não forem satisfeitas, estes métodos não fornecem resultados precisos (FOUST et al., 1982).

Até 1980, a melhor configuração para um processo era resultado da persistente combinação de intuição e experiência do engenheiro até obter a otimização em termos de custo e topologia fixa (MOUSSA, 2001). Custos de produção podiam ser reduzidos com o passar dos anos, por meio de tentativas sucessivas que permitiam adquirir experiência com os processos (DE FREITAS, 1996). A otimização era o resultado da experiência prática e do conhecimento do processo, o denominado método heurístico. A grande limitante de estes métodos na destilação é que não podem ser traduzidos em um procedimento sistemático que permita analisar comparativamente as vantagens e as desvantagens de cada nova alternativa, impossibilitando encontrar a melhor combinação entre os fatores de otimização (MOUSSA, 2001; DE FARIA, 2003).

Os métodos de otimização matemáticos utilizam uma função objetivo que deve ser minimizada ou maximizada. No caso da destilação,

as diversas combinações entre os parâmetros da coluna são testadas exaustivamente, calculando-se a cada momento o valor da função objetivo. Já foi mostrado que estes métodos podem ser aplicados com sucesso na otimização de colunas de destilação (VISWANATHAN; GROSSMANN, 1993). Porém, apresentam algumas desvantagens: a impossibilidade da inclusão na formulação matemática de todas as restrições do processo, pois a descrição do processo é extremamente complexa e de difícil formulação, além de não permitir utilizar a experiência do engenheiro no procedimento (MOUSSA, 2001; DE FARIA, 2003).

Já os métodos termodinâmicos propõem procedimentos para indicar quais alterações no processo podem levar a um aumento da eficiência termodinâmica (DE FARIA, 2003). A otimização de colunas de destilação utilizando os princípios termodinâmicos fundamenta-se na comparação da coluna real com uma coluna ideal. Relacionam os resultados de carga térmica e consumo de utilidades a um sistema reversível com refluxo mínimo e, portanto, carga térmica mínima. Estes métodos estabelecem desta maneira a máxima eficiência que o sistema pode alcançar, ou seja, o quanto o sistema aproxima-se à condição ideal. Uma vez determinado o limite, a minimização das perdas termodinâmicas do processo é assumida como critério de otimização (DE SANTANA, 2004).

A abordagem termodinâmica mostra-se mais aplicável do que as metodologias convencionais para misturas multicomponentes e configurações complexas, em virtude da dificuldade de representação da quantidade de variáveis associadas (DE SANTANA, 2004). Diversas publicações fazem referência à análise e otimização energética de colunas de destilação mediante métodos termodinâmicos (KAISER e GOURLIA, 1985; DHOLE, 1991; ZEMP, 1994; BANDYOPADHYAY; MALIK e SHENOY, 1998; MOUSSA, 2001; RIVERO, 2002; DE SANTANA, 2004). Entre estas se incluem a análise exérgica anteriormente mencionada e a Análise Pinch, cuja descrição é apresentada no próximo item. Poucos métodos termodinâmicos conseguem satisfazer as necessidades práticas, porque a termodinâmica oferece recursos para a determinação da eficiência do processo, mas não indica o caminho para melhorar o desempenho do processo de separação (MOUSA, 2001).

Regulamentações e o que envolve a operação da destilação, faz com que o objetivo primordial de colunas de destilação seja o aumento da eficiência, tendo em conta os gastos operacionais, o capital de investimento e as interações entre as colunas e o seu requerimento energético. Dessa forma, a otimização consiste em uma boa alternativa

para a redução do exposto (PSALTIS; SINOQUETB; PAGOTB, 2016; OSUOLALE e ZHANG, 2016).

2.2.2 Análise Pinch

Na década de 1980 surgiu a Tecnologia Pinch cujo principal objetivo era promover a troca térmica entre as correntes frias e quentes do processo, efetuando o aquecimento e resfriamento das mesmas, minimizando o uso das correntes de utilidades. A evolução da técnica levou a estabelecer esta análise como metodologia geral para projetos conceituais e ampliação de processos (LINNHOFF, 1993).

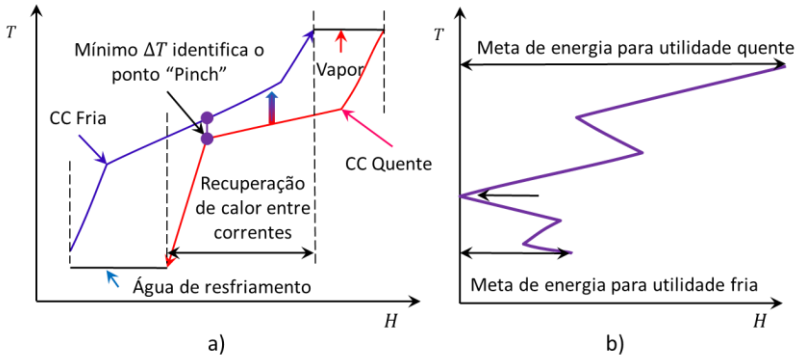
Em colunas de destilação, o objetivo da análise Pinch é reduzir as forças motrizes e utilizar racionalmente as fontes de energia por meio de arranjos sugeridos pela análise dos perfis entalpia–temperatura (DHOLE; LINNHOFF, 1993). Estes perfis representam as denominadas curvas compostas (Figura 4a). A quente corresponde ao calor do processo a ser rejeitado e a fria, à demanda global de calor. A grande curva composta do processo (Figura 4b) consiste na diferença de entalpia entre as curvas compostas quente e fria das correntes (MORGAN, 1992). Dessa forma, as CCC realizam a integração entre as vazões internas de líquido e vapor, permitindo estabelecer as forças motrizes em cada estágio e, a Grande Curva Composta da Coluna (GCCC) utiliza os dados das correntes internas para propor as modificações necessárias e reduzir o consumo energético (DHOLE e LINNHOFF, 1993; BANDYOPADHYAY; MALIK e SHENOY, 1998).

Vários autores têm relatado diferentes maneiras de traçar a GCCC tanto para destilação binária como para destilação multicomponente. O ponto de partida é considerar a coluna no estado ideal de Mínima Condição Termodinâmica (MCT) (Figura 5), ou seja, com refluxo mínimo operando reversivelmente (DHOLE e LINNHOFF, 1993; SIVAKUMAR et al., 1996). Em diversas publicações é descrito o uso da MCT em destilação binária para gerar a correspondente GCCC (NAKA et al., 1980; FITZMORRIS e MAH, 1980; ISHIDA e OHNO, 1983). Neste caso, a coluna precisa de infinitos estágios com refeedores ou condensadores laterais. A linha de operação para cada fase coincide com a curva de equilíbrio (KING, 1980).

Uma vez construída a GCCC, pode-se avaliar quais são as possíveis alterações da coluna para reduzir o consumo de energia (DE SANTANA, 2004). Os perfis temperatura–entalpia somente são rigorosos para sistemas binários, fazendo com que esta metodologia apresente

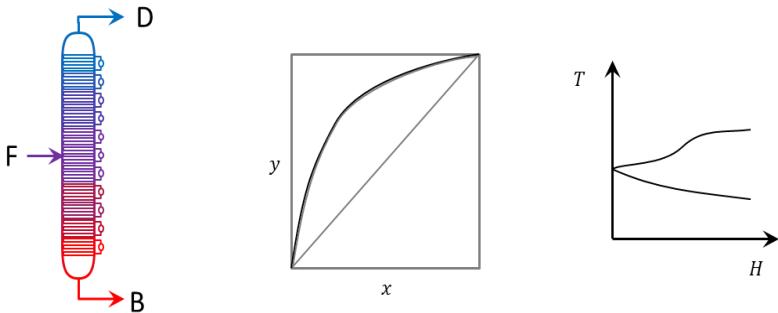
limitações conceituais no caso de sistemas multicomponente, podendo levar a erros no processo de otimização (ZEMP, 1994).

Figura 4 - Perfis entalpia–temperatura



Fonte: Morgan (1992).

Figura 5 - Coluna de mínima condição termodinâmica



Fonte: De Santana (2004).

2.3 PROCESSOS DE DESTILAÇÃO AVANÇADOS

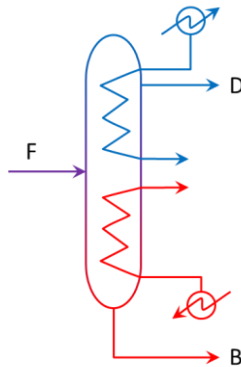
O grande desperdício de energia na destilação convencional impulsionou estudos de alternativas com maior eficiência energética. Desde 1970, com a introdução do conceito de integração energética no processo

de destilação (JERN, 2012) tem-se o desenvolvimento dos denominados processos de destilação avançados. Exemplos são a coluna de destilação diabática, a coluna de recompressão de vapor e a coluna HIDiC (SUN, 2010).

2.3.1 Colunas de destilação diabática

As colunas de destilação convencionalmente possuem refeedor na base, condensador no topo e pratos adiabáticos no corpo da unidade. Ao adicionar trocadores de calor em cada prato é possível garantir o aumento significativo da eficiência no sistema (FONYO, 1974a,b; LE GOFF, P.; CACHOT, T. e RIVERO, R., 1996; AGRAWAL E FIDKOWSKI, 1996; SAUAR et al., 1997; KAISER e GOURLIA, 1985; RIVERO et al., 1991). A destilação com trocadores de calor em todos os estágios é chamada destilação diabática e, a proposta mais comum considera o condensador e o refeedor como dois trocadores de calor integrados no interior da coluna, sem emprego de compressores nem válvulas (Figura 6). Características avaliadas em artigos da destilação diabática são apresentadas no Quadro 1.

Figura 6 - Coluna de destilação diabática



Fonte: Adaptado de Sun (2010).

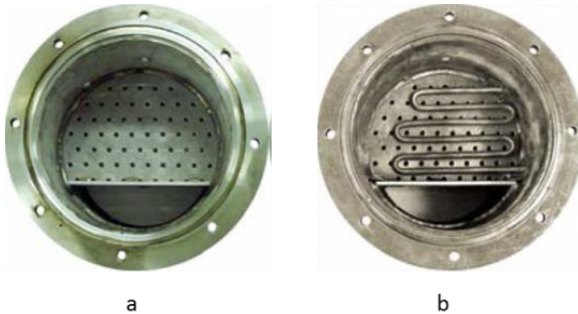
Quadro 1 - Pesquisas relacionadas à coluna de destilação diabática

Objetivo da pesquisa	Referências
Com refluxo secundário e vaporização (SRV)	Mah Jr.; Wodnik, 1977 Liu; Qian, 2000
Em sistemas binários	Rivero, 1993 Rivero; Cachot e Le Goff, 1993
Modelagem de não equilíbrio nos pratos	Wesselingh, 1997
Para sistemas de destilação industrial multicomponente	Rivero; Monroy, 2000
Projeto e construção na escala piloto (Instituto Mexicano del Petróleo)	Rivero, 2003
Avaliação de exergia (39% menos perda do que a destilação adiabática)	De Koeijera; Rivero, 2003
Fornecimento e remoção gradual de calor (redução nos custos de funcionamento)	Rivero, 2001
Pontos de troca de calor em cada prato.	Schaller, et al., 2001 Sauar et al., 1997
Análise exérgica (economia de energia gerada por meio dos pontos de aquecimento)	Agrawal e Herron, 1998 Schaller et al., 2001 Bjorn; Gren E Strom, 2002 Marangoni, 2005
Redução nos custos de energéticos de operação	Agrawal e Herron, 1998 Rivero, 2001
Limitantes pelo uso inapropriado dos sistemas de aquecimento e resfriamento.	Sun, 2010

Fonte: Autor (2017).

Buscando a redução de transientes de operação aliado à concepção de destilação diabática, tem-se a proposta de inclusão de resistências em cada um dos estágios, conforme apresentado na Figura 7 (MARANGONI, 2005). Esta proposta também vem ao encontro de configurações avançadas de destilação.

Figura 7 - Comparação entre um prato de unidade de destilação convencional (a) e (b) com resistência elétrica para o aquecimento distribuído



Fonte: Marangoni (2005).

2.3.1 Sistemas assistidos por bombas de calor

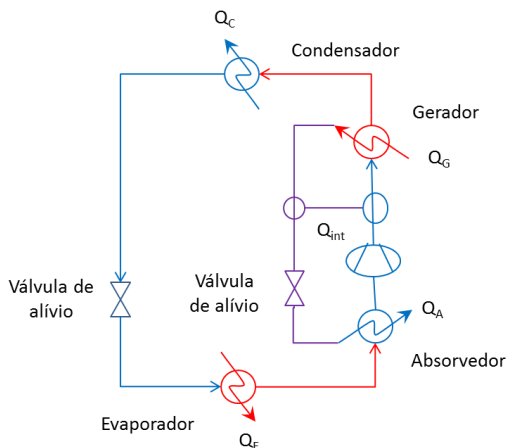
Jana (2014) classifica a recompressão de vapor como um tipo particular de coluna de destilação assistida mediante bombas de calor (HPAD). Os sistemas com bomba de calor, que podem operar em conjunto com as colunas de destilação, são classificados em duas categorias: bombas de calor mecânicas e bombas de calor de absorção.

2.3.1.1 Colunas de destilação assistida por bombas de calor de absorção

Na Figura 8 é ilustrada uma bomba de calor de absorção típica a qual inclui quatro componentes principais: o absorvedor, o desorvedor (geralmente chamado gerador), o evaporador e o condensador. Neste circuito fechado com fluido de trabalho, o gerador é o encarregado de aquecer este a alta pressão e temperatura, liberando vapores para o condensador. Em seguida, o condensado flui para o evaporador onde evapora com baixa temperatura e é absorvido na coluna de absorção. Desta forma, o sistema recebe calor no gerador e no evaporador e rejeita no condensador e no absorvedor. A solução rica é bombeada do absorvedor ao gerador, onde o ciclo reinicia. A pesquisa em destilação assistida com bomba de calor foi estendida ao transformador de absorção de calor (ATH) (BERNTSSON; HOLMBERG; WIMBY, 1988) e à operação inversa de uma bomba de calor por absorção.

No Quadro 2 são referenciados alguns dos documentos disponíveis na literatura sobre colunas de destilação assistidas por bombas de calor de absorção.

Figura 8 - Disposição típica de bomba de calor de absorção



Fonte: Adaptado de JANA (2014).

Quadro 2 - Pesquisas relacionadas à coluna de destilação assistida por bombas de calor de absorção

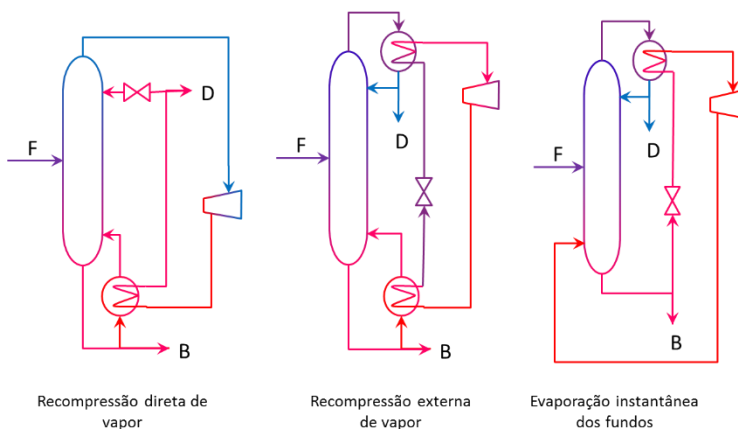
Objetivo da pesquisa	Referências
Desenvolvimento do sistema (Nairne em 1777)	Stephan, 1983
Primeira máquina de bomba de calor de absorção (Irmãos LeCarre em 1859)	Lazarrin, 1988
Atualização dos desenvolvimentos no uso de bombas de calor	Chua; Chou E Yang, 2010
Emprego na refrigeração	Stephan, 1983 Lazarrin, 1988 Tarique e Siddiqui, 1999
Aplicações sustentáveis	Alarcón-Padilla e García Rodríguez, 2007 Li et al., 2011 Li, et al., 2012 Jana, 2014
Aplicação na dessalinização	Al-Juwayhel; El-Dessouky e Ettouney, 1997 Mandani; Ettouney e El-Dessouky, 2000 Wang e Lior, 2011a, b

Fonte: Autor (2017).

2.3.1.2 Colunas de destilação assistida por bombas de calor mecânicas

As bombas de calor mecânicas são conduzidas eletricamente por diferentes tipos de recompressão de vapor. Este é outro método para minimizar energia em destilação (NULL, 1976). O conceito foi popularizado no início de 1950 onde foram propostos três esquemas distintos chamados: recompressão de vapor direta, vaporização instantânea na base e a recompressão externa de vapor (Figura 9). Estas configurações usam uma válvula de expansão e um compressor que altera a condensação e/ou temperaturas de ebulição de modo que a sobrecarga do calor rejeitado no condensador pode ser reutilizada, fornecendo o calor necessário no refeedor.

Figura 9 - Representação dos sistemas de destilação assistido por bomba de calor mecânica



Fonte: Adaptado de Jana (2014).

Nas bombas de calor mecânicas, em vez de se utilizar um condensador e um refeedor separados, a corrente de vapor que sai da parte superior da coluna é comprimida e é utilizada para aquecer o líquido de fundo; ou, o fluxo de líquido que sai da parte inferior continua até uma válvula redutora de pressão, onde é utilizado para resfriar o vapor da parte superior. Uma variação utiliza um circuito fechado separado com um fluido de trabalho, transferindo somente calor. Posteriormente, foi desenvolvido o uso das colunas de destilação assistidas com bombas de calor mecânicas (JANA, 2014). Um resumo das pesquisas sobre as

colunas de destilação assistidas por bombas de calor mecânicas é referenciado no Quadro 3.

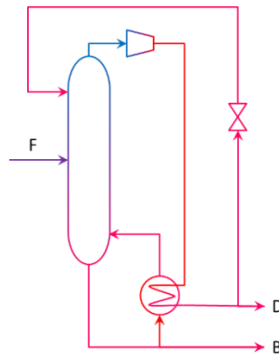
Quadro 3 - Pesquisas relacionadas às colunas de destilação assistida por bombas de calor mecânicas

Objetivo da pesquisa	Referências
Analises das características gerais	Henley e Seader, 1981 O'Neill et al., 1985 Jaganathan et al., 1987 Bjorn; Gren e Strom, K., 1991 Engelien, 2004
Avaliação energética	Fitzmorris e Mah, 1980 Rush Jr., 1980 Lynd e Grethlein, 1986 Fonyo et al., 1995 De Carvalho, 1996 Diez et al., 2009
Avaliação econômica	Becker e Zakak, 1985 a, b, c Coker, 1994
Aplicação para misturas com pontos de ebulição próximos.	Sun, 2010 ; Traa, 2010
Aplicação em processos de separação de ar por criogenia	Danziger; Baumer, 1979
Avaliação energética das colunas com recompressão de vapor	Freshwater, 1951 Mostafa, 1981
Avaliações energética e econômica	Null, 1976
Aplicação experimental e avaliação energética.	Danziger e Baumer, 1979
Otimização	Quadri, 1981; Ferre; Cestells e Flores, 1985 Fitzmorris e Mah, 1980 Guxens et al., 1987
Modelagem	Brousse; Claudel e Jallut, 1985; Oliveira; Marques e Parise, 2001
Análise de operabilidade	Annakou e Mizsey, 1995 Enweremadu; Waheed e Ojediran, 2009
Controle	Jogwar e Daoutidis, 2009 Hernandez, 1981 Muhrrer; Collura e Luyben, 1990 Jogwar; Baldea e Daoutidis, 2010

Fonte: Autor (2017).

A configuração mais comum é mostrada na Figura 10, onde a corrente de vapor que deixa o topo da coluna é comprimida até uma pressão correspondente a temperatura de saturação maior que a temperatura da base da coluna. Em seguida, o vapor comprimido é condensado no refeedor. O condensado resultante é utilizado como refluxo e como destilado líquido (produto). A energia e as utilidades empregadas são reduzidas significativamente comparadas com a destilação convencional, que consome uma grande quantidade de vapor e de água de refrigeração (DE RIKJE, 2007).

Figura 10 - Coluna de destilação VCR



Fonte: Adaptado de De Rikje (2007).

Na comparação de simulações estáticas e dinâmicas aplicadas a uma coluna de destilação com recompressão de vapor com a destilação convencional de aquecimento com vapor de água, verificou-se que o ganho energético pode alcançar 80% (DE CARVALHO, 1996). Trabalhos recentes desenvolvidos em coluna de destilação por recompressão de vapor são relacionados no Quadro 4.

Quadro 4 - Trabalhos desenvolvidos recentemente com colunas de destilação por recompressão de vapor

Objetivo da pesquisa	Referências
Estudos para melhorar a aplicação coluna e otimização da mesma.	Liang et al., 2013; Babu e Jana, 2014; Kiran e Jana, 2015.
Novas configurações	Waheed et al., 2014
Novas aplicações	Song et al., 2017

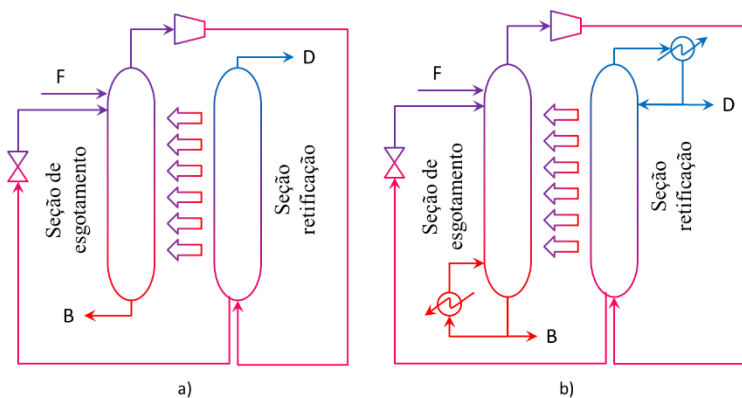
Fonte: Autor (2017).

2.3.2 Colunas de destilação com integração interna de calor “HIDiC”

O sistema HIDiC foi desenvolvido com o objetivo de ampliar o conceito de integração de calor para processos de destilação e combina a recompressão de vapor e a operação diabática (OLUJIC et al., 2003; NAKAIWA et al., 2003; DE RIKJE, 2007; JANA, 2010; JANA, 2014). Têm-se desenvolvido muitos projetos em escala piloto e industrial no Japão e nos Países Baixos (OLUJIC et al., 2009).

Na Figura 11 são apresentadas as configurações possíveis. A HIDiC ideal (Figura 11a) não possui nem refervedor, nem condensador e portanto, não pode ser usado em aplicações reais, pois a presença destes elementos pode ser necessária na partida da coluna. A HIDiC real (Figura 11b) possui tais elementos, mas com menores dimensões que nas configurações convencionais resultando em significativa economia de energia. Os dois equipamentos operam da mesma forma e as duas configurações têm as seções de esgotamento e retificação associados a um compressor e uma válvula. A alimentação é realizada na seção de esgotamento. A pressão do fluido na parte inferior na seção de retificação é reduzida por uma válvula e direcionada à seção de esgotamento. Se a pressão da seção de retificação for suficientemente maior do que a seção de esgotamento, a temperatura da seção de retificação será também maior que na seção de esgotamento, de modo que a transferência de calor ocorrerá (IWAKABE et al., 2006).

Figura 11 - Colunas de destilação a) HIDiC ideal b) HIDiC interna



Fonte: Adaptado de Jern (2012).

Estudos demonstram que as economias energéticas obtidas com distintas misturas em colunas HiDiC são superiores a 40 % (NAITO et al., 2000; HORIUCHI et al., 2008). Alguns dos estudos sobre as colunas HiDiC são apresentados no Quadro 5. As configurações HiDiC ainda não estão implementadas para aplicações industriais, mas aspectos como a flexibilidade de troca do ponto de operação, o efeito de perturbações exteriores, a dinâmica o controle de processos deve se ter na conta e são muito importantes, pelo qual tem que ser tratados com manipulação e cuidado extremo (ANEESH et al., 2016).

Quadro 5 - Trabalhos desenvolvidos recentemente com colunas HiDiC

Shenvi; Herron e Agrawal, 2011	Huang et al., 2008
Liu e Qian, 2000	Suphanit, 2011
Naito, et al., 2000	De Rikje, 2007
Gadalla et al., 2005	Sun, 2010
Lee; Kim e Hwang, 2004	Ponce, 2011
Fukushima; Kano e Hasebe, 2006	

Fonte: Autor (2017).

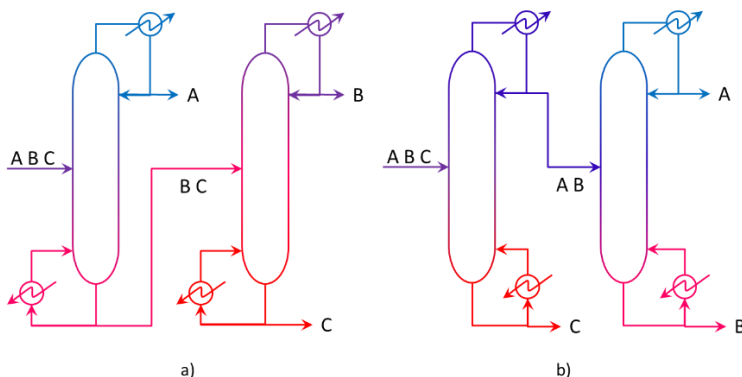
2.4 SISTEMAS DE MÚLTIPLOS EFEITOS

Os sistemas de múltiplos efeitos são considerados quando duas ou mais colunas de destilação operam por elevação da pressão e integração dos condensadores e refeedores das unidades. O primeiro estudo de um sistema de múltiplos efeitos foi publicado por O'Brien (1976) que propôs a avaliação em uma destilação binária. Em 1988, Gross e colaboradores apresentaram a configuração em série de alimentação indireta integrada para a separação metanol-água. Chen e Luyben em 1984 e Emtir e colaboradores em 2000 demonstraram que este tipo de configuração apresenta maior economia de energia, sendo as melhores aquelas que usam métodos pinch, empregando um pré-fracionador (Figura 12a) antes da entrada da coluna. Observou-se economias energéticas de até 30% (ENGELIEN, 2004; ENGELIEN e SKOGESTAD, 2005). Outra alternativa consistiu no envolvimento das correntes de entrada e saída e/ou configurações que usavam as correntes de aquecimento e resfriamento da coluna de destilação em todo o processo (SMITH, 2005).

Em misturas multicomponentes, os esquemas de efeitos múltiplos podem ser operados em fração direta ou indireta. Na coluna separação direta (Figura 12a) o componente mais leve é separado primeiro. Já na de

separação indireta (Figura 12b), o componente mais pesado é separado em primeiro lugar.

Figura 12 - Coluna com Prefacionador a) direta; b) indireta



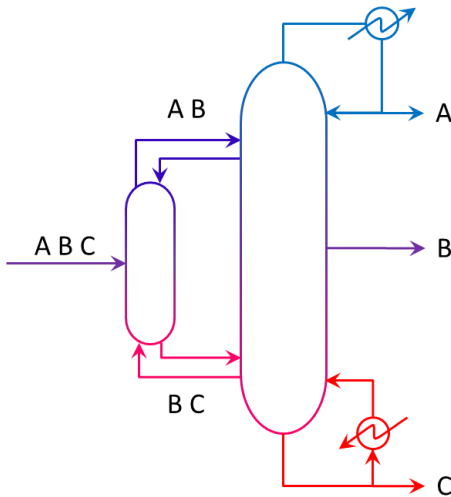
Fonte: Adaptado de Engeliem (2004).

Atualmente, os sistemas de destilação de múltiplos efeitos estão sendo considerados para tratamentos da água. Estão sendo estudados em simulações dinâmicas para plantas de dessalinização da água com energia solar (DE LA CALLE et al., 2015) e no estudo dos fenômenos fluidodinâmicos na destilação multi-efeito (AZIMIBAVIL e DEHKORDI, 2015). Também se tem realizado a otimização em sistemas de três colunas com correntes de reciclo e com oscilação das pressões (AZIMIBAVIL e DEHKORDI, 2016; ZHU et al., 2017).

2.4.1 Configuração Petlyuk

O início da configuração Petlyuk data de 1930 quando um esquema de destilação termicamente acoplada foi patenteado (BRUGMA, 1937). Este processo foi usado na separação convencional de uma mistura ternária utilizando um pré-fracionador, condensador e refeedor que estão verticalmente divididos por uma parede. Esta configuração foi inicialmente denominada de “coluna de destilação pseudo Petlyuk” (WOLFF e SKOGESTAD, 1995). Na Figura 13 pode-se visualizar a configuração Petlyuk, onde o líquido proveniente da segunda coluna substitui o condensador da primeira coluna e o vapor que vem da segunda coluna realiza a tarefa do refeedor.

Figura 13 - Configuração Petlyuk



Fonte: Adaptado de Engelién (2004).

A economia de energia na configuração Petlyuk está no fato de que o pré-fractionador não tem reboqueador e nem condensador (ENGELIÉN, 2004). As pesquisas realizadas reportavam que as colunas Petlyuk em sistemas ternários tinham contribuições energéticas na faixa compreendida entre 20 e 40%. Mas no ano de 2001 Halvorsen, com a tecnologia pinch fez um estudo energético de uma separação multicomponente usando a otimização na configuração, obtendo assim uma técnica muito robusta, partindo das propriedades da alimentação e a sua influência na pureza do produto. Foi desenvolvido um modelo termodinâmico e exergético, através da integração energética entre as colunas, concluindo que não é necessário incrementar o consumo de energia para conseguir uma pureza elevada (HALVORSEN, 2001).

Rong e Turunen, em 2006, trabalharam com configurações de colunas Petlyuk para separações de misturas de até 11 componentes e também verificaram a minimização energética. Em 2013, um estudo do processo empregando técnicas de simulação foi desenvolvido usando coluna Petlyuk para uma alimentação ternária (ZUMOFFEN et al., 2013).

2.4.2 Coluna de parede dividida DWC

Os estudos da coluna Petlyuk, deram origem à coluna de parede dividida (JANA, 2014). Algumas das publicações disponíveis são referenciadas no Quadro 6.

Quadro 6 - Publicações sobre as colunas de parede dividida

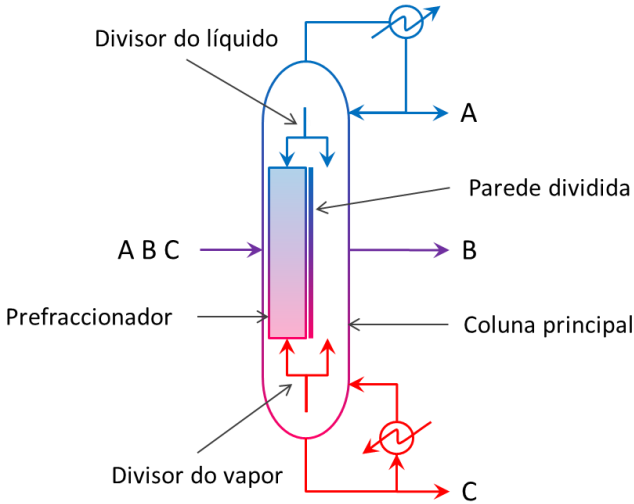
Objetivo da pesquisa	Referências
Na separação de misturas com mais de três componentes.	Kaibel et al., 2006 Strandberg e Skogestad, 2006 Christiansen; Skogestad e Lien, 1997
Na separação da gasolina.	Engelied e Skogestad, 2005 Zhang; Liang e Feng, 2010
Otimização do número de colunas.	Giridhar e Agrawal, 2010
Configurações para a obtenção de hidrocarbonetos.	Rong e Errico, 2012
Aplicações industriais.	Yildirim; Kiss e Kenig, 2011
Estudos de controle e otimização para separações de multicomponentes	Luyben, 2013 Caballero e Grossmann, 2014
Aplicações em destilação reativa	Wang et al., 2014 Wang et al., 2014 Dai et al., 2015 Chen; Chung e Lee, 2016 Li et al., 2016 Wang et al., 2017
Intensificação da DWC com uma bomba de recompressão de vapor para destilação reativa	Shi et al., 2017

Fonte: Autor (2017).

Lestak afirmou que a combinação de pré-fracionador e coluna deu origem à sua configuração a qual, além de reduzir o consumo energético em 30%, também demonstrou uma redução nos custos de investimento inicial (ENGELIEN, 2004). Na Figura 14 tem-se a representação de coluna de parede dividida (DWC). A primeira aplicação industrial da DWC foi realizada em 1985 pela BASF (PARKINSON, 2007). Desde

então, o número de aplicações da DWC aumentou mais de 100 colunas instaladas em 2010 (HARMSSEN, 2010).

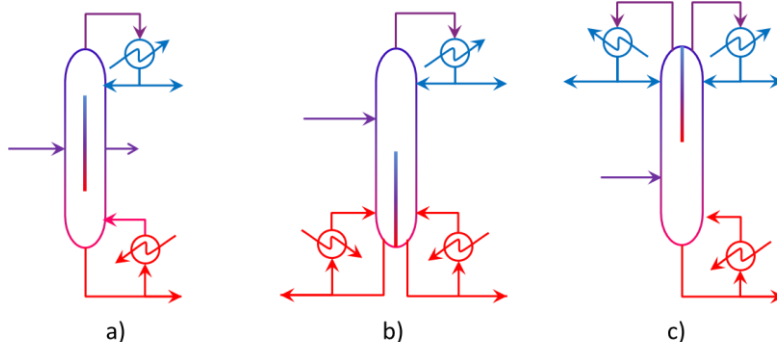
Figura 14 - Coluna de parede dividida



Fonte: Adaptado de Engeliem (2004).

Em 2010, Dejanovic e colaboradores publicaram uma descrição que envolve os aspectos teóricos e as patentes existentes deste tipo de unidade. Para separar três componentes, usam-se configurações diferentes. O primeiro tipo, mostrado na Figura 15a, foi patenteado por Wright em 1949 e é a mais comum. Tanto a parede de divisão como alimentação são colocados perto do meio da coluna (ASPRION e KAIBEL, 2010). A segunda configuração é mostrada na Figura 15b e c. A parede é localizada na parte inferior ou na parte superior da coluna. Foi patenteada por Monro em 1938 e a primeira configuração foi aplicada em 2004 (KAIBEL et al., 2006). A coluna apresentada na Figura 15b é referenciada como coluna dividida com seção superior comum e seção de base dividida, enquanto que a coluna mostrada na Figura 15c é nomeada coluna dividida com seção inferior comum e superior dividida (SCHULTZ et al., 2006).

Figura 15 - Configurações da coluna de parede dividida

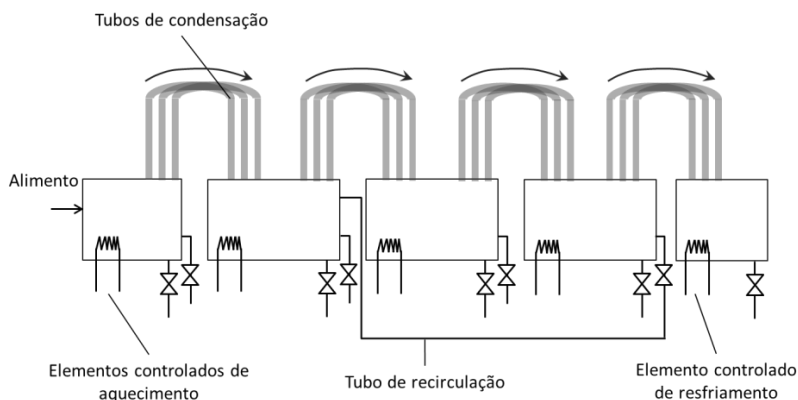


Fonte: Adaptado de Yildirim et al. (2011).

2.4.3 Coluna de destilação horizontal

Um sistema de destilação horizontal envolve uma série de tanques que estão interconectados por tubos de condensação. Os tubos de condensação têm uma porção ascendente, uma porção de transição e uma porção oposta. O líquido que condensa desce aos tanques novamente. Cada tanque tem um refervedor que aquece o líquido presente em cada um destes tanques; o último tanque inclui um elemento de resfriamento para condensar o vapor remanente (Figura 16) (ARRISON, 2002).

Figura 16 - Diagrama esquemático do aparelho de destilação horizontal



Fonte: Adaptado de Arrison (2002).

A destilação horizontal teve seu início no século XIX (CUNNING, 1965). Posteriormente alguns trabalhos foram desenvolvidos com este tipo de coluna e são apresentados no Quadro 7.

Quadro 7 - Características da coluna de destilação horizontal

Objetivo da pesquisa	Referências
Construção, dimensionamento e simulação.	Seok e Hwang, 1985 Ramirez-Gonzalez; Martinez e Alvarez, 1992
Modificações do equipamento da coluna.	Katayama; Kobayashi e Mizutani, 2000; Katayama; Kobayashi e Ishikawa, 2001; Katayama, 2001; Kim et al., 2013
Separação de dois ou mais componentes de uma mistura multicomponente.	Arrison, 2002

Fonte: Autor (2017).

Estudos similares utilizando o equipamento mostrado na Figura 16, foram realizados na separação da mistura metanol-n-propanol, obtendo-se uma economia energética de mais do que 20%. Este estudo foi avaliado de forma simulada, obtendo-se uma pureza do 89% molar de metanol. Os autores afirmaram que a montagem de uma coluna de destilação horizontal tem mais vantagens que a destilação convencional (KIM; CHUN; KIM, 2013).

2.4.4 **Tecnologia Linas**

A Tecnologia Linas foi patenteada e publicada em 25 de setembro de 2003 por Saifutdinov. A patente trata do processo de destilação ocorrendo em uma película formada no interior de tubos verticais isolados termicamente por fluidos transportadores de calor. Trata-se de uma unidade compacta de retificação onde nas paredes dos tubos ocorre a transferência de massa e calor. Estes tubos verticais contam com um comprimento de 0,5 m até 3 m e um diâmetro variando de 6 a 25 mm. Seu foco concentra-se, principalmente, na energia de condensação dos compostos separados.

No Quadro 8 podem ser apreciadas algumas das características da tecnologia Linas.

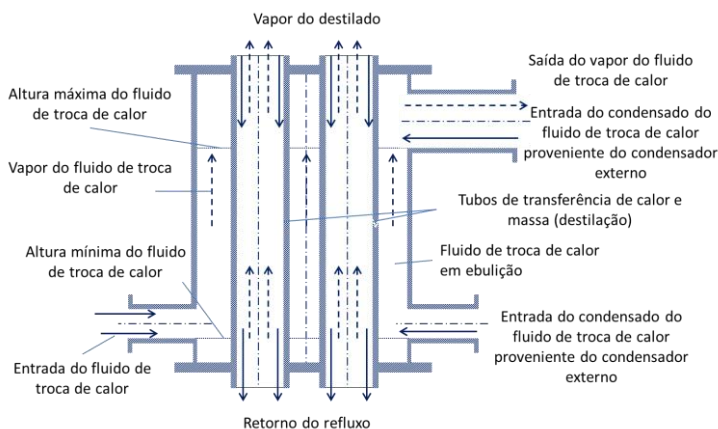
Quadro 8 - Características da tecnologia Linas

Tecnologia Linas	Referências
Adaptação da destilação por película com redução da altura da coluna de retificação.	Zao-Linas Techno, 2015
Avaliação da eficiência energética com misturas multicomponentes.	Saifutdinov e Parkhomenko, 1998; Saifutdinov et al., 1999; Saifutdinov et al., 2003; Parisotto, 2013
Força motriz da tecnologia	Zao-Linas Techno, (1999-2015)
Características do processo por Linas	Zao-Linas Techno, 2015

Fonte: Autor (2017).

Na Figura 17 é ilustrada a unidade em forma esquemática, onde é possível observar que na parte externa é usado um fluido de troca térmica. Os inventores trabalham com misturas líquidas multicomponentes com diferentes espessuras da mesma fluido pela parede, com o objetivo de aumentar a eficiência do processo de troca de calor. Desta forma, a variação de calor é promovida entre o interior e a parte externa da parede do tubo ao longo da altura (SAIFUTDINOV e PARKHOMENKO, 1998; SAIFUTDINOV et al., 1999; SAIFUTDINOV et al., 2003;).

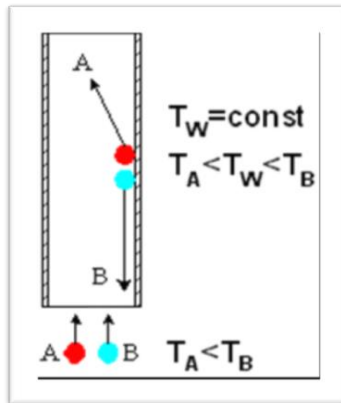
Figura 17 - Representação esquemática dos tubos da tecnologia Linas



Fonte: Adaptado ZAO-Linas Techno (1999-2015).

A tecnologia prima pela eficiência na troca de calor, na qual a temperatura da parede do tubo (representada na Figura 18 como temperatura T_W) é fixa ao longo da altura do tubo entre T_A e T_B correspondente aos compostos mais e menos volátil, respectivamente. O composto menos volátil condensa nas paredes do tubo e é removido na parte inferior, enquanto o mais volátil é evaporado na superfície da película e ascende pelo centro do tubo.

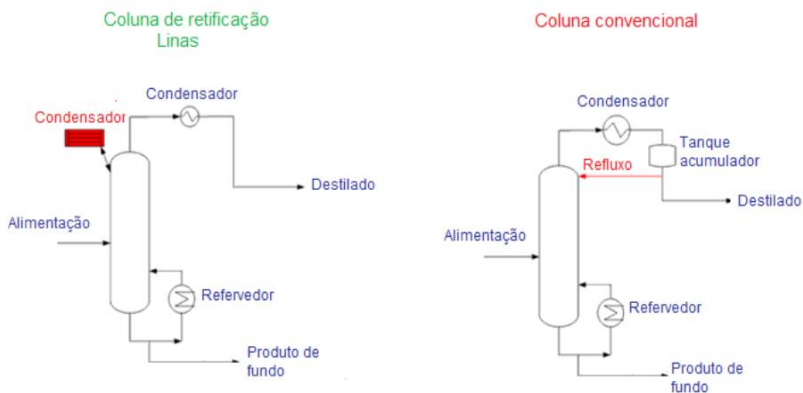
Figura 18 - Força motriz da tecnologia Linas (T_A e $T_B \rightarrow$ temperatura de ebulição dos compostos A e B)



Fonte: Zao-Linas Techno (1999-2015).

Quando se comparam as concentrações de destilado da tecnologia Linas e uma torre convencional, a diferença do produto destilado é pequena (Figura 19). Basicamente é observado a não existência de uma linha de refluxo para a coluna, como é encontrada no processo convencional, com a presença de um dispositivo adicional (perto do condensador) para o fluido externo. Brevemente, a tecnologia Linas oferece soluções aos problemas básicos da destilação convencional (citados anteriormente), de forma que a temperatura da parede é controlada e a operação é possível com refluxo interno.

Figura 19 - Comparação entre a configuração da tecnologia Linas e de colunas convencionais de retificação



Fonte: ZAO-Linas Techno (1999-2015).

2.5 COLUNA DE DESTILAÇÃO POR FILME LÍQUIDO DESCENDENTE

O processo de destilação por filme líquido descendente é caracterizado por uma estrutura simples, comparada com a destilação convencional, e tem um baixo tempo de residência em sua operação. Esta estrutura consiste de um tubo vertical por onde um líquido flui (mistura) em forma descendente, formando uma película que desce pelas paredes deste. Outro aspecto importante, é que é possível se ter altas taxas de transferência de calor e massa (BATISTELLA, 1999). Desta maneira, é caracterizado como um processo de não equilíbrio, onde o efeito vapor gerado sobre o líquido apresenta influência na taxa e no fator de separação (BATISTELLA E MACIEL, 1996).

O escoamento de um líquido em uma superfície livre encontra seu principal uso em trocadores com transferência de calor e massa. A principal vantagem destes dispositivos que usam o filme é que há uma grande superfície de contato oferecida pela fina camada de líquido em circulação, que faz com que as taxas de transferência de calor e massa sejam altas. Considerando que a área superficial seja a máxima possível por unidade de volume destilado, a camada de filme líquido descendente deve ser a mais fina possível (3 mm) formada na superfície do evaporador (tubo de trocador de calor). Este fenômeno favorece de forma quase

imediate à transferência de calor da superfície aquecida do evaporador até a superfície de evaporação (REES, 1975; BHANDARKAR e FERRON, 1988; TELEKEN, 2013).

A destilação por filme descendente está centrada no uso de um evaporador de película descendente para separar uma mistura em seus componentes de maior valor agregado. Uma proposta que vem sendo empregada pelo grupo de pesquisa no qual este trabalho está inserido consiste em uma configuração de destilação de filme descendente cujo aquecimento é realizado por um termossifão do tipo câmara de vapor. Assim, o calor é distribuído integralmente ao longo do comprimento do tubo de destilação da unidade pelo termossifão, podendo fornecer aquecimento isotermicamente ou com um perfil de temperatura.

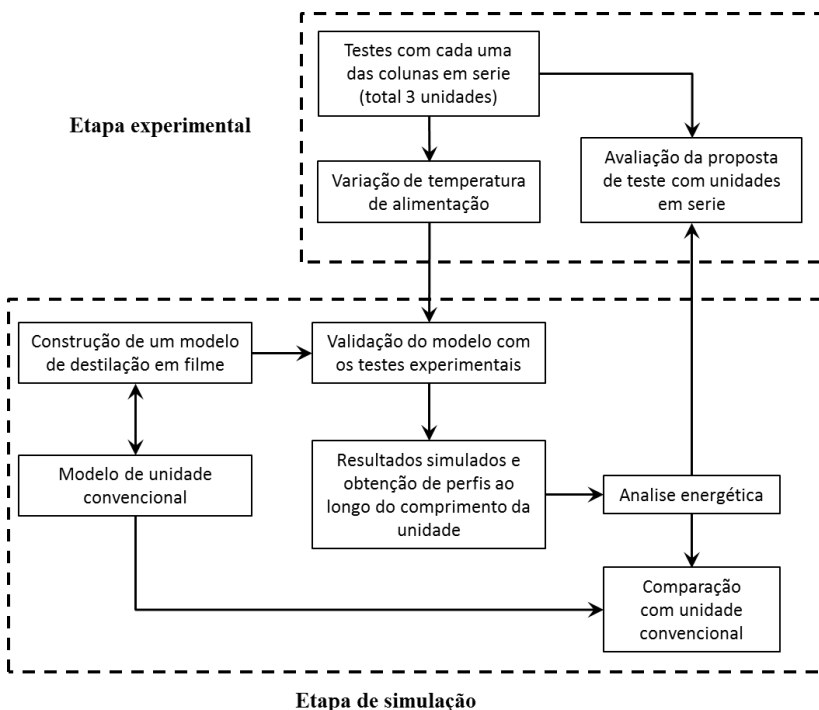
Em 2010 foi realizado o estudo teórico e experimental do perfil de temperatura desenvolvido ao interior do tubo de calor que depois seria utilizado na destilação por filme descendente (TAVARES, 2010). Posteriormente foi realizado o estudo da operação da coluna de destilação por filme descendente, especialmente relacionado ao sistema de alimentação da unidade (TELEKEN, 2013). Parissoto (2013) e Peruzzo (2013) e Pires (2016) mostraram aplicações da mesma coluna com diferentes misturas binárias; o primeiro para estudo da separação de etanol e água e o segundo para desidratação do trietilenoglicol e o terceiro para monoetilenoglicol. Em todos os casos, o foco não se tratou de minimização energética. Porém, os estudos realizados demonstraram que a unidade de filme proposta é mais vantajosa do ponto de vista energético.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos empregados no desenvolvimento da tese onde foi utilizada uma coluna em aço inoxidável para destilação por filme descendente assistida por termossifão bifásico para a realização da etapa experimental. A unidade está instalada no Laboratório de Controle de Processos e de Polimerização (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA), do Centro Tecnológico (CTC) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Na Figura 20 é ilustrado um diagrama onde apresenta-se todas as etapas envolvidas neste trabalho. A descrição do modelo matemático proposto é apresentada no capítulo a seguir.

Figura 20 - Ilustração das etapas do trabalho

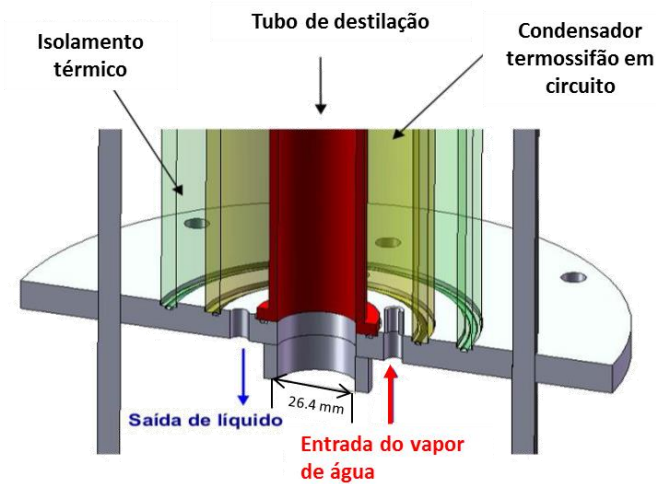


Fonte: Autor (2017).

3.1 DESCRIÇÃO DE UNIDADE EXPERIMENTAL

A unidade experimental opera em regime contínuo, sendo que é constituída por: câmara de separação, condensador, tanque acumulador, tanque de mistura, tanque pulmão e evaporador. O aquecimento é fornecido pelo termossifão. Na Figura 21 é mostrada uma ilustração do corte transversal da unidade mostrando o termossifão (câmara de vapor) e o tubo de destilação. Na Figura 22 é apresentada uma fotografia da planta experimental e na Figura 23 se visualiza o diagrama esquemático da unidade experimental.

Figura 21 - Corte transversal da unidade experimental.



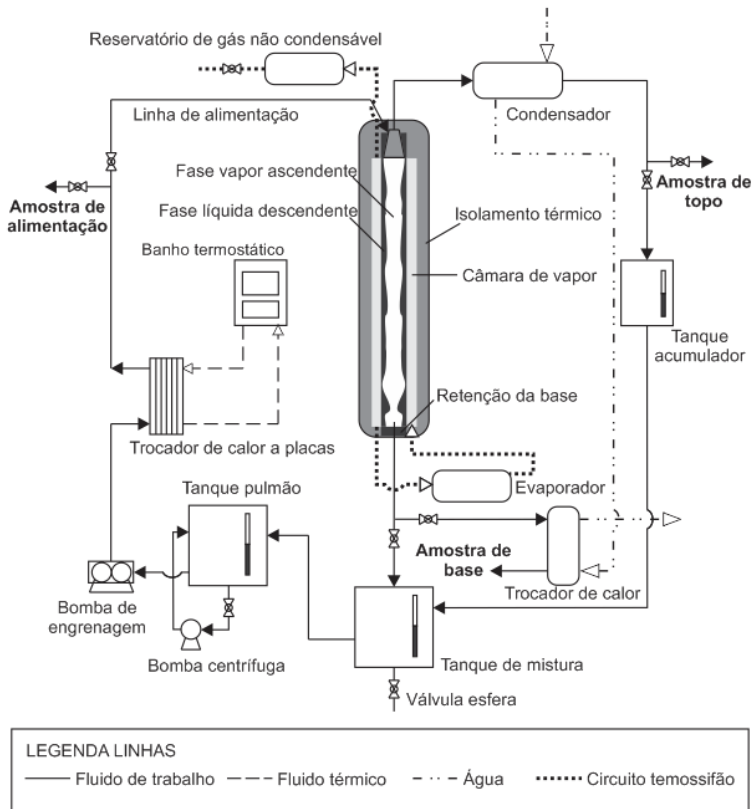
Fonte: Peruzzo (2013).

Figura 22 - Fotografia da unidade de destilação por filme descendente assistida por termossifão bifásico



Fonte: Vargas (2016).

Figura 23 - Diagrama esquemático da unidade experimental da coluna de destilação assistida por termossifão.



Fonte: Vargas (2016).

O tanque acumulador é o encarregado de receber o produto do topo da coluna, sendo posteriormente misturado com o produto da base no tanque de mistura. Este tanque é encarregado de armazenar a mistura e posteriormente, levar esta para a alimentação no tanque pulmão. Os tanques, acumulador, mistura e pulmão, foram construídos em aço inox 304 e possuem 10 L, 60 L e 60 L de capacidade, respectivamente.

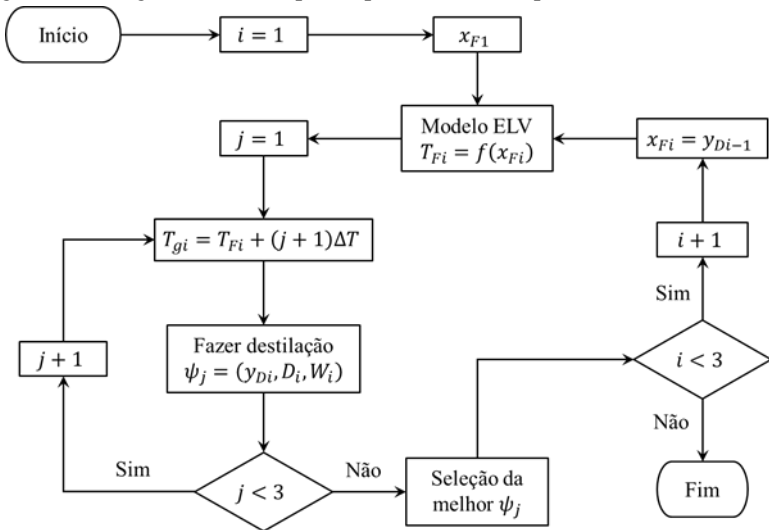
A transferência e os fenômenos envolvidos ocorrem na câmara de separação e ela está dividida em três partes: tubo de destilação, câmara de vapor e isolamento (Figura 21). No tubo de destilação flui o filme líquido descendente ao longo da superfície vertical interna a fim de se promover

o processo de separação. Pela câmara de vapor ascende vapor proveniente de um evaporador, o que possibilita tanto a operação isotérmica ou com perfil de temperatura, respectivamente na ausência ou presença de gases internamente. O isolamento é construído com lã de rocha. No Apêndice A se encontra uma relação dos instrumentos que fazem parte da instrumentação e são usados para o controle da unidade de destilação de filme descendente.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

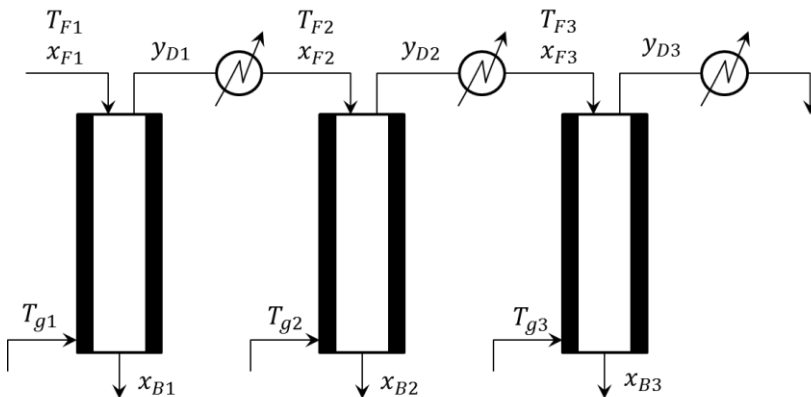
Uma vez que o objetivo deste trabalho consistiu na proposta de uso das unidades em série visando incrementar a fração mássica de etanol, para determinar o número de unidades necessárias, fez-se uso do fluxograma apresentado na Figura 24. A fração mássica inicial de etanol na primeira coluna foi de 10%. A partir do valor desta variável na corrente de topo e fazendo uso do diagrama de equilíbrio líquido vapor é possível gerar uma configuração em série, sendo apresentado na Figura 25 o esquema de configuração em série com três unidades de destilação.

Figura 24 - Diagrama de fluxo para o procedimento experimental



Fonte: Autor (2017).

Figura 25 - Montagem de colunas em série



Fonte: Autor (2017).

3.2.1 Condições experimentais

Os experimentos foram conduzidos com uma mistura etanol e água, cuja fração mássica na alimentação da primeira coluna foi de 10% de etanol. Para a alimentação da segunda e terceira colunas, a composição obtida na corrente de destilado consistiu na alimentação. Na Tabela 1 são apresentadas as condições experimentais empregadas nas três unidades da série.

Tabela 1 - Condições correspondentes à primeira etapa de destilação

Variável	1ª unidade	2ª unidade	3ª unidade
Q_F (L/h)	28	28	28
T_F (°C)	81,7	78	79
T_1 (°C)	108	99,60	94,6
T_{10} (°C)	90,9	81,90	78,3

Fonte: Autor (2017).

Variações na temperatura de alimentação foram realizadas durante os experimentos de forma a avaliar a influência desta variável na fração de etanol assim como para gerar dados para a simulação posterior.

O número de Reynolds (Re) foi calculado em cada um dos estágios resultando um fluxo claramente laminar, devido à vazão do fluido que entra na coluna, a densidade da mesma, a sua viscosidade e a espessura do filme. Observou-se, que Re é quase constante no comprimento da coluna.

$$Re = \frac{\delta_i M_i L_i}{0,36 A_o \mu_i} \quad (1)$$

Onde, $[\delta_i] \rightarrow [cm]$ (espessura do filme); $[M_i] \rightarrow [Kg/Kgmol]$; $[L_i] \rightarrow [Kgmol/h]$; $[A_i] \rightarrow [cm^2]$; $[\mu_i] = [mPa s]$.

$$\delta_i = \frac{d_i - \sqrt{d_i^2 - 4A_i/\pi}}{2} \quad (2)$$

Com $[d_i] \rightarrow [cm]$ (diâmetro interior do tubo de destilação).

$$A_o = \frac{\pi}{4} [d_i^2 - (d_i - 2\delta_o)^2] \quad (3)$$

3.2.2 Análise das amostras

Amostras foram retiradas da corrente de topo e foram analisadas por cromatografia gasosa para a 1ª unidade e por densimetria para a 2ª e 3ª unidade. A mudança de metodologia é justificada pelo custo das substâncias utilizadas para identificação da concentração do etanol obtida no primeiro método. As frações volumétricas obtidas por densimetria foram convertidas para base mássica para apresentação dos resultados. Dados complementares são descritos no Apêndice B.

As análises de cromatografia gasosa (CG) foram realizadas em um equipamento da Marca SHIMADZU modelo 2010 com injetor automático modelo AOC- 5000. As análises foram realizadas no Laboratório de Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química da UFSC. A preparação da amostra para se determinar a sua composição em álcool, foi utilizado a metil etil cetona (MEK), substância utilizada para fazer seguimento às composições conseguidas no experimento. Na Tabela 2 constam as informações das condições utilizadas no cromatógrafo.

Tabela 2 - Especificações da coluna usada no cromatógrafo

Condições	Característica
Temperatura do injetor (°C)	220
Temperatura do detector (°C)	230
Rampa de aquecimento da coluna	50 °C (5 °C/min) 70 °C (20 °C/min)
Tempo (min)	6
Razao Split	1: 100
Fluxo coluna (mL/min)	1,39

Fonte: Adaptado de Peruzzo (2015).

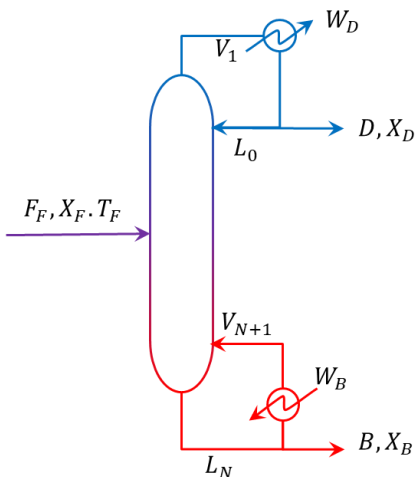
4 MODELAGEM MATEMÁTICA PROPOSTA

Neste capítulo se apresentam os modelos das duas colunas consideradas nesta pesquisa: convencional e de filme. A modelagem da unidade convencional foi realizada visando comparar o consumo energético entre esta unidade e uma de filme. A modelagem da unidade de filme visou simular o fenômeno e obter resultados ao longo do comprimento da unidade uma vez que o aparato experimental não permite tal visualização.

4.1 MODELAGEM COLUNA CONVENCIONAL

Na destilação industrial a maioria de equipamentos utilizados são as colunas de pratos, mas atualmente, o uso das colunas recheadas tem sido incrementado nas plantas do processamento (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011). Neste trabalho foi analisada uma coluna de pratos para a simulação (Figura 26).

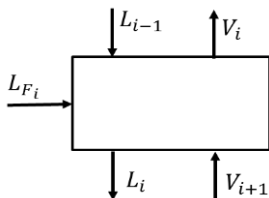
Figura 26 - Ilustração das variáveis utilizadas na modelagem da coluna convencional



Fonte: Autor (2017).

A modelagem proposta consistiu na que é largamente empregada, baseada em balanços de massa e de energia em cada estágio da unidade (Figura 27).

Figura 27 - Esquema de prato simples para coluna convencional



Fonte: Autor (2017).

O sistema de equações utilizado para ter a resolução de cada um dos pratos da coluna convencional foi:

Balanco de massa

$$L_i + V_i - L_{i-1} - V_{i+1} - L_{F_i} = 0 \quad (4)$$

Balanco de massa por componente

$$L_i X_i + V_i Y_i - L_{i-1} X_{i-1} - V_{i+1} Y_{i+1} - L_{F_i} X_F = 0 \quad (5)$$

Balanco de energia

$$L_i h_{L_i} + V_i h_{V_i} - L_{i-1} h_{L_{i-1}} - V_{i+1} h_{V_{i+1}} - L_{F_i} h_F = 0 \quad (6)$$

O modelo da coluna de destilação convencional determina o número do prato de alimentação N_F . Ademais, são gerados os diagramas de composição Y vs. X com as etapas resultantes, perfis de temperatura (T_i, X_i); perfis de composição ($L, V, etapas$); ($W \rightarrow etapas$).

4.2 MODELO COLUNA DE FILME DESCENDENTE

O modelo proposto expõe o desenho da coluna, o equilíbrio líquido-vapor do sistema trabalhado, o perfil da temperatura da câmara de vapor, os perfis de temperatura no tubo de destilação, as vazões do líquido, do vapor e a vazão transferida do líquido ao vapor.

O modelo de simulação para a coluna de destilação por filme descendente consistiu de um conjunto de equações para caracterizar o comportamento do sistema, incluindo termos relacionados com as propriedades físicas e termodinâmicas tanto para as substâncias puras

como para as misturas formadas. Estes são descritos inicialmente, seguidos da modelagem da unidade em si. O modelo é constituído por os seguintes módulos: estimativa do Equilíbrio Líquido - Vapor (ELV), cálculo de propriedades, avaliação da película de condensação do vapor de fluido de trabalho na câmara e avaliação do filme de destilação.

4.2.1 ELV para a mistura etanol – água

A destilação é uma separação onde a diferença relativa das volatilidades é importante e, portanto, a estimativa do Equilíbrio Líquido – Vapor (ELV) resulta fundamental para o sistema (SMITH, VAN NESS e ABBOTT, 2005).

Os dados do ELV para a mistura binária não ideal, composta por etanol e a água, foram calculados com pressão moderada ($p = 101.325 \text{ kPa}$) utilizando tanto a Lei de Raoult como o modelo NRTL (Non Random Two Liquid) para as predições dos coeficientes de atividade (BINOUS e AL-HARTHI, 2012). A Lei de Raoult modificada pode ser escrita da seguinte forma:

$$\sum_{i=1}^2 \frac{p_i x_i \gamma_i}{p} = 1 \quad (7)$$

Onde o subscrito i representa o componente puro com (1) para o etanol e (2) para a água. Os outros termos da equação foram: a fração molar (x_i), a pressão de saturação (p_i) e o coeficiente de atividade (γ_i).

A pressão de vapor foi estimada com a correlação:

$$p_i = \frac{\text{Exp}[a_{pi} - (b_{pi}/T[K]) + c_{pi}T[K]^2]}{(T[K])^{d_{pi}}} \quad (8)$$

Onde $T[K]$ é a temperatura absoluta em Kelvin. Os coeficientes para a correlação são indicados na Tabela 3.

Tabela 3 - Coeficientes para a correlação de pressão de vapor para o sistema etanol - água

	a_{pi}	b_{pi}	c_{pi}	d_{pi}
Etanol	86,4860	7931,10	$6,3895 \times 10^{-6}$	10,2498
Água	65,9278	7227,53	$4,0313 \times 10^{-6}$	7,1769

Fonte: Binous e Al-Harthi, 2012.

Os coeficientes de atividade da fase líquida foram estimados com o modelo NRTL, usando o procedimento proposto por Binous, Al Harti e Higgins (2011). A Equação 9 foi utilizada para estimar os coeficientes de atividade na fase líquida.

$$\gamma_i = \text{Exp} \left[x_j^2 \left(\frac{G_{ij}^2 \tau_{ij}}{(x_i + G_{ij} x_j)^2} + \frac{G_{ij} \tau_{ij}}{(x_j + G_{ij} x_i)^2} \right) \right] \quad (9)$$

Os coeficientes G_{ij} foram encontrados por:

$$G_{ij} = \text{Exp}[-\alpha_{ij} \tau_{ij}] \quad (10)$$

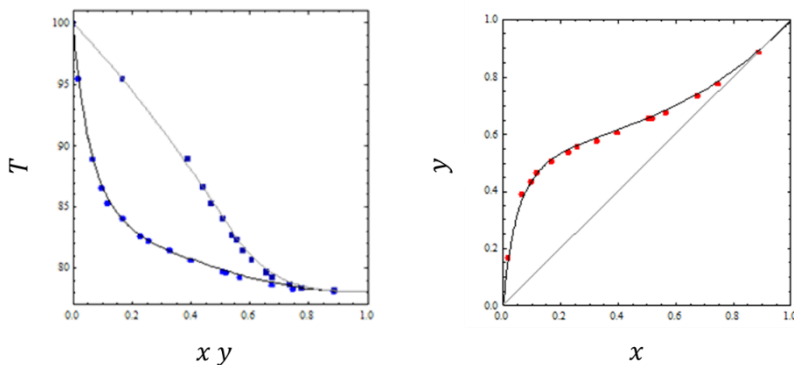
Geralmente, os parâmetros α_{ij} são ajustáveis e são independentes da temperatura e dependem das propriedades moleculares. A quantidade de dados experimentais reportados para a mistura binária etanol - água e um tratamento matemático adequado em trabalhos prévios estabeleceram o valor de $\alpha_{12} = \alpha_{21} = 0,308$, que permitiu ajustar os dados disponíveis mais exatamente que outros parâmetros.

Os coeficientes τ_{ij} foram obtidos pela seguinte equação:

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij}}{R T [K]} \quad (11)$$

Na Figura 28, pode-se observar o diagrama de ELV comparando-se o modelo (linha) com os dados experimentais (marcadores). Observa-se que o ajuste do modelo foi satisfatório.

Figura 28 - ELV etanol - água (1 atm): (a) diagrama Txy e (b) diagrama xy



Fonte: Adaptada de Binous, Al-Harhi e Higgins (2011).

4.2.2 Propriedades para a mistura

A solução do modelo proposto para unidade de filme requereu da estimativa das seguintes propriedades da mistura: volume molar, viscosidade dinâmica, condutividade térmica, entalpias das fases líquido e vapor.

Para estimar o volume molar da mistura foi usado o modelo proposto por Binous e Nacer (2011) apresentado na equação 12, que inclui o volume molar em excesso ($v^E[L]$).

$$v_m = 1000 \sum_{j=1}^2 \frac{x_j M_j}{\rho_j} + v^E \quad (12)$$

As densidades de etanol e água em fase líquida foram avaliadas mediante correlações quadráticas (Equação 13) com $T[^\circ\text{C}]$.

$$\rho_j = a_{\rho_j} - b_{\rho_j} T - c_{\rho_j} T^2 \quad (13)$$

Na Tabela 4 são apresentados os coeficientes empregados para o cálculo da densidade dos componentes puros, ajustados a partir dos dados experimentais.

Tabela 4 - Coeficientes para o cálculo da densidade para o sistema etanol - água

	$a_{\rho j}$	$b_{\rho j}$	$c_{\rho j}$
Etanol	808,22	0,845	0,0018
Água	999,82	0,0382	0,0039

Fonte: Binous e Nacer (2011).

Para calcular o volume molar em excesso foram utilizadas as seguintes equações com T [°C]:

$$v^E = x_1 x_2 (v_{A0} + \sum_{j=1}^4 v_{Aj} (2x_1 - 1)^j) \quad (14)$$

$$v_{Aj} = a_{vj} + b_{vj}T + c_{vj}T^2 \quad (15)$$

Na Tabela 5 estão indicados os coeficientes empregados na estimação do volume molar em excesso.

Tabela 5 - Coeficientes empregados para estimar o volume molar em excesso

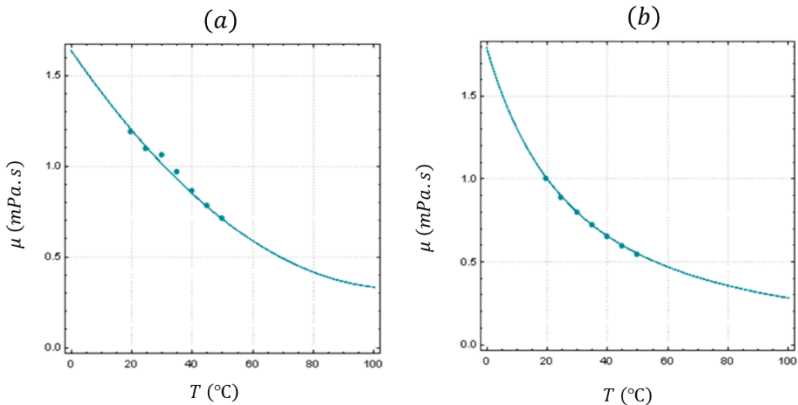
j	a_{vj}	b_{vj}	c_{vj}
0	- 5,8166	0,0859	- 0,0018
1	0,8016	- 0,054	0,0
2	- 10,145	0,2707	- 0,0033
3	- 6,888	0,44	- 0,0053
4	8,1774	- 0,0508	0,0

Fonte: Binous e Nacer (2011).

Para a estimativa da viscosidade dinâmica da mistura em função da composição e temperatura na fase líquida, foi utilizada a equação 16. Na Figura 29 é apresentado o ajuste realizado para a dependência da viscosidade do etanol e da água em fase líquida com a temperatura.

$$\mu_m = \left(\sum_{j=1}^2 \frac{x_j \mu_j^{1/3}}{100} \right)^3 \quad (16)$$

Figura 29 - Perfil da viscosidade dinâmica em relação a temperatura: (a) etanol e (b) água



Fonte: Autor (2017).

Assim, para descrever a dependência da viscosidade do etanol em fase líquida com a temperatura T [°C], foi utilizada a expressão apresentada na equação 17.

$$\mu_1 = 1,6386 - 2,416 \times 10^{-2}T + 1,111 \times 10^{-4}T^2 \quad (17)$$

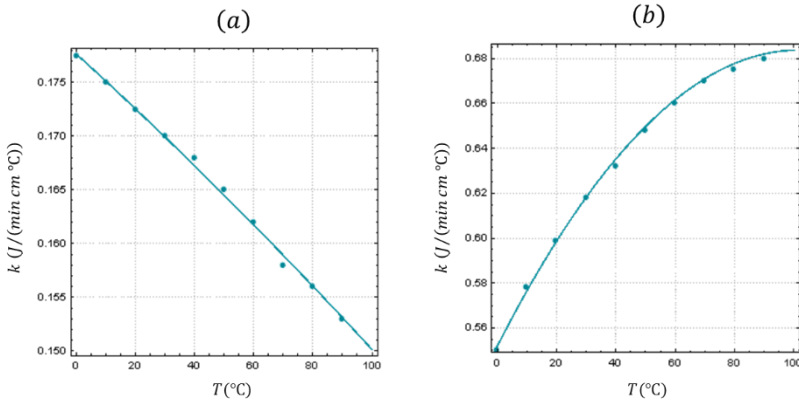
Para o caso da água, a viscosidade em fase líquida em função da temperatura, utilizou-se a seguinte equação:

$$\mu_2 = 1/(0,6919 + 0,0153T)^{1/0,6307} \quad (18)$$

Para avaliar a condutividade térmica da mistura etanol-água em função da composição y a temperatura em fase líquida foi utilizada a equação 19. Um ajuste para determinar a dependência desta variável com a temperatura também foi realizado e é apresentado na Figura 30.

$$k_m = \sum_{j=1}^2 \frac{x_j k_j}{60} \quad (19)$$

Figura 30 - Perfil da condutividade térmica em relação a temperatura: (a) etanol e (b) água



Fonte: Autor (2017).

A condutividade térmica dos componentes puros foi calculada com correlações quadráticas, utilizando os coeficientes indicados na Tabela 6 T (°C) e k (J/(min cm °C)).

$$k_j = a_{kj} + b_{kj}T + c_{kj}T^2 \quad (20)$$

Tabela 6 - Coeficientes empregados para estimar a condutividade térmica

	a_{kj}	b_{kj}	c_{kj}
Etanol	0,1776	-0,00025	$-2,448 \times 10^{-7}$
Água	0,5517	0,0026	$-1,28 \times 10^{-5}$

Fonte: Binous e Higgins (2012).

Para determinar a dependência da entalpia com a temperatura e composição da mistura binária etanol – água, foi utilizado o modelo proposto por Binous e Higgins (2012). O sistema de equações utilizado

para calcular as entalpias específicas, concordando com os requisitos do método, é apresentado a continuação:

$$h_{Lm} = \left(\sum_{j=1}^2 x_j M_j h_{Lj} \right) + h_L^E \quad (21)$$

A entalpia dos componentes puros foi estimada por correlações cúbicas, resultado da integração das expressões quadráticas utilizadas para o cálculo das capacidades térmicas, com os coeficientes indicados na Tabela 7.

$$h_{Lj} = a_{hLj}T + b_{hLj}T^2 + c_{hLj}T^3 \quad (22)$$

Tabela 7 - Coeficientes para estimar as entalpias dos componentes puros em fase líquida

	a_{hLj}	b_{hLj}	c_{hLj}
Etanol	2,26667	$2,96429 \times 10^{-3}$	$1,46825 \times 10^{-5}$
Água	4,19235	$-3,51628 \times 10^{-4}$	$3,2423 \times 10^{-6}$

Fonte: Binous e Higgins (2012).

O excesso de entalpia ($J/(gmol K)$), foi determinado para o sistema etanol – água no intervalo de temperatura de 298,15 K até 383,15 K para o ajuste experimental dos dados com a seguinte expressão (LARKIN, 1975):

$$h_L^E = x_1 x_2 \left(h_{a0} + \sum_{j=1}^3 h_{aj} x_1^{j-0,5} + h_{a4} x_1^{4,5} \right) \quad (23)$$

Os coeficientes h_{aj} [KJ/Kgmol] foram obtidos mediante correlações quadráticas da temperatura absoluta T [K] com os coeficientes indicados no Tabela 8.

$$h_{aj} = a_{hj} + b_{hj}T[K] + c_{hj}T[K]^2 \quad (24)$$

Tabela 8 - Coeficientes para estimar o excesso de entalpia

j	a_{hj}	b_{hj}	c_{hj}
0	-363868	1838,29	-2,32763
1	925982	-4835,86	6,37228
2	-1404894	7516,61	-10,1128
3	1091318	-5894,98	7,98868
4	-279986	1505,57	-2,03127

Fonte: Larkin (1975).

As entalpias da mistura etanol – água do vapor saturado foram determinadas mediante a equação 25.

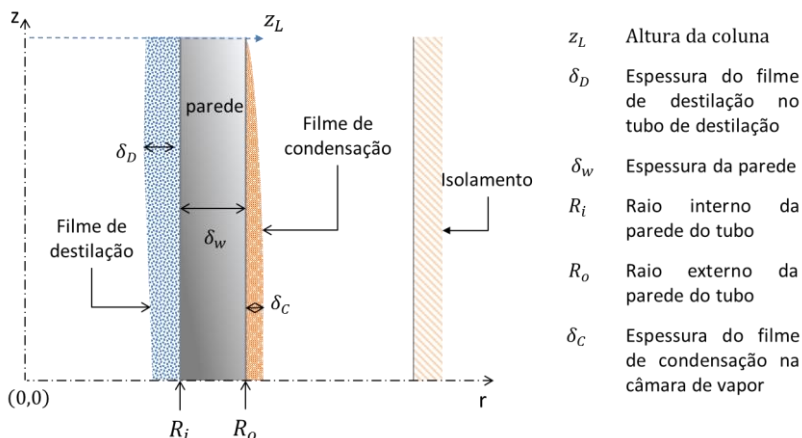
$$h_{vm} = \sum_{j=1}^2 y_j (\lambda_j + C_{pVj}T) \quad (25)$$

As entalpias e capacidades dos componentes puros foram considerados constantes, para o etanol $C_{pV1}[KJ/Kgmol\ ^\circ C] = 73,98$; $\lambda_1[KJ/Kgmol\ ^\circ C] = 44106,51$ para a água $C_{pV2}[KJ/Kgmol\ ^\circ C] = 38,29$; $\lambda_2[KJ/Kgmol\ ^\circ C] = 44733,14$.

4.2.3 Unidade

Em uma coluna de destilação de película descendente, a condensação do fluido de trabalho na câmara de vapor e a destilação ocorrem simultaneamente sobre a superfície livre da película em ambos lados do tubo circular vertical (parede), conforme ilustrado na Figura 31. O sistema de coordenadas cilíndricas resulta conveniente devido à natureza geométrica do sistema. Como existe simetria angular, o fenômeno pôde ser descrito satisfatoriamente em forma bidimensional considerando o raio do tubo de destilação e a altura da câmara de separação.

Figura 31 - Diagrama esquemático de variáveis da modelagem da unidade de filme descendente



Fonte: Autor (2017).

Na destilação, o fluido de mistura escoar na parte interior da parede como um filme delgado ao longo do comprimento da unidade. Na câmara de vapor, o vapor da água estagnado torna-se a película de condensação, que flui no comprimento da parede exterior da mesma. Este filme de condensação proporciona o calor necessário para induzir a destilação sobre a superfície livre do filme interior do tubo.

4.2.3.1 Avaliação do filme de condensação

A condensação na câmara de vapor é produzida quando o vapor d'água (fluido de trabalho utilizado no termosifão) tem contato com uma superfície sólida (parede) na temperatura (T_{wo}) abaixo da temperatura de saturação do vapor (T_g). A descrição analítica da película de condensação sobre um tubo vertical resultou similar à descrição da placa vertical desenvolvida por Nusselt em 1916 (CENGEL, 2006).

As hipóteses simplificadoras foram (NARVÁEZ-ROMO et al., 2017):

1. A temperatura de vapor T_g e o perfil de temperatura superficial externa T_{wo} foram mantidos constantes considerando que a temperatura através do filme líquido exibe variação linear.

2. A película líquida apresenta transferência de calor por condução pura (sem correntes de convecção na película líquida).
3. A velocidade do vapor é baixa (ou zero) de modo que não exerce resistência nenhuma ao condensado (não tem esforço viscoso na interface líquido – vapor).
4. O fluxo do condensado é laminar.
5. A aceleração da camada de condensado é depressível.
6. Não existe transferência de massa de líquido ao vapor, pois a influência do vapor por tensão de corte do vapor no líquido é desprezível (GONG et al., 2015).

O perfil de temperatura da superfície externa ao tubo de destilação (câmara de vapor) foi determinado ajustando dados experimentais usando as seguintes equações:

$$T_{wo}(z) = T_{woL} + (T_{wo0} - T_{woL})\theta(z) \quad (26)$$

Onde $T_{wo0} [^{\circ}\text{C}]$ e $T_{woL} [^{\circ}\text{C}]$ são as temperaturas dos pontos inferior e superior do tubo de condensação da câmara de vapor (exterior).

$\theta(z)$ foi proposto como uma função adimensional para ajustar o perfil de temperatura, independentemente das condições de contorno.

$$\theta(z) = \text{Exp} \left[A_{\theta} \frac{z}{z_L} \right] \left(1 - \frac{z}{z_L} \right) \left(1 + B_{\theta} \frac{z}{z_L} \right) \quad (27)$$

Onde A_{θ} y B_{θ} foram calculadas com as equações obtidas desde dados experimentais.

Na transferência de calor, os parâmetros das propriedades da película são importantes. As propriedades da película de condensação foram estimadas utilizando as correlações indicadas anteriormente para a água. Na notação foi substituído o subscrito (2) por (C). Para as propriedades do vapor, o subscrito usado foi (g). Sobre a superfície externa do tubo de destilação se forma a película de condensação, que desce por a influência da gravidade. A espessura desta película, $\delta_C [cm]$, aumenta na direção do fluxo e o vapor que condensa sobre esta película. A espessura em qualquer lugar, $z [cm]$, foi determinado por:

$$\delta_c = \left[\frac{4k_c \mu_c (T_g - T_{wo})(z_L - z)}{g \rho_c (\rho_c - \rho_g) h_{fg}} \right]^{1/4} \quad (28)$$

O calor latente de vaporização $\lambda_g [KJ/Kg]$ se pôde obter mediante uma relação quadrática, conforme apresentado na equação 29.

$$\lambda_g = 2401 - 0,6458T_g - 0,0084T_g^2 \quad (29)$$

Durante o processo de condensação, a película é resfriada até uma temperatura abaixo da temperatura de saturação, liberando mais calor no processo. Portanto, a transferência do calor real é maior. Rohsenow demonstrou em 1956 (CENGEL, 2006) que o resfriamento do líquido abaixo da temperatura de saturação pode ser explicado substituindo λ_g por o calor latente modificado de vaporização $h_{fg} [KJ/Kg mol]$, definido como:

$$h_{fg} = \lambda_g + \left(9,985 C_{p_c} - 0,042 \frac{k_c}{\mu_c} \right) (T_g - T_{wo}) \quad (30)$$

Onde a capacidade calorífica da película pôde-se estimar como uma função quadrática da temperatura externa do tubo:

$$C_{p_c} = 4,19235 - 7,03256 \times 10^{-4} T_{wo} + 9,72689 \times 10^{-6} T_{wo}^2 \quad (31)$$

A densidade do vapor $[Kg/L]$ foi determinada com a seguinte correlação empírica:

$$\rho_g = M_2 \text{Exp}[A] / (8314,462 T_g [K]^{8,177}) \quad (32)$$

$$A = 65,927 - \frac{7227,53}{T_g [K]} + 4,033 \times 10^{-6} T_g [K]^2 \quad (33)$$

A contribuição energética do fluido por condensação foi obtida com o coeficiente de película e o gradiente de temperatura entre o vapor e a superfície externa do tubo:

$$\dot{q}_{fg} = \frac{k_C}{\delta_C} (T_g - T_{wo}) \quad (34)$$

O calor latente de vaporização $h_{fg} [KJ/Kg\text{mol}]$ é o calor liberado por unidade de massa de vapor que condensa, por tanto a quantidade diferencial de massa de condensado pôde se estimar por:

$$d\dot{m}_g = \frac{q_{fg}}{h_{fg}} \quad (35)$$

A película líquida entre a superfície sólida e o vapor oferece uma resistência à transferência de calor.

$$\dot{q}_{og} = \frac{k_C}{\delta_C} (T_g - T_{wo}) \text{Log} \left[1 + \frac{\delta_C}{R_o} \right] \quad (36)$$

O tubo oferece resistência à transferência de calor, relacionada com a espessura $\delta_w = 0,3 \text{ cm}$, com a condutividade térmica $k_w = 0,163 \text{ J/}^\circ\text{C} \cdot \text{s}$ e com o gradiente de temperatura na parede $(T_{wo} - T_{wi}) [^\circ\text{C}]$.

$$\dot{q}_w = \frac{k_w}{\delta_w} (T_{wo} - T_{wi}) \text{Log} \left[1 + \frac{\delta_w}{R_i} \right] \quad (37)$$

O perfil de temperatura na parede interior é semelhante ao perfil da parede exterior, incluindo também a função $\theta(z)$.

$$T_{wi}(z) = T_{wiL} + (T_B - T_{wiL})\theta(z) \quad (38)$$

Onde $T_{wiL} [^\circ\text{C}]$ é a temperatura média entre a temperatura da corrente de alimentação $T_F [^\circ\text{C}]$ e a temperatura exterior do tubo na parte superior da coluna $T_{woL} [^\circ\text{C}]$ e $T_B [^\circ\text{C}]$ é o ponto de bolha para a corrente de líquido no inferior da coluna.

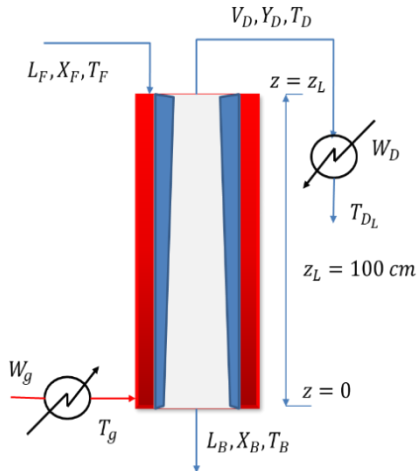
O calor liberado durante a condensação, deve ter transferido através de duas resistências antes de poder alcançar a superfície sólida interior e ser transferido à película de destilação.

$$\dot{q}_{Ti} = \dot{q}_{fg} - \dot{q}_{og} - \dot{q}_w \quad (39)$$

4.2.3.2 Avaliação da película de destilação

A destilação da película descendente é realizada propriamente no tubo de destilação, cujo esquema é apresentado na Figura 32.

Figura 32 - Representação do tubo de destilação



Fonte: Autor (2017).

O balanço mássico global permite obter tanto fluxo molar como a composição da corrente de base, conforme descrito nas equações 40 e 41 respectivamente.

$$L_B = L_F - V_D \quad (40)$$

$$x_B = \frac{L_F x_F - V_D y_D}{L_B} \quad (41)$$

Com o balanço energético foi estabelecida a energia que é acumulada no sistema, representada no aumento de entalpia nas correntes de saída.

$$W_T = V_D h_D + L_B x_B - L_F x_F \quad (42)$$

No tubo de destilação, a mistura binária flui como uma película delgada no comprimento da parede interior. O sistema de distribuição produz uma película com espessura uniforme na parte superior do tubo de destilado δ_{DL} (TELEKEN et al., 2010). Neste trabalho foi empregado $\delta_{DL} = 0,07 \text{ cm}$. A área de fluxo na parte superior da coluna foi estimada por:

$$A_{DL}[cm^2] = \pi \delta_{DL}(4R_i - \delta_{DL}) \quad (43)$$

A mistura desce através da película a uma velocidade constante, o que permite obter uma relação para a variação da área de fluxo com a coluna toda:

$$A_D = \frac{L}{L_F} \frac{v_m}{v_{mF}} A_{DL} \quad (44)$$

A partir da área de fluxo foi possível quantificar a espessura da película:

$$\delta_D = 2R_i - \sqrt{4R_i^2 - \frac{A_D}{\pi}} \quad (45)$$

No tubo de destilação, duas etapas puderam ser modeladas: (1) aquecimento até alcançar a temperatura de bolha da alimentação e (2) destilação em si.

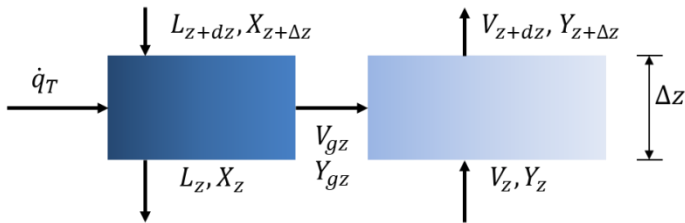
A destilação ocorre a partir da energia fornecida pela câmara de vapor. A solução do modelo foi realizada em forma ascendente com segmentos diferenciais de longitude Δz , com as seguintes considerações:

1. No fundo da coluna havia igualdade nas temperaturas da parede interior do tubo, na fase líquida e na fase de vapor. Esta temperatura corresponde ao ponto de bolha para a corrente de líquido no inferior da coluna T_B .
2. A película de destilação não oferece resistência condutiva à transferência de calor.
3. Na seção de destilação, a interface alcança o equilíbrio e todo o calor subministrado \dot{q}_{T_i} foi utilizado para produzir vapor.

4. Na seção de aquecimento todos os segmentos têm um comportamento equivalente, produzindo uma variação de fluxo molar, temperatura e composição linear tanto para o líquido, como para o vapor.
5. Os dados do ELV gerados no primeiro módulo foram armazenados em funções de interpolação que puderam-se utilizar quando fora requerido (KOUHIKAMALI; ABADI; HASSANI, 2014).

Na Figura 33 é apresentado o esquema de transferência para os elementos diferenciais Δz da seção de destilação.

Figura 33 - Esquema de transferência na seção de destilação



Fonte: Autor (2017).

Em cada segmento o vapor gerado é a relação entre o calor subministrado e o calor latente da vaporização $\lambda [KJ/Kg]$ às condições de equilíbrio da interface:

$$\Delta V_g(z) = \frac{\dot{q}_{Ti}(z) - \dot{q}_{Ti}(z + \Delta z)}{2 \lambda_V(z)} \Delta z \quad (46)$$

Os balanços de massa no ponto z são representados por ELV, por:

$$V(z + \Delta z) = V(z) + \Delta V_g(z) \quad (47)$$

$$L(z + \Delta z) = L(z) + \Delta V_g(z) \quad (48)$$

Onde L e V são os fluxos molares do líquido e o vapor $[Kg/Kgmol]$, respectivamente.

Para o balanço de massa do componente, é necessário conhecer a fração de etanol no líquido, no vapor e no vapor gerado y_g , dando como resultado a massa total por composição para o líquido e a fase do vapor.

$$x(z + \Delta z) = \frac{L(z)x(z) + \Delta V_g(z)y_g(z)}{L(z + \Delta z)} \quad (49)$$

$$y(z + \Delta z) = \frac{V(z)y(z) + \Delta V_g(z)y_g(z)}{V(z + \Delta z)} \quad (50)$$

A temperatura da interface foi obtida a partir dos dados do ELV. Para o vapor foram consideradas as capacidades caloríficas constantes, com o que a temperatura pôde ser obtida com a seguinte relação:

$$T_V(z + \Delta z) = \frac{V(z)T_V(z) + \Delta V_g(z)T_L(z)}{V(z + \Delta z)} \quad (51)$$

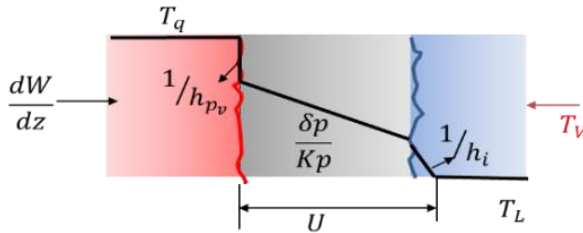
Ao chegar à temperatura de destilação da alimentação, foram realizados os ajustes lineares de temperaturas, fluxos e composições na seção de aquecimento.

Com as condições de fronteira obtidas da solução do modelo e empregando elementos diferenciais $rdrdz$ foi possível gerar os perfis de temperatura para as películas (filme e condensado) e a parede do tubo ao longo do comprimento da unidade, os quais são apresentados no Capítulo de Resultados.

4.3 AVALIAÇÃO DA ENERGIA NA COLUNA

Na transferência de calor, é considerado o material do qual escoando no tubo interno, onde ocorre a destilação. É necessário o cálculo do coeficiente global de transferência de calor U , que inclui o filme presente na câmara de vapor, a resistência à transferência de calor do material do tubo e a película do filme líquido no tubo de destilado. Assim, a energia foi avaliada tomando em conta todas as resistências apresentadas no sistema, desde a câmara de vapor até a interface líquido vapor onde a destilação é levada a cabo (Figura 34).

Figura 34 - Ilustração das resistências que participam na transferência de calor da câmara de vapor para o tubo de destilação



Fonte: Autor (2017).

O valor da resistência oferecida pela película formada pelas gotas condensadas do vapor na câmara é depreciable pois a camada de condensado é bastante fina. Na Figura 34, a película mencionada, se forma entre a câmara de vapor representada pela cor vermelho.

$$U = 1 / \left(\frac{1}{h_{pv}} + \frac{\delta p}{Kp} + \frac{1}{h_l} \right) \quad (52)$$

$$Q_{T_c} = UA_{T_c}(T_q - T_L) \quad (53)$$

Na fase experimental foram realizados experimentos com três unidades em série, os quais foram simulados com a modelagem proposta e aqui descrita. Por tanto, utilizou-se o aplicativo desenvolvido em Wolfram Mathematica®. Com os resultados foi determinado qual dos experimentos realizados tiveram uma eficiência superior ao 80%. Resultados inferiores deixaram a conclusão que a coluna não cumpre com a sua função, mas sim que se comporta como um evaporador de filme descendente fazendo arraste da mistura que é alimentada à coluna. Neste caso, observou-se que os resultados obtidos ficaram longe da curva de equilíbrio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente Capítulo são apresentados os conjuntos de dados gerados na fase experimental. Também é mostrada a validação do modelo com posteriormente os resultados obtidos a partir da simulação. Por fim, apresenta-se a avaliação energética da proposta.

5.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

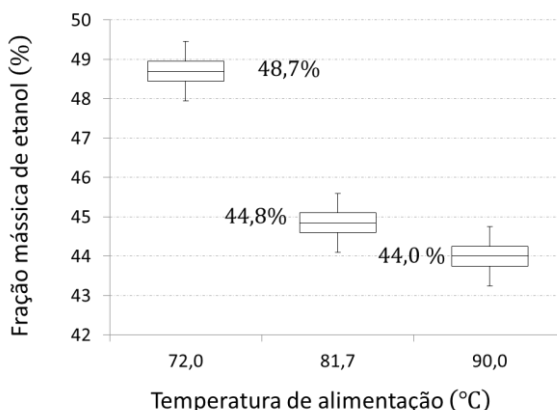
Na Tabela 9 estão expostos os resultados de volume de destilado da primeira unidade da série quando a temperatura de alimentação foi variada. A fração mássica de etanol no alimento da primeira coluna foi 10%. Na Figura 35 são apresentados os resultados referentes a fração mássica de etanol na corrente de destilado.

Tabela 9 - Volume de destilado obtido na primeira unidade da série de colunas de destilação quando diferentes temperaturas de alimentação foram testadas.

T_{F1} (°C)	81,7	V_{dest1}	2,97 mL
T_{F2} (°C)	90,0	V_{dest2}	3,68 mL
T_{F3} (°C)	72,0	V_{dest3}	2,50 mL

Fonte: Autor (2017).

Figura 35 - Fração mássica de etanol obtida no destilado em relação à temperatura de alimentação para a primeira unidade de destilação da série



Fonte: Autor (2017).

Pode observar que em temperaturas de alimentação mais baixas, o valor da fração mássica de etanol obtido foi maior (48,7%). No entanto, dentro da faixa estudada, as diferenças não foram relevantes, pois incrementos de quase 10 °C na temperatura de alimentação diminuíram a fração mássica de etanol em apenas 4%. De forma a aliar a quantidade de destilado produzida e fração de etanol nesta corrente, definiu-se a alimentação da segunda unidade de destilação seria realizada com fração mássica de 45,6 % do álcool.

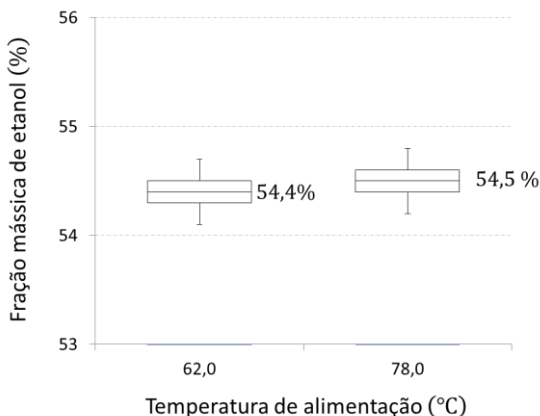
Uma vez que valores mais baixos de temperatura de alimentação demonstraram o enriquecimento de etanol na corrente de destilado, avaliaram-se dois valores de temperatura na entrada da segunda unidade da série: 68 e 78 °C. Na Tabela 10 estão expostos os resultados para o volume de destilado e na Figura 36, os valores de fração mássica de etanol nesta corrente.

Tabela 10 - Volume de destilado obtido na segunda unidade da série de colunas de destilação quando diferentes temperaturas de alimentação foram testadas.

T_{F1} (°C)	78	V_{dest1}	3,19 mL
T_{F2} (°C)	68	V_{dest2}	3,02 mL

Fonte: Autor (2017).

Figura 36 - Fração mássica de etanol obtida no destilado em relação à temperatura de alimentação para a segunda unidade de destilação da série



Fonte: Autor (2017).

Não foram observadas diferenças nos resultados de composição do destilado quando a temperatura de alimentação foi variada. No entanto, verifica-se o enriquecimento da corrente de etanol da primeira para segunda unidade, demonstrando que a proposta em série permite o incremento da fração mássica de etanol no destilado.

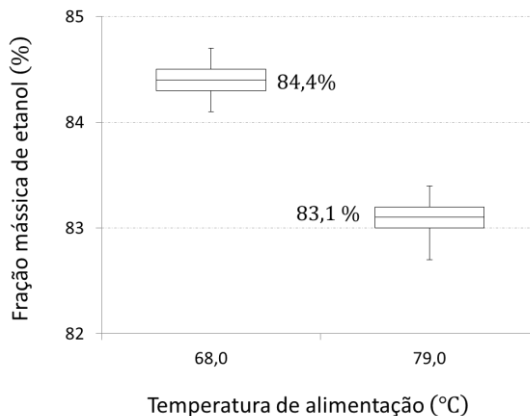
Para a terceira unidade da série, na Tabela 11 são apresentados os resultados de volume de destilado e na Figura 37, os de fração mássica de etanol. A fração mássica de etanol na alimentação da terceira coluna foi 54,4%.

Tabela 11 - Volume de destilado obtido na terceira unidade da série de colunas de destilação quando diferentes temperaturas de alimentação foram testadas.

T_{F1}	83,11	V_{dest1}	2,47 mL
T_{F2}	84,38	m_{dest2}	1,21 mL

Fonte: Autor (2017).

Figura 37 - Perfil da fração mássica de etanol obtido no destilado em relação à temperatura de alimentação para a terceira unidade de destilação da série.



Fonte: Autor (2017).

Nesta coluna, a fração mássica de etanol no destilado foi incrementada até 84,4%. Como já observado dos testes experimentais realizados nas unidades anteriores, o aumento da temperatura de alimentação tem uma relação direta com a quantidade volumétrica de destilado produzida e inversa com a fração mássica do componente mais

volátil no destilado. Neste sentido, ao obter-se 84,4% em massa de etanol considerou-se adequado não seguir com a separação utilizando uma quarta coluna pois na proximidade ao ponto azeotrópico a força impulsora para a separação é baixa e o consumo energético apresenta incremento.

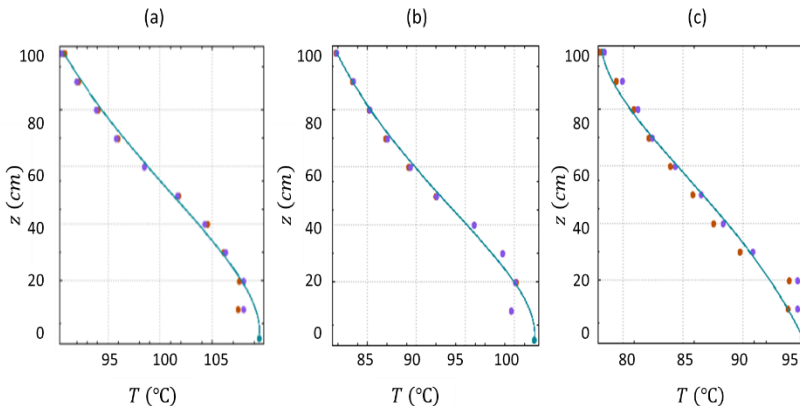
5.2 VALIDAÇÃO DO MODELO

Conforme já citado, um modelo foi desenvolvido utilizando o programa Wolfram Mathematica®. O processo de verificação do modelo demonstrou uma adequada implementação do algoritmo de cálculo. A etapa final da modelagem foi a validação do modelo com os resultados experimentais obtidos.

5.2.1 Ajuste perfil de temperatura na câmara de vapor

Primeiramente, foram realizadas as funções de ajuste do perfil de temperatura na câmara de vapor a partir dos dados experimentais obtidos. Na Figura 38 é possível apreciar o resultado do ajuste não linear obtido comparando-se com as temperaturas registradas experimentalmente pelos sensores de temperatura ao longo da câmara de vapor (os marcadores correspondem aos dados experimentais e a linha é a função de ajuste). O perfil de temperatura na câmara de vapor está associado com as equações 26 e 27 em conjunto com as Equações 54 a 57 descritas a seguir.

Figura 38 - Ajuste do perfil de temperatura na câmara de vapor: (a) coluna 1, (b) coluna 2, (c) coluna 3



Fonte: Autor (2017).

A aproximação do ajuste obtido mostrou-se adequada aos registros experimentais de temperatura na câmara de vapor, com exceção dos valores inferiores nas três unidades. Atribui-se estes desvios obtidos ao erro de leitura dos termopares correspondentes à parte inferior da coluna.

Na Tabela 12 são apresentados os valores experimentais das temperaturas dos pontos inferior e superior do tubo de condensação da câmara de vapor, T_{wo0} e T_{woL} , a temperatura do vapor T_g e a temperatura da corrente de alimentação T_F nas três colunas de destilação. Com os dados experimentais da Tabela 12 foram geradas as Equações 54 e 55, que podem ser empregadas para a simulação de outras condições de operação.

Tabela 12 - Temperaturas exteriores dos pontos inferior e superior do tubo de condensação

Coluna	T_{wo} (°C)	T_{wL} (°C)	T_g (°C)	T_F (°C)
1	109,5	90,75	110	81,7
2	102,0	81,85	105	79,0
3	95,0	78,30	100	78,0

Fonte: Autor (2017).

$$T_{wo0} = T_g - (5,09 \times 10^{-3} - 4,589 \times 10^{-5} T_g) T_g^2 \quad (54)$$

$$T_{woL} = T_F + (-2,748 \times 10^{-2} + 3,529 \times 10^{-4} T_F) T_F^2 \quad (55)$$

Os parâmetros de ajuste da Equação 27 (A_θ e B_θ) junto com o coeficiente de correlação r^2 e com a ferramenta de ajuste não lineal do programa Wolfram Mathematica®, e os parâmetros são apresentados na Tabela 13 para as três colunas de destilação.

Tabela 13 - Coeficientes de correlação para o ajuste do perfil na coluna

Coluna	T_g	A_θ	B_θ	r^2
1	110	-1,42668	2,56105	0,9962
2	105	-1,66597	2,83394	0,9943
3	100	1,25595	-0,928815	0,9920

Fonte: Autor (2017).

Com os parâmetros de ajuste A_θ e B_θ das três colunas, foram geradas as equações 56 e 57, que podem ser empregadas para qualquer condição de operação simulada.

$$A_\theta = 723,5484 - 13,5453T_g + 6,3224 \times 10^{-2}T_g^2 \quad (56)$$

$$B_\theta = -923,6694 + 17,2987T_g - 8,0713 \times 10^{-2}T_g^2 \quad (57)$$

Assim, a partir de T_g e T_F , empregando-se as equações 54 a 57 em conjunto com as 26 e 27, obtém-se a temperatura da câmara de vapor em qualquer ponto ao longo do seu comprimento (apresentados anteriormente na Figura 38). Ou seja, com o modelo é possível gerar gráficos de contorno de temperatura na câmara de vapor, somente sendo requeridos as condições de alimentação e aquecimento.

5.2.2 Validação das condições de operação na coluna

O modelo foi validado e os resultados das simulações foram confrontados com os dados experimentalmente obtidos. Na Tabela 14 apresenta-se as condições experimentais de alimentação e aquecimento para as três colunas avaliadas, assim como os valores do destilado obtido. A vazão de alimentação foi a mesma em todas as unidades.

Tabela 14 - Condições de alimentação e aquecimento empregadas nas unidades avaliadas

Variáveis	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3
F (L/h)	28,00	28,00	28,00
X_F (%)	10,0	45,6	54,4
T_F (°C)	81,7	79,0	78,0
T_g (°C)	110,0	105,0	100,0
D (L/h)	3,00	3,00	2,55
Y_D (%)	45,6	54,4	82,7
T_D (°C)	93,1	91,2	80,0

Fonte: Autor (2017).

Os dados apresentados na Tabela 12 são as entradas que o modelo requer para simular as condições de operação das colunas. A comparação

entre os resultados experimentais e simulados pode ser visualizada na Tabela 15 para a primeira coluna, na Tabela 16 para a segunda, e na Tabela 17 para a terceira coluna da série.

Tabela 15 - Comparação entre os resultados obtidos na simulação e nos experimentos para a primeira unidade da série

Variável	Experimental	Simulado	Erro (%)
T_B (°C)	94,46	94,44	0,02
B (L/h)	25,52	25,45	0,27
X_B (%)	6,00	6,03	0,50
Y_D (%)	45,60	45,24	0,79

Fonte: Autor (2017).

Tabela 16 - Comparação entre os resultados obtidos na simulação e nos experimentos para a segunda unidade da série

Variável	Experimental	Simulado	Erro (%)
T_B (°C)	82,40	82,51	0,13
B (L/h)	25,52	25,00	2,04
X_B (%)	41,70	44,50	6,31
Y_D (%)	54,40	55,00	1,10

Fonte: Autor (2017).

Tabela 17 - Comparação entre os resultados obtidos na simulação e nos experimentos para a terceira unidade da série

Variável	Experimental	Simulado	Erro (%)
T_B (°C)	78,17	79,89	2,20
B (L/h)	25,50	25,46	0,16
X_B (%)	72,00	72,06	0,08
Y_D (%)	81,57	82,70	1,39

Fonte: Autor (2017).

Com exceção da composição da base na segunda unidade da série, os erros obtidos nas três colunas (Tabelas 15, 16 e 17) permitem inferir que o modelo desenvolvido representa apropriadamente o

comportamento experimental das colunas de destilação de filme descendente.

5.3 ANÁLISE ENERGÉTICA DA CONFIGURAÇÃO EM SÉRIE

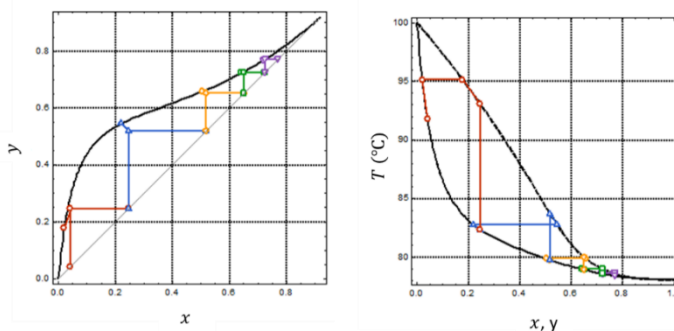
A avaliação energética da configuração em série de colunas de destilação por filme descendente, foi realizada considerando o esquema da Figura 25, onde o destilado de cada coluna é a alimentação da seguinte unidade. O primeiro passo foi determinar o número de unidades necessárias fazendo uso do diagrama de equilíbrio líquido vapor e do modelo validado. A configuração proposta foi então comparada com a coluna de destilação convencional, sendo necessário considerar a simulação desta coluna.

5.3.1 Estimativa do número de unidades de destilação de filme descendente

Para determinar o número de colunas em série foi realizada a simulação a partir do modelo proposto. O ajuste inicial foi realizado com os dados da primeira unidade experimental, onde a fração mássica de etanol na alimentação foi de 10%. Na Figura 39 visualiza-se o resultado da simulação da destilação em série da mistura etanol - água, entre a composição da alimentação até uma composição perto da azeotrópica. Observa-se que o modelo indica que seriam necessárias 5 unidades em série para obter a separação com etanol no destilado em fração mássica próxima do azeótropo. Na Tabela 18 são apresentadas as composições de etanol obtidas na simulação, junto com a eficiência de separação (η), empregando a Equação 58.

$$\eta = 100 \left(\frac{Y_D - X_F}{Y_D} \right) \quad (58)$$

Figura 39 -Número de unidades em série necessárias para executar a separação etanol-água de acordo com o modelo proposto.



Fonte: Autor (2017).

Tabela 18 - Composições obtidas das unidades em série

Unidades	X_F (%)	Y_D (%)	X_B (%)	η (%)
1	10,0	45,6	5,1	78
2	45,6	73,4	42,1	38
3	73,4	82,7	72,2	11
4	82,7	87,1	82,2	5
5	87,1	89,6	86,8	3

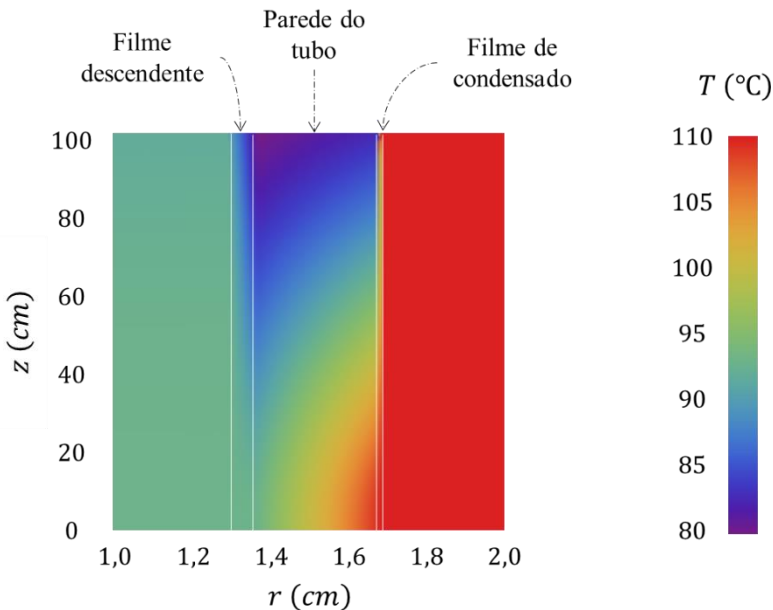
Fonte: Autor (2017).

Os resultados obtidos mostram que a eficiência de separação a partir da quarta unidade é baixa, indicando que a partir da terceira coluna não há um ganho relevante em empregar mais uma unidade de destilação de filme descendente para incrementar a fração mássica de etanol. Desta forma, a análise energética da configuração em série de unidades de filme descendente para separação de etanol e água foi realizada com apenas três colunas, de forma a poder comparar com os resultados experimentais.

5.3.2 Simulação da configuração com três unidades de destilação em série

Na Figura 40 é apresentado o gráfico de contorno de temperatura na primeira coluna. De esquerda à direita se tem o perfil de temperatura desenvolvido no tubo de destilação, o perfil de temperatura presente na parede do tubo de destilação, e o perfil de temperatura na câmara de vapor. O gráfico representa o comprimento total da coluna, e a faixa nas proximidades à parede do tubo de destilação.

Figura 40 - Gráficos de contorno de temperatura simuladas na primeira coluna de destilação



Fonte: Autor (2017).

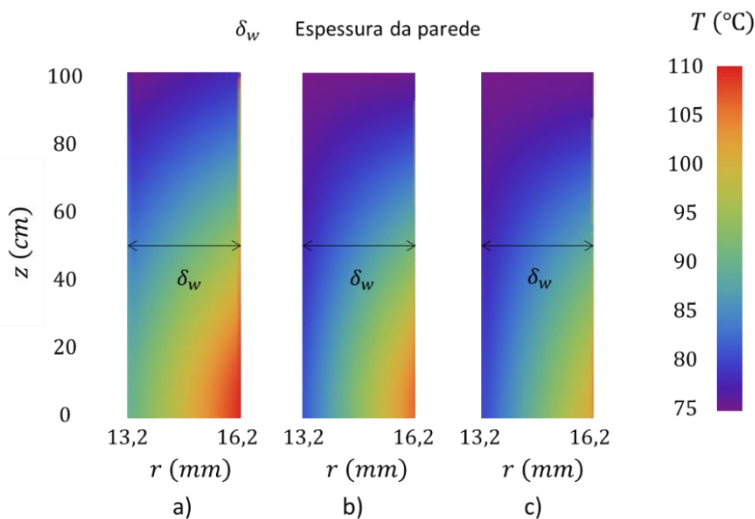
Observa-se que o perfil de temperatura da parede ilustra a influência deste com o desenvolvimento do aquecimento em perfil da câmara de vapor. Este inicia a partir da seção mais fria (representada em violeta e azul) associada à temperatura de alimentação ($81,7^{\circ}\text{C}$) até a mais quente da parede (em vermelho) que corresponde à temperatura do vapor

do fluido de trabalho na câmara (110°C), que fornece o aquecimento para o tubo de destilação.

No perfil do tubo de destilação (esquerda), é visível a superfície do filme (interface) em contato com o vapor do qual fez parte o destilado com comportamento quase isotérmico (representado em verde). O vapor de aquecimento também apresenta uma condensação isotérmica. Na figura se aprecia que a espessura do filme de condensado do fluido de trabalho na câmara de vapor é muito inferior à espessura do filme descendente da mistura no tubo de destilação.

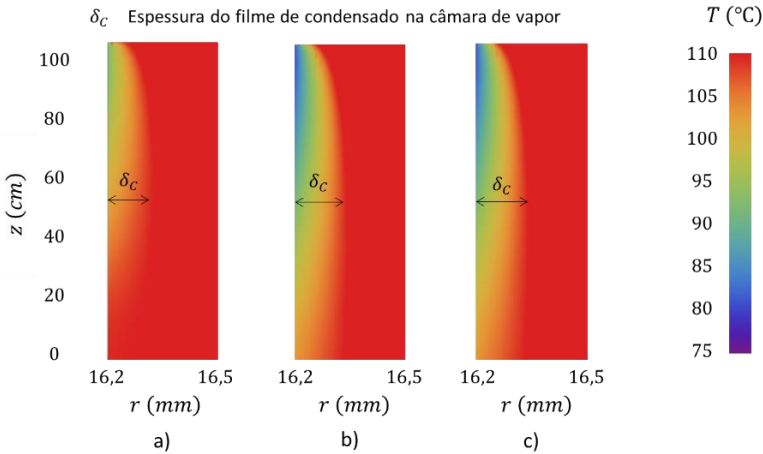
Na Figura 41 são apresentados os gráficos de contorno de temperatura na espessura da parede do tubo de destilação, para as três colunas simuladas. Os perfis de contorno obtidos na simulação na câmara de vapor das três unidades são apresentados na Figura 42.

Figura 41 - Gráficos de contorno de temperatura na espessura da parede do tubo de destilação: a) primeira coluna, b) segunda coluna, c) terceira coluna



Fonte: Autor (2017).

Figura 42 - Gráficos de contorno de temperatura na câmara de vapor: a) primeira coluna, b) segunda coluna, c) terceira coluna



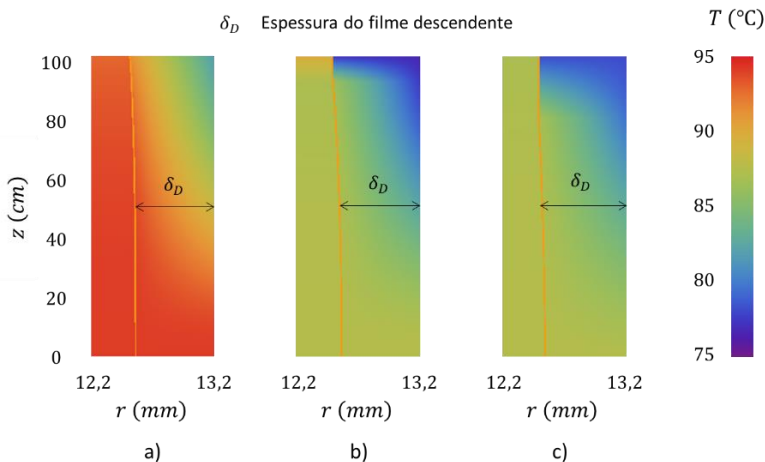
Fonte: Autor (2017).

Observa-se que o perfil de temperatura na parede do tubo de destilação para as três colunas tem o comportamento anteriormente proposto sendo que a diferença está associada com a temperatura da alimentação e a temperatura do vapor do aquecimento empregados em cada coluna.

Na Figura 42 a fronteira esquerda de cada gráfico é a parede exterior do tubo de destilado; a menor temperatura (representada em azul) corresponde à seção superior da coluna. No entanto, a maior parte da câmara está à temperatura do vapor de aquecimento (em vermelho). Observa-se que a espessura do filme de condensado na câmara de vapor é similar nas três colunas, mas as temperaturas do filme são menores na segunda e terceira coluna, as quais empregam vapor de aquecimento a menor temperatura.

Na Figura 43 são apresentados os perfis de contorno de temperatura no tubo de destilação obtidos na simulação das colunas.

Figura 43 - Gráficos de contorno de temperatura no tubo de destilado: a) primeira coluna, b) segunda coluna, c) terceira coluna



Fonte: Autor (2017).

Na Figura 43 observa-se o comportamento do filme descendente de mistura a ser separada nas três colunas. A região mais fria (em azul) se incrementa na segunda e na terceira coluna, porque cada vez é requerido um maior comprimento do tubo de destilação para levar a cabo o aquecimento do filme. O vapor do destilado apresenta comportamento quase isotérmico, com menor temperatura na segunda e terceira coluna (em verde).

5.3.3 Determinação de energia nas colunas em série

Para cada coluna foi estimada a quantidade de calor fornecida pela condensação de vapor e, a quantidade de calor retirada no condensador associado à unidade, considerando as mesmas vazões de alimentação ($28L/h$) e destilado produzido ($3L/h$) em cada coluna da série. Na Tabela 19 são apresentados os resultados das correspondentes potências e o aproveitamento energético (η_T) obtida com a seguinte equação.

$$\eta_T = 100 \left(\frac{W_B - W_D}{W_B} \right) \quad (59)$$

Tabela 19 - Avaliação energética das unidades

Coluna	W_B (W)	W_D (W)	η_T (%)
1	988,2	898,0	9,1
2	1257,8	935,2	25,7
3	1510,7	853,4	43,5
Total	3756,7	2686,6	28,4

Fonte: Autor (2017).

Observa-se que, se apresenta um incremento na quantidade de calor requerida para atingir a destilação, associado com a incremento do aproveitamento energético da unidade, apresentando a terceira coluna o maior aproveitamento energético da configuração. Finalmente é possível dizer que a configuração de três Colunas de Destilação de Filme Descendente (CDFD) em série aproveita o 28,4 % da energia fornecida para realizar a destilação.

Vale ressaltar que experimentalmente, para realizar a montagem da configuração de CDFD em série, é indispensável ter um tanque pulmão entre as unidades, pois as quantidades de destilado obtidas em cada uma são menores que a vazão de alimentação na seguinte coluna da série. Outra opção que aplicável com este tipo de proposta é que a corrente na base da segunda e terceira colunas poderiam ser novamente destiladas, para obter maior quantidade de destilado.

A energia fornecida pela condensação de vapor em cada coluna, é empregada para: aquecer a fase líquida, levar a destilação e manter o perfil de temperatura. Na Tabela 20 é apresentada a distribuição da energia calculada nas três unidades.

Tabela 20 - Distribuição energética das unidades

Coluna	Aquecimento	Destilação	Condução
1	10,0 %	82,5 %	7,5 %
2	16,0 %	75,2 %	8,8 %
3	13,4 %	78,7 %	7,9 %
Média	13,0 %	78,8 %	8,2 %

Fonte: Autor (2017).

5.3.1 Comparação energética entre a configuração de CDFD em série e a coluna convencional

A coluna convencional foi avaliada com as condições resumidas na Tabela 21. Estas foram as empregadas procurando ter as mesmas condições da configuração de CDFD em série apresentada anteriormente.

Tabela 21 - Condições avaliadas na coluna convencional

Condições entrada		Condições saída	
F	28,0 L/h	B	26,4 L/h
X_F	0,1	D	1,7 L/h
X_B	0,06	T_F	91,8 °C
Y_D	0,827	T_B	94,5 °C
R	4	# pratos	4
Potências		W_D	2161,2 W
		W_B	2229,3 W
		η_T (%)	3,1

Fonte: Autor (2017).

A coluna convencional requer preaquecimento porque a temperatura de entrada à coluna foi 91,8 °C, mas a temperatura de ingresso à coluna de filme descendente, foi 81,7 °C. Desta forma, a entrega de energia além de incluir o refeedor requer considerar o pré-aquecimento antes do ingresso nela, fazendo ainda menor o aproveitamento energético na coluna convencional.

O aproveitamento energético da destilação convencional é nove vezes menor do que o aproveitamento da energia na configuração de CDFD em série. Os maiores custos energéticos da destilação convencional estão associados com o preaquecimento da alimentação, o a energia fornecida no refeedor e o da energia retirada pelo condensador.

Os dois sistemas apresentam as mesmas composições mássicas na alimentação no destilado e na base. A anterior consideração permite fazer ajustes para comparar os consumos energéticos da configuração de CDFD em série e da coluna de destilação convencional. Com relação ao aquecimento é possível dizer que a redução nos requerimentos

energéticos da CDFD foi 4,5 % em relação a unidade convencional. De forma equivalente, a comparação dos consumos de resfriamento nos condensadores da configuração de CDFD e da coluna de destilação convencional mostrou uma redução do 29,5 %. Sendo este o maior benefício da destilação de filme descendente.

A configuração de CDFD em série surge como uma alternativa viável para reduzir o consumo de energia e água de resfriamento no processo de destilação, mas sua aplicação industrial requer ainda mais estudos incluindo a valoração econômica associada ao processo da transformação tecnológica requerida.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho investigou-se a proposta de utilização de unidades de filme descendente em série para separação de uma mistura etanol e água. Buscou-se estudar a proposta por meio de experimentos e de um modelo matemático proposto. A avaliação energética foi realizada comparando-se a unidade de filme com uma convencional.

A etapa experimental mostrou que o uso de três unidades em série permitiu o incremento da fração mássica de etanol, obtendo-se o valor de cerca de 82,7% em massa ao final da terceira unidade. Este resultado demonstra que mesmo em unidades de filme descendente, a operação em série pode ser utilizada, motivando o emprego de configurações avançadas, como a destilação múltiplo-efeito, por exemplo. Ainda, os resultados experimentais obtidos foram comparados com o modelo de ELV implementado, permitindo identificar condições e limitações de operação, agregando assim mais conhecimento as pesquisas realizadas neste tipo de separação.

O modelo proposto representa adequadamente a unidade de filme. A partir das simulações realizadas com este modelo, resultados dos perfis de temperatura do tubo de destilação, da interface e da câmara de vapor foram obtidos. A película em cada uma das seções foi avaliada, mostrando os efeitos térmicos que ocorrem no interior destas, o que não pode ser visualizado experimentalmente.

A comparação com uma unidade convencional, mostrou uma redução energética de 4,5 % para o aquecimento e 29,5 % para o resfriamento no condensador. Estes resultados demonstram que a coluna de destilação de filme descendente consiste em uma boa alternativa para uma utilização regulada de recursos tais como a água e os recursos minerais para a produção de energia calórica.

6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da pesquisa realizada neste trabalho, sugere-se para trabalhos futuros:

- a) Avaliar a proposta de unidades em série para misturas multicomponentes;
- b) Otimização do processo para obter as melhores condições experimentais de forma a operar com o mínimo requerimento de energia.

7 REFERÊNCIAS

- AGRAWAL, R. Processes for multicomponent separation. USA, Patente nº US Patent No. 6286335. 2001.
- AGRAWAL, R.; FIDKOWSKI, Z. On the use of intermediate reboilers in the rectifying section and condensers in the stripping section of a distillation column. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Volume 35 (8), p. 2801–2807. 1996.
- AGRAWAL, R.; HERRON, D. M. Intermediate reboiler and condenser arrangement for binary distillation column. *AIChE Journal*, Volume 44, pp. 1316-1324. 1998.
- ALARCÓN-PADILLA, D. C.; GARCÍA RODRÍGUEZ, L. Application of absorption heat pumps to multi-effect distillation: a case study of solar desalination. *Desalination*, Volume 29, pp. 294-302. 2007.
- AL-JUWAYHEL, F.; EL-DESSOUKY, H. T.; ETTOUNEY, H. M. Analysis of single-effect evaporator desalination systems driven by vapor compression heat pumps. *Desalination*, Volume 114, p. 253–75. 1997.
- ANNAKOU, O.; MIZSEY, P. Rigorous investigation of heat pump assisted distillation. *Heat Recovery Systems and CHP*, Volume 15, p. 241–247. 1995.
- ANEESH, V; ANTONY, R; PARAMASIVAN, G; SELVARAJU, N. Distillation technology and need of simultaneous design and control: A Review. *Chemical Engineering and Processing*, Volume 104, p. 219-242. 2016.
- ARRISON, N. L. Patente nº US2002/0053505 A1. Edmonton, CA. Estados Unidos. 2002.
- ASHU T., R. Perspectives on environmental ethics in sustainability of membrane based technologies for water and energy production. *Environmental Technology & Innovation*. Volume 4, p. 182-193. 2015.
- ASPRION, N.; KAIBEL, G. Dividing wall columns: fundamentals and recent advances. *Chemical Engineering Processing: Process Intensification*, Volume 49, p. 139–146. 2010.

AZIMIBAVIL, S.; DEHKORDI A. J. Dynamic simulation of a Multi-Effect Distillation (MED) process. *Desalination*, Volume 392, pp. 91-101. 2016.

GUB, B.; JANA A. K. Impact of vapor recompression in batch distillation on energy consumption, cost and CO₂ emission: open-loop versus closed-loop operation. *Applied Thermal Engineering*, Volume 62, pp. 365–374. 2014.

BANDYOPADHYAY, S.; MALIK, R. K.; SHENOY, U. V. Temperature–enthalpy curve for energy targeting of distillation columns. *Computers and Chemical Engineering*, Volume 22 (12), pp. 1733-1744. 1998.

BATISTELLA, C. B. *Tecnologia da destilação molecular: da modelagem matematica a obtenção de dados experimentais aplicada a produtos de quimica fina*. Campinas. SP: Universidad Estadual de Campinas. 1999.

BATISTELLA, C. B.; MACIEL, M. R. W. Modeling, Simulation and Analisis of molecular Distillators Centrifugal. *Computers & Chemical Engineering*, pp. Vol 20 S19-S24. 1996.

BECKER, F. E.; ZAKAK, A. I. Mechanical Vapor Recompression for Energy Recovery in Distillation. *Presentado em AICHE Meeting in March, 1985a*.

BECKER, F. E.; ZAKAK, A. I. Recovering Energy by Mechanical Vapor Recompression. *Chemical Engineering Progress*, 1985b.

BECKER, F. E.; ZAKAK, A. I. Recover Heat by Mechanical Vapor Recompression. *Hydrocarbon Processing*, 1985c.

BENALI, T.; TONDEUR, D.; JAUBERT, J. N. An improved crude oil atmospheric distillation process for energy integration: Part I: Energy and exergy analyses of the process when a flash is installed in the preheating train. *Applied Thermal Engineering*, Volume 32, pp. 125-131, 2012.

BENEKE, D.; PETERS, M.; GLASSER, D.; HILDEBRANDT, D. Understanding distillation using column profile maps. *Johannesburg: John Wiley & Sons, Inc.*, 2013.

BERNTSSON, T.; HOLMBERG, P.; WIMBY, M. Research activities on heat transformer at Chalmers University of Technology, Sweden. Em:

Proceedings of the workshop on “Absorption Heat Pumps”. London: Directorate- General, Research, Science and Development, Commission of the European Communities. 1988.

BHANDARKAR, M.; FERRON, J. R. Transport process in thin liquid films. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Volume 27, pp. 1016-1026, 1988.

BINOUS, H.; AYED N. Phénomène de contraction des volumes des solutions hydro-alcooliques. Wolfram demonstration project. 2011.

BINOUS, H.; AL-HARTHI, M.; HIGGINS, B. Ponchon-Savarit diagram for Vapor-liquid equilibrium for ethanol-water mixture. Wolfram demonstration project. Wolfram Research Company. 2011.

BINOUS, H.; NACEUR, A. Phénomène de contraction des volumes des solutions hydro-alcooliques (French). Wolfram Demonstrations Project. 2011.

BJÖRN, I. N.; GRÉN, U.; SVENSSON, F. Simulation and experimental study of intermediate heat exchange in a sieve tray distillation column. *Computers & Chemical Engineering*, Volume 26, pp. 499-505, 2002.

BJORN, I.; GREN, U.; STROM, K. A study of a heat pump distillation column system. *Chemical Engineering Processing*, Volume 29, p. 185–191, 1991.

BROUSSE, E.; CLAUDEL, B.; JALLUT, C. Modeling and optimization of the steady state operation of a vapor recompression distillation column. *Chemical Engineering Science*, Volume 40, p. 2073–2078, 1985.

BRUGMA, A. J. Netherland, Patente n° Dutch patent 41.850, 1937.

CABALLERO, J. A.; GROSSMANN, I. E. Optimal synthesis of thermally coupled distillation sequences using a novel MILP approach. *Computers and Chemical Engineering*, Volume 61, p. 118– 135, 2014.

CENGEL, Y. A. Heat transfer: A practical approach. 2^a ed. Mc. Graw Hill Higher Education. New York. 2006.

CHEN, C. L.; CHUNG, Y. H.; LEE, H. Y. Design and control of reactive distillation process for the production of methyl valerate. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Volume 55, pp. 1347–1360, 2016.

CHRISTIANSEN, A. C.; SKOGESTAD, S.; LIEN, K. Complex distillation arrangements: extending the Petlyuk ideas. *Computers and Chemical Engineering*, Volume 21, pp. S237–S242, 1997.

CHUA, K.; CHOU, S.; YANG, W. Advances in heat pump systems: a review. *Applied Energy*, Volume 87, pp. 3611–3624, 2010.

COKER, A. K. *Selecting and Sizing Process Compressors*. Hydrocarbon Processing, July, 1994.

CUNNING, J. D. *Horizontal Distillation*. Ames, Iowa: Iowa State University. PhD dissertation. 1965.

DAI, X.; YE, Q.; YU, H.; SUO, X.; LI, R. Design and control of dividing wall column for the synthesis of n-propyl propionate by reactive distillation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Volume 54, pp. 3919–3932, 2015.

DANZIGER, R.; BAUMER, W. *Distillation Columns with Vapor Recompression*. I. Chemical Engineering Symposium Series n°26, 1980.

DE CARVALHO, F. R. *Estudo da dinâmica de um sistema de recompressão de vapor para a separação de uma mistura complexa de hidrocarbonetos aromáticos*. Campinas: UNICAMP. Tese de doutorado em Engenharia Química, 1996.

DE FARIA, S. H. *Estudo energético de colunas de destilação através de análise exergética- sistemas não ideais*. Campinas: UNICAMP. Tese de doutorado, 2003.

DE FARIA, S. H. B. *Estudo Energético De Colunas De Destilação Através De Análise Exergética*. Campinas: UNICAMP: Dissertação de mestrado, 1996.

DE FREITAS, V. A. *Análise termodinâmica em Projetos de Processos: Estudo da Separação de Hidrocarbonetos à baixas Temperaturas*. São Paulo: USP. Dissertação de Mestrado, 1996.

DE KOEIJER, G.; KJELSTRUP, S. Minimizing entropy production rate in binary tray Diabatic distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Volume 41, pp. 5826-5834, 2002.

DE KOEIJER, G.; RIVERO, R. Entropy production and exergy loss in experimental distillation columns. *Chemical Engineering Science*, Volume 58, p. 1587 – 1597, 2003.

DE OLIVEIRA, D. L. Desenvolvimento de um Simulador para o Estudo de Estratégias de Controle em Colunas de Destilação com aquecimento distribuído. Florianópolis. UFSC. Dissertação de mestrado, 2013.

DE RIKJE, A. Development of a Concentric Internally Heat Integrated Distillation Column (HIDiC). Delft: Delft University of Technology, 2007.

DE SANTANA, E. I. S. Análise termodinâmica de uma coluna de fracionamento de petróleo. Campinas: UNICAMP. Dissertação de mestrado, 2004.

DEJANOVIC, I.; MATIJAŠEVIC, L.; OLUJIC, Z. Dividing wall column – A breakthrough towards sustainable distilling. *Chemical Engineering Processing: Process Intensification*, Volume 49, p. 559–580, 2010.

DESMOND, E. W. *Advanced thermodynamics for engineers*. London: Arnold, 1997.

DHOLE, V. R.; LINNHOFF, B. Distillation Columns Targets. *Computers & Chemical Engineering*, 17(5/6), pp. 549-560, 1993.

DHOLE, V., *Distillation Column Integration and Overall Design of Subambient Plants*. Inglaterra: UMIST: Tese de Doutorado. 1991.

DIAS, M. O. S. Simulação do processo de produção de etanol a partir do açúcar e do bagaço, visando à integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes do bagaço. Campinas: UNICAMP: Dissertação de mestrado em Engenharia Química, 2008.

DIEZ, E.; LANGSTON, P.; OVEJERO, G.; ROMERO, M. D. Economic feasibility analysis of heat pumps in distillation to reduce energy use. *Applied Thermal Engineering*, Volume 29, p. 1216–1223, 2009.

ENGELIEN, H. K. *Process Integration Applied to the Design and Operation of Distillation Columns*. Trondheim: Norwegian University of Science and Technology, 2004.

ENGELIEN, H. K.; SKOGESTAD, S. Selecting appropriate control variables for a heat integrated distillation system with prefractionator. *Computer and Chemical Engineering*, Volume 28, p. 683–691, 2004.

ENGELIEN, H. K.; SKOGESTAD, S. Multi-effect distillation applied to an industrial case study. *Chemical Engineering and Processing*, pp. 44. 819-826., 2005.

ENWEREMADU, C.; WAHEED, A.; OJEDIRAN, J. Parametric study of an ethanol–water distillation column with direct vapor recompression heat pump. *Energy for Sustainable Development*, Volume 13, p. 96–105, 2009.

FENSKE, M. R. Fractionation of Straight-Run Pennsylvania Gasoline. *Industrial & Engineering Chemistry*, Volume 24, p. 482, 1932.

FERRE, J. A.; CESTELLS, F.; FLORES, J. Optimization of a distillation column with a direct vapor recompression heat pump. *Industrial & Engineering Chemistry Process Designing and Development*, Volume 24, p. 28–32, 1985.

FITZMORRIS, R. E.; MAH, R. S. H. Improving distillation column design using thermodynamic availability analysis. *AIChE Journal*, 26(2), pp. 265-273, 1980.

FONYO, Z. Thermodynamic analysis of rectification I. Reversible model of rectification. *International Chemical Engineering*, Volume 14 (1), pp. 18-27, 1974 a.

FONYO, Z. Thermodynamic analysis of rectification II. Finite cascade models. *International Chemical Engineering*, Volume 14 (2), pp. 203-210, 1974 b.

FONYO, Z.; KURRAT, R.; RIPPIN, D. W. T.; MESZAROS, I. Comparative analysis of various heat pump schemes applied to C4 splitters. *Computers and Chemical Engineering*, Volume 19, p. 51–56, 1995.

FOUST, A. S.; WENZEL L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, I. B. *Principles of Unit Operations*. Wiley International Edition. Lehigh University. Bethlehem, Pennsylvania. 1987.

- FRESHWATER, D. C. Thermal economy in distillation. *Trans IChemE*; 29: 149-160, 1951.
- FUKUSHIMA, T.; KANO, M.; HASEBE, S. Dynamics and control of heat integrated distillation column (HIDiC). *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Volume 39, p. 1096–1103, 2006.
- GADALLA, M. A.; OLUJIC, Z.; JANSSENS, P. J.; JOBSON, M.; SMITH, R. Reducing CO₂ emissions and energy consumption of heat-integrated distillation systems. *Environmental Science & Technology*, Volume 39, p. 6860–6870, 2005a.
- GADALLA, M.; OLUJIC, Z.; SUN, L.; DE RIJKE, A.; JANSSENS, P. J. Pinch analysis-based approach to conceptual design of internally heat-integrated distillation columns. *Chemical Engineering Research and Design*, 83(8), pp. 987-993, 2005b.
- GILLILAND, E. R. Estimate of the number of theoretical plates as a function of the reflux ratio. *Industrial & Engineering Chemistry*, Volume 32, p. 1220, 1940.
- GIRIDHAR, A.; AGRAWAL, R. Synthesis of distillation configurations. II: A search formulation for basic configurations. *Computers and Chemical Engineering*, pp. 34, 84-95, 2010.
- GUXENS, S.; SALVADO, J.; FERRE, J. A.; CASTELLS, F. Optimal design of a distillation column with vapor recompression. *Distillation Absorption*, Volume 2 B, p. 291–304, 1987.
- HALVORSEN, I. J. Minimum Energy Requirements in Complex Distillation Arrangements. Trondheim: Norwegian University of Science and Technology. Dr Eng. Thesis, 2001.
- HARMSSEN, J. Process intensification in the petrochemicals industry: drivers and hurdles for commercial implementation. *Chem. Eng. Process.: Process Intensification*, Volume 49, p. 70–73, 2010.
- HENLEY, E. J. e SEADER, J. D. Equilibrium-stage separation operations in chemical engineering. New York: John Wiley & Sons, 1981.

HERNANDEZ, E. Feasibility analysis, dynamics and control of distillation columns with vapor recompression. Baton Rouge, LA: Louisiana State University, PhD Thesis, 1981.

HORIUCHI, K.; YANAGIMOTO, K.; KATAOKA, K.; NAKAIWA, M.; IWAKABE, K.; MATSUDA, K. Energy saving characteristics of the internally heat integrated distillation column (HIDiC) pilot plant for multicomponent petroleum distillation. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Volume 41, p. 771–778, 2008.

HUANG, K.; SHAN, L.; ZHU, Q.; QIAN, J. Design and control of an ideal heat integrated distillation column (ideal HIDiC) system separating a close-boiling ternary mixture. *Energy*, pp. 32, 2148-2156, 2007.

HUANG, K.; SHAN, L.; ZHU, Q.; QIAN, J. Adding rectifying/stripping section type heat integration to a pressure-swing distillation (PSD) process. *Applied Thermal Engineering*, Volume 8, p. 923–932, 2008.

HUMPHREY, J. L. Separation processes: Playing a critical role. *Chemical Engineering Progress*, 91(10), p. 31–41, 1995.

HUMPHREY, J. L., SEIBERT, A. F.; KOORT, R. A. Separation technologies advances and priorities, Final Report. Washington DC: US Department of Energy, Office of Industrial Technologies, 1991.

HUMPHREY, J. L.; SIEBERT, A. F. Separation technologies: An opportunity for energy savings. *Chemical Engineering Progress*, Volume 88, pp. 32-41, 1992.

INDUSTRIAL TECHNOLOGIES PROGRAM US DEPARTMENT OF ENERGY. Materials for Separation Technologies: Energy and Emission Reduction Opportunities. Estados Unidos 2005.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. CO₂ Emissions From Fuel Combustion Highlights 2014, 2015.

ISHIDA, M.; OHNO, T. Application of energy-direction factor diagram for analysis of a distillation column. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Volume 16, p. 281-287, 1983.

IWAKABE, K.; NAKAIWA, M.; HUANG, K.; MATSUDA, K.; NAKANISHI, T.; OHMORI, T.; ENDO, A.; YAMAMOTO, T. An internally heat-integrated distillation column (HIDiC) in Japan.

Institution of chemical engineers symposium series, No.152 in distillation & absorption, pp. 900 - 911, 2006.

JAGANATHAN, R.; DODDA, S.; SUPRANTO, S.; DIGGORY, P. J.; HOLLAND, F. A. Heat pump assisted distillation. VI: Classified references for heat pump assisted distillation systems from 1945 to February 1986. International Journal of Energy Research, Volume 11 (3), pp. 327-332, 1987.

JANA, A. K. Heat integrated distillation operation. Applied energy, pp. 87, 1477-1494, 2010.

JANA, A. K. Advances in heat pump assisted distillation column: A review. Energy Conversion and Management, Volume 77, p. 287–297, 2014.

JERN, L. R. Design of Multicomponent Heat Integrated Distillation Systems. China: Universiti Tunku Abdul Rahman. 2012.

JOBSON, M. Energy considerations in Distillation. Distillation Fundamentals and Principles. Oxford: Academic Press, pp. 225-270, 2014.

JOGWAR, S. S.; BALDEA, M.; DAOUTIDIS, P. Tight energy integration: dynamic impact and control advantages. Computers & Chemical Engineering, Volume 44, p. 1457–1466, 2010.

JOGWAR, S. S.; DAOUTIDIS, P. Dynamics and control of vapor recompression distillation. Journal of Process Control, Volume 19, p. 1737–1750, 2009.

JUNQUEIRA, T. L. Simulação de colunas de destilação convencional, extrativa e azeotrópica no processo de produção de bioetanol através da modelagem de não equilíbrio e da modelagem de estágios de equilíbrio com eficiência. Campinas: UNICAMP. Dissertação de mestrado em Engenharia Química, 2010.

KAIBEL, B.; JANSEN, H.; ZICH, E.; OLUJIC, Z. Unfixed dividing wall technology for packed and tray distillation columns. London, England, IChemE, p. 252–266, 2006.

KAISER, V.; GOURLIA, J. P. The ideal column concept. Applying exergy to distillation. *Chemical Engineering*, Volume 19 (8), pp. 45-53, 1985.

KATAYAMA, H. Characterization of Horizontal Distillation Column Equipped with Rotating Non-Woven Fabric Packing. *Journal of Chemical Engineering Japan*, Volume 34, p. 558, 2001.

KATAYAMA, H.; KOBAYASHI, T.; ISHIKAWA, S. Characterization of Horizontal Distillation Column Equipped with Rotating Cylindrical Gauze-Spring Packing. *Journal of Chemical Engineering Japan*, Volume 38, p. 558, 2001.

KATAYAMA, H.; KOBAYASHI, T.; MIZUTANI, M. Design and Mass Transfer Characteristics of Rotating Screw Brush Horizontal Distillation Column. *Journal of Chemical Engineering Japan*, Volume 33, p. 689, 2000.

KHOA, T.; SHUHAIMI, M.; HASHIM, H.; PANJESHAHI, M. Optimal design of distillation column using three dimensional exergy analysis curves. *Energy*, Volume 35, pp. 5309-5319, 2010.

KIM, B. C.; CHUN, H. H.; KIM, Y. H. Energy-Efficient Diabatic Distillation Using a Horizontal Distillation Column. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Volume 52, p. 14927-14935, 2013.

KING, C. J. *Separation Processes*. New York: McGraw-Hill, 1980.

KIRAN, B.; JANA, A. K. Introducing vapor recompression mechanism in heat-integrated distillation column: impact of internal energy driven intermediate and bottom reboiler. *AIChE Journal* Volume 61, pp. 118-131, 2015.

KISTER, H. Z. *Distillation Design*. New York: McGraw-Hill Inc. 1992.

LARKIN, J. A. Thermodynamic Properties of Aqueous Non-Electrolyte Mixtures I. Excess Enthalpy for Water + Ethanol at 298.15 to 383.15 K *Journal of Chemical Thermodynamics*, 7(2), pp. 137-148 1975.

LAZZARIN, R. M. Commercially available absorption heat pumps: some experimental tests. *International Journal of Refrigeration*, 96-99. Volume 11, 1988.

LE GOFF, P.; CACHOT, T.; RIVERO, R. Exergy analysis of distillation processes. *Chemical Engineering Technology*, Volume 19, pp. 478-485, 1996.

LEE, J. Y.; KIM, Y. H.; HWANG, K. S. Application of a fully thermally coupled distillation column for fractionation process in naphtha reforming plant. *Chemical Engineering Processing*, Volume 43, pp. 495-501, 2004.

LI, H.; RUSSELL, N.; SHARIFI, V.; SWITHENBANK, J. Techno-economic feasibility of absorption heat pumps using wastewater as the heating source for desalination. *Desalination*, Volume 281, pp. 118-127, 2011.

LI, C.; GOSWAMI, D. Y.; SHAPIRO, A.; STEFANAKOS, E. K.; GOKMEND. A new combined power and desalination system driven by low grade heat for concentrated brine. *Energy*, Volume 46, pp. 582-595, 2012.

LI, L.; SUN, L.; YANG, D.; ZHONG, W.; ZHU, Y.; TIAN, Y. Reactive dividing wall column for hydrolysis of methyl acetate: design and control. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Volume 24 pp. 1360-1368, 2016.

LIANG, L.; HAN, D.; MA, R.; PENG, T. Treatment of high-concentration wastewater using double-effect mechanical vapor recompression. *Desalination*, Volume 314, pp. 139-146, 2013.

LINNHOFF, B. Pinch Analysis – A State of the art Overview. *Institution of Chemical Engineers*, 71(A), pp. 503-522, 1993.

LIU, X.; QIAN, J. Modeling, control, and optimization of ideal internal thermally coupled distillation columns. *Chemical Engineering & Technology*, Volume 23 (3), pp. 235-241, 2000.

LUYBEN, W. L. Control of a Train of Distillation Columns for the Separation of Natural Gas Liquid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Volume 53, pp. 10741-10753, 2013.

LYND, L. R.; GRETHLEIN, H. E. Distillation with intermediate heat pumps and optimal sidestream return. *AIChE Journal*, Volume 32, p. 1347-1359, 1986.

MAH JR., R. J. N.; WODNIK, R. Distillation with secondary re@ux and vaporization: A comparative evaluation. *A.I.Ch.E. Journal*, Volume 23 (5), pp. 651-658, 1977.

MANDANI, F.; ETTOUNEY, H.; EL-DESSOUKY, H. LiBr–H₂O absorption heat pump for single-effect evaporation desalination process. *Desalination*, Volume 128, pp. 161-176, 2000.

MARANGONI, C. Implementação de uma Estratégia de Controle com ação Distribuída em uma Coluna de Destilação. Florianópolis, Brasil: UFSC. Tese de doutorado, 2005.

MIX, T. W.; DWECK, J. S. *Conserving Energy in Distillation*. Cambridge: MIT Press, 1982.

MIX, T. W.; DWECK, J. S.; WEIMBERG, M.; ARMSTRONG, R. C. *Energy Conservation in Distillation*. *Chemical Engineering Progress*, Volume 49, 1978.

MONRO, D. A. Patente nº US Patent No. 2134882 USA, 1938.

MORGAN, S. W. Use Process Integration to Improve Process Designs and the Design Process. *Chemical Engineering Progress*, pp. 62-68, 1992.

MOSTAFA, H. A. Thermodynamic Availability Analysis of Fractional Distillation with Vapor Compression. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Volume 59 (4), p. 487–491, 1981.

MOUSSA, L. S. Análise termodinâmica de colunas de destilação visando à otimização energética. Campinas: UNICAMP: Dissertação Mestrado em Engenharia Química, 2001.

MUHRER, C. A.; COLLURA, M. A.; LUYBEN, W. L. Control of vapor recompression distillation columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Volume 29, p. 59–71, 1990.

NAITO, K.; NAKAIWA, M.; HUANG, K.; ENDO, A.; ASO, K.; NAKANISHI, T. NAKAMURA, T.; NODA, H.; TAKAMATSU, T. Operation of a bench-scale ideal heat integrated distillation column (HIDiC): an experimental study. *Computers & Chemical Engineering*, Volume 24, p. 495–499, 2000.

- NAKA, Y.; TERASHITA, M.; HAYASHIGUCHI, S.; TAKAMATSU, T. An intermediate heating and cooling method for a distillation column. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Volume 13, p. 123-129, 1980.
- NAKAIWA, M.; HUANG, K.; ENDO, A.; OHMORI, T.; AKIYA, T.; TAKAMATSU, T. Internally heatintegrated distillation columns: a review. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, Volume 81, p. 162–77, 2003.
- NULL, H. R. Heat Pumps in Distillation. *Chemical Engineering Progress*, July, 1976.
- NUR IZYAN, Z.; SHUHAIMI, M. Exergy analysis for fuel reduction strategies in crude distillation unit. *Energy*, Volume 66, pp. 891-897, 2014.
- O'BRIEN, N. G. Reducing column steam consumption. *Control Engineering Practice*, pp. 65-67, 1976.
- OFFERS, H.; DUSSEL, R.; STICHLMAIR, J. Minimum Energy Requirement if Distillation Processes. *Computers Chemical Engineering*, Volume 19, Suplemento, pp. S247-s252, 1995.
- OLIVEIRA, S. B. M.; MARQUES, R.; PARISE, J. A. R. Modeling of an ethanol–water distillation column with vapor recompression. *International Journal of Energy Research*, Volume 25, p. 845–858, 2001.
- OLUJÍĆ, Ž.; FAKHRI, F; de RIJKE, A.; de GRAAUW, J.; JANSSENS, P.J. Internal heat integration—the key to an energy-conserving distillation column. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Volume 78, p. 241–248, 2003.
- OLUJÍĆ, Ž.; JÖDECKE, M.; SHILKIN, A.; SCHUCH, G.; KAIBEL, B. Equipment improvement trends in distillation. *Chemical Engineering Processing*, Volume 48, p. 1089–1104, 2009.
- OSUOLALE, F. N; ZHANG, J. Energy efficiency optimization for distillation column using artificial neural network models. *Energy*, Volume 106, p. 562–78, 2016.
- O'NEILL, P. S.; ANTONELLI, R.; PAGE, R. E.; WISZ, M. W. Vapor Recompression System with High Efficiency Components. *Chemical Engineering Progress*, July, 1985.

PARISOTTO, I. J. B. Destilação por película para misturas binárias. Dissertação de mestrado em Engenharia Química. Florianópolis, SC: UFSC, 2013.

PARKINSON, G. Dividing-wall columns find greater appeal. *Chemical engineering progress*, Volume 103, p. 8–11, 2007.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. *Chemical Engineers' Handbook*. 6th Edition. McGraw-Hill. Sec. 2. pp. 160-326. Sección 13. pp. 11-15. 1999.

PERUZZO, T. Avaliação da desidratação de trietilenoglicol através do processo de destilação por filme descendente. Dissertação de mestrado em Engenharia Química. Florianópolis, S. C.: UFSC, 2013.

PERUZZO, T. Análise da eficiência de uma coluna de destilação por filme descendente e implementação de técnicas de integração energética. Qualificação. Florianópolis, S.C. Brasil. UFSC, 2015.

PETTERSON, W. C.; WELLS, T. A. Energy-Saving Schemes in Distillation. *Chemical Engineering*, Volume 84 (20), pp. 78-86, 1977.

PIRES, A. P. B. Recuperação de monoetilenoglicol em coluna de destilação de película descendente. Dissertação (mestrado) em Engenharia Química. Florianópolis, S.C.: UFSC, 2016.

PONCE, G. H. Estudo de nova configuração de colunas de destilação aumentando eficiência energética. Campinas: UNICAMP: Dissertação Mestrado em Engenharia Química, 2011.

PONCE, G. H. S.F.; ALVES, M.; MIRANDA, J. C. C.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M. R. Using an internally heat-integrated distillation column for ethanol–water separation for fuel applications. *Chemical engineering research and design*, Volume 95, p. 55–63, 2015.

PROJETO DESTUBCAL. Desenvolvimento da tecnologia de destilação por tubo de calor, aplicável ao melhoramento de petróleo extra-pesado, em ambiente da produção offshore. SAP 4600275577. Florianópolis. SC. Brasil: UFSC, 2012.

PROJETO DESTUBCAL. Desenvolvimento de tecnologia de destilação por tubo de calor, aplicável ao melhoramento de petróleo extra-pesado,

em ambiente de produção offshore. Relatório Técnico Parcial: Ensaios com as misturas Etanol/Água e Etanol 2G. 2015.

PSALTIS, A.; SINOQUETB, D.; PAGOTB, A. Systematic optimization methodology for heat exchanger network and simultaneous process design. *Computers and Chemical Engineering*, Volume 96, p. 146-160. 2016.

QUADRI, G. P. Use of heat pump in P-P splitter, part 1: process design, part 2: process. optimization. *Hydrocarbon Processing*, Volume 60, pp. 119–126, 147–151, 1981.

RAMIREZ-GONZALEZ, E. A.; MARTINEZ, C.; ALVAREZ, J. Modeling Zero-Gravity Distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* Volume 31, p. 901, 1992.

RAVAGNANI, T. M. K. Recuperação de energia na destilação do sistema etanol-água. Campinas: UNICAMP. Dissertação de mestrado em Engenharia Química, 1983.

RAY, M. S. Distillation. Historical Development. *Encyclopedia of Separation Science*. Enschede: Academic Press, pp. 1045-1050, 2000.

REES, G. J. Medium-Vacuum Centrifugal Molecular Distillation in the Isolation of High-Boiling and Heat-Sensitive Compounds. *Vacuum*, Volume 25, pp. 415-419, 1975.

RIVERO, R. L'analyse d'exergie: Application aZ la distillation diabatique et aux pompes aZ chaleur aZ absorption. Nancy, Fr. : Institut National Polytechnique de Lorraine. Ph.D. thesis. 1993.

RIVERO, R. Research and Technological Development of Diabatic Distillation Processes. Mexico: Mexico: Instituto Mexicano del Petroleo. 2000-2003.

RIVERO, R. Exergy simulation and optimization of adiabatic and diabatic binary distillation. *Energy*, Volume 26, p. 561–593, 2001.

RIVERO, R. Application of the Exergy Concept in the Petroleum Refining and Petrochemical Industry. *Energy Conversion and Management*, pp. 1199-1220, 2002.

RIVERO, R.; CACHOT, T.; LE GOFF, P. Exergy analysis of adiabatic and diabatic distillation columns: An experimental study. *Energy efficiency in process technology*. London: Elsevier Applied Science Publisher, p. 1254–1267, 1993.

RIVERO, R.; CACHOT, T.; RAMADANE, A.; LE GOFF, P. Diabatic or quasi-reversible distillation, exergy analysis—industrial applications. *Analysis of Thermal and Energy Systems*. Athens: Kouremenos, D.A.; Tsatsaronis, G.; Rakopoulos, C. D., editors, pp. 191-240, 1991.

RIVERO, R.; MONROY, L. Exergy analysis of a diabatic distillation system for naphtha stabilization. *Efficiency, Costs, Optimization, Simulation and Environmental Aspects of Energy and Process Systems*. Enschede, Holland: University of Twente, p. 1477–1489, 2000.

RIZK, J.; NEMER, M.; CLODIC, D. A real column design exergy optimization of a cryogenic air separation unit. *Energy*, Volume 37, pp. 417-429, 2012.

RONG, B. G.; ERRICO, M. Synthesis of intensified simple column configurations for multicomponent distillations. *Chemical Engineering and Processing*, pp. 62, 1-17, 2012.

RONG, B.; TURUNEN, I. New Heat-Integrated Distillation Configurations for Petlyuk Arrangements. *Chemical Engineering Research and Design*, Volume 84, p. 1117–1133, 2006.

ROSE, L. M. *Distillation Design in Practice*. Elsevier Science Publishers B. V., pp. 63-65, 1985.

RUSH Jr., F. Energy Saving Alternatives to Distillation. *Chemical Engineering Progress*, July, Volume 76 (7), p. 44, 1980.

SAIFUTDINOV, A. F. et al. A compact rectifying unit for separation of mixed fluids and rectifying process for separation of such mixed fluids. *International, Patente n° WO 03/078014 A1*, 2003.

SAIFUTDINOV, A. F. et al. A compact rectifying unit for separation of mixed fluids and rectifying process for separation of such mixed fluids. *Russia, Patente n° 006452*, 2005.

SAIFUTDINOV, A. F. et al. A compact rectifying unit for separation of mixed fluids and rectifying process for separation of such mixed fluids. China, Patente n° 02828531X. 2008.

SAIFUTDINOV, A. F.; PARKHOMENKO, E. D. Separation method of multi components mixtures with close boiling points and homogeneous soluble liquids. Russia, Patente n° (11) 2102104 (13) C1. 1998.

SAIFUTDINOV, A. F.; TUSTLY, A. S.; BEKETOV, O. E.; LADOSHKIN, V. F. Separation method of multi components mixtures. Russia, Patente n° (11) 2132214 (13) C1. 1999.

SAUAR, E.; RIVERO, R.; KJELSTRUP, S.; LIEN, K. M. Diabatic column optimization compared to isoforce columns. *Energy Conversion and Management*, Volume 38(15–17), p. 1777–1783, 1997.

SCHALLER, M. et al. Numerically optimized performance of diabatic distillation columns. *Computers and Chemical Engineering*, pp. 25, 1537-1541, 2001.

SCHULTZ, M. A. et al. Innovative flowschemes using dividing wall columns. Garmisch-Partenkirchen, Germany, Elsevier, p. 695–700, 2006.

SEADER, J. D., HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. Separation process principles: chemical and biochemical operations. 3 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2011.

SEOK, D. R.; HWANG, S. T. Zero-Gravity Distillation Utilizing the Heat Pipe Principle (Micro-distillation). *AIChE Journal*, Volume 31, p. 2059, 1985.

SHENVI, A. A., HERRON, D. M.; AGRAWAL, R. Energy efficiency limitations of the conventional heat integrated distillation column (HIDiC) configuration for binary distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Volume 50, pp. 119–30, 2011.

SHI, L.; WANG, S. J.; HUANG K.; WONG D. S. H.; YUAN, Y.; CHEN H.; ZHANG, L.; WANG S. Intensifying reactive dividing-wall distillation processes via vapor recompression heat pump. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Volume 78, pp. 8–19, 2017.

SIVAKUMAR, S.; HARIKUMAR, P.; GARG, M. O.; RIHANI, D. N. Application of pinch analysis to distillation column design. *Chemical Engineering World*, Volume 31(6), pp. 65-71, 1996.

SMITH, R. *Chemical Process Design and Integration*. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd., 2005.

SMITH, R.; LINNHOFF, B. The Design of Separators in the Context of Overall Processes. *Chemical Engineering Research and Design*, Volume 66, pp. 195-228, 1988.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; HABOTT, M. M. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. Mc Graw Hill, 7th ed. 2005.

SOAVE, G.; FELIU, J. A. Saving energy in distillation towers by feed splitting. *Applied Thermal Engineering*, 22(8), pp. 889–896, 2002.

SONG, C.; LIU, Q.; JI, N.; DENG, S.; ZHAO, J.; KITAMURA, Y. Natural gas purification by heat pump assisted MEA absorption process. *Applied Energy*, Volume 204, pp. 353–361, 2017.

SORENSEN, E. *Principles of Binary Distillation. Distillation: Fundamentals and Principles*. Oxford: Academic Press, pp. 145-185, 2014.

STEPHAN, K. History of absorption heat pumps and working pair developments in Europe. *International Journal of Refrigeration*, Volume 6, pp. 160-166, 1983.

STRANDBERG, J.; SKOGESTAD, S. Stabilizing operation of a 4-product integrated Kaibel column. London, England, IChemE, p. 638–647, 2006.

SUN, A. Internal heat exchange in a concentric tray Heat Integrated Distillation Column (HiDiC). Delft: Delft University of Technology, 2010.

SUPHANIT, B. Optimal heat distribution in the internally heat-integrated distillation column (HiDiC). *Energy*, Volume 36, p. 4171–4181, 2011.

SVANG-ARIYASKUL, A.; CHAIREONGSIRIKUL, T. Determination of feasibility and advantages of using additional turbines to reduce energy

consumption and CO₂ emission of a distillation column. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, Volume 20(2), pp. 273–282, 2014.

SVANG-ARIYASKUL, A.; CHAIREONGSIRIKUL, T.; TANGVIROON, P. Reduction of Energy Consumption of Distillation Process by Recovering the Heat from Exit Streams. *Journal of Chemical, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering* Volume 8(5), pp. 368-370, 2014.

TANSKANEN, J.; POHJOLA, V. Minimum Internal Recycle in Nonideal; Homogeneous Multicomponent Distillation. *Chemical Engineering Science*, Volume 55, pp. 2713-2726, 2000.

TARIQUE, S. M.; SIDDIQUI, M. A. Performance and economic study of the combined absorption/compression heat pump. *Energy Conversion Management*, Volume 90, pp. 575–591, 1999.

TAVARES, E. G. Análise térmica de uma câmara de vapor com vistas a aplicação em unidades de destilação. Tese de doutorado em Engenharia Mecânica. Florianópolis. (S.C.): UFSC. 2010.

TELEKEN, J.; WERLE, L.; PARISOTTO, I.; MARANGONI, C.; MENGUELO, A.; MACHADO, R. Fluid Dynamics Study of Multiphase Flow in a Sieve Tray of a Distillation Column. 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering. 2010.

TELEKEN, J. G. Modelagem matemática e análise fluidodinâmica do processo de destilação por filme líquido descendente. Tese de doutorado em Engenharia Química. Florianópolis, SC: UFSC, 2013.

TRAA, A. Efficiency and Control of a Heat Integrated Distillation Column (HIDiC). Delft: Delft University of Technology, Department of Process and Energy. 2010.

UNDERWOOD, A. J. V. Fractional Distillation of Multi-Component Mixtures. *Chemical Engineering Progress*, Volume 44, p. 603, 1948.

VARGAS Q., M. Destilação multicomponente de nafta alquilada em colunas de filme descendente. Tese de doutorado em Engenharia Química. Florianópolis, SC: UFSC, 2016.

VASCONCELOS, C. J. G. Simulação, otimização e controle de processos para a separação de misturas não ideais. Campinas: UNICAMP. Dissertação de mestrado em Engenharia Química, 1999.

VISWANATHAN, J.; GROSSMANN, J. E. An alternative MINLP Model for Finding the Number of Trays for a Specified Separation Objective. *Computers & Chemical Engineering*, Volume 17, pp. 949-955, 1993.

WAHEED, M.; ONI, A.; ADEJUYIGBE, S.; ADEWUMI, B.; FADARE, D. Performance enhancement of vapor recompression heat pump. *Applied Energy*, Volume 114, pp. 69–79, 2014.

WANG, Y.; LIOR, N. Proposal and analysis of a high-efficiency combined desalination and refrigeration system based on the LiBr–H₂O absorption cycle–Part 1: system configuration and mathematical model. *Energy Conversion and Management*, Volume 52, p. 220–227, 2011.

WANG, Y.; LIOR, N. Proposal and analysis of a high-efficiency combined desalination and refrigeration system based on the LiBr–H₂O absorption cycle. Part 2: thermal performance analysis and discussions. *Energy Conversion and Management*, Volume 52, p. 228–235, 2011.

WANG, S. J.; CHENG, S. H.; CHIU, P. H.; HUANG, K. Design and control of a thermally coupled reactive distillation process synthesizing diethyl carbonate. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Volume 53, pp. 5982–5995, 2014.

WANG, S. J.; CHEN, W. Y.; CHANG, W. T.; HU, C. C.; CHENG, S. H. Optimal design of mixed acid esterification and isopropanol dehydration systems via incorporation of dividing-wall columns. *Chemical Engineering Process* Volume 85, pp. 108–124, 2014.

WANG, S. J.; WONG, D. S.; JANG, S. S.; HUANG, S. H. Novel plant-wide process design for producing dichlorohydrin by glycerol hydrochlorination. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Volume 73, pp. 50–61, 2017.

WEI, Z. et al. Energy-use analysis and evaluation of distillation systems through avoidable exergy destruction and investment costs. *Energy*, Volume 42, pp. 424-433, 2012.

WERLE, L. O. Analisadores virtuais baseados em modelo neural para monitoramento e controle de colunas de destilação com aquecimento distribuído. Dissertação de mestrado em Engenharia Química. Florianópolis (SC): UFSC. 2012.

WESSELINGH, J. A. Non-equilibrium modelling of distillation. *Chemical Engineering Research and Design (Trans IChemE)*, Volume 75 (A), p. 529–538, 1997.

WOLFF, E. A.; SKOGESTAD, S. Operation of integrated three-product (Petlyuk) distillation columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Volume 34, p. 2094–2103, 1995.

WRIGHT, R. Fractionation apparatus. USA, Patente nº US Patent No. 2471134, 1949.

YILDIRIM, Ö., KISS, A. A.; KENIG, E. Y. Dividing wall columns in chemical process industry: A review on current activities. *Separation and Purification Technology*, Volume 80, p. 403–417, 2011.

ZAO-LINAS TECHNO. Linas Technology - Distillation of 21 century. 1999-2015.

ZEMP, R. J. *Thermodynamic Analysis of Separation Systems*. Manchester: UMIST. Tese de Doutorado, 1 1994.

ZEMP, R. J.; DE FARIA, S. H.; OLIVEIRA, M. L. Driving Force Distribution and Exergy Loss in the Thermodynamic Analysis of Distillation columns. *Computers & Chemical Engineering*, 21(S), pp. S523-S528, 1997.

ZHANG, J.; LIANG, S.; FENG, X. A novel multi-effect methanol distillation process. *Chemical Engineering and Processing*, pp. 49, 1031–1037, 2010.

ZHU, P. An Improved Calculation of the Thermodynamically Based Allocation of Cumulative Exergy Consumption in the Petroleum Distillation Process. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16(1), pp. 104-107, 2008.

ZHU, Z.; XU, D.; WANG, Y.; GENG, X.; WANG Y. Effect of multi-recycle streams on triple-column pressure-swing distillation optimization.

Chemical Engineering Research and Design, Volume 127 pp. 215–222, 2017.

ZUMOFFEN, D.; MOLINA, G.; BASUALDO, M. Improvements on multivariable control strategies tested on the Petlyuk distillation column. Chemical Engineering Science, Volume 93, pp. 292–306, 2013.

APÊNDICE A

Classe	Equipamento	Localização	Quantidade	Especificações
Sensores de Temperatura Marca Omega	Termopares com ligas de Ni-Cr e Ni-Al	Evaporador	2	Hastes de 25 mm de e rosca fêmea 1/2"
		Câmara de vapor	10	
		Tanque de mistura	3	Haste 6 mm de e 10 cm de comprimento
		Pulmão		
		Acumulador		
Sensores de pressão	WTP-4010	Correntes entrada e saída	2	
	Transductor Omega PX3201-25		1	Oferece protecção do equipamento até 10 bar
Sensor de nível	Sensor capacitivo modelo WSC404	Tanque de mistura	1	haste de 450 mm
	Sonda de medicao de nível		1	Conta com uma saída analógica de 4 -20 mA proporcional ao nível

Classe	Equipamento	Localização	Quantidade	Especificações
Sistema de aquisição de dados	Cambell Scientific modelo CR-1000		1	Com multiplexador AM25T e software Labview
		Adquisição de dados de pressão e nível		Datta loggers marca Novus e o software Labview
Controle de temperatura do evaporador	Resistências de 4800 W	Calentador do fluido do trocador de calor	2	
	Acionamento de sinal de controle 4 - 20 mA AFC01 marca Contemp e placa de controle DT9812 marca Data Translation	Adquisicao e determinacao do setpoint		Utilizando o software MATLAB®
Medidores de vazão	Oval/LSF41 e indicador de vazão TechMeter/LCT			Manter a vazão durante o tempo do experimento

APÊNDICE B

B.1 CROMATOGRAFIA GASOSA

Para realizar a determinação da composição do produto do destilado obtido na coluna de filme descendente no cromatógrafo de gases foi necessário inicialmente fazer uma curva de calibração.

A.2.1 Curva de Calibração

Foram preparadas soluções de água destilada e álcool grau análise em concentrações entre 0 e 50%. De cada solução foram preparados 10 mL. Estas soluções foram reservadas e foram diluídas a 33%. Depois de diluídas foram feitas as amostras para ser medidas no cromatógrafo.

Inicialmente, foram utilizados *vials* para fazer a leitura da composição de cada solução diluída. Cada *vial* deve conter aproximadamente 1000 μL das substâncias distribuídos da seguinte maneira 20 μL da mistura (solução diluída) para ser analisada e 980 μL de metil etil cetona (MEK), usada como substancia de referência. Após de fazer a preparação, as análises são realizadas no cromatógrafo, enviando o valor da absorbância e os valores das concentrações, para com estes dados estabelecer a curva de calibração.

A coluna utilizada foi Rtx®-5 a qual é a empregada para as misturas água-etanol. Depois do tratamento e da leitura no cromatógrafo foi estabelecida a curva de calibração para a determinação.

As curvas de calibração para a composição mássica e a composição volumétrica, estão relacionadas da seguinte maneira:

Composição volumétrica

$$y^v = 0,0002 A - 3,5667$$

Com: y^v : Composição volumétrica

A: Absorbância no equipo de cromatografia gasosa.

Composição mássica

$$y^m = 0,0002 A - 3,6551$$

Com: y^m : Composição mássica

A: Absorbância no equipo de cromatografia gasosa.

Para a análise das amostras foi necessário, considerar a composição volumétrica do álcool nas amostras analisadas do experimento.

Tabela A.1 Resultados da primeira unidade

<i>Experimento</i>	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Composição de etanol</i> $\frac{\text{ml etanol}}{\text{ml mistura}}$
<i>Condição inicial</i>	T_0	10
1	81,7	45,1
2	90	44,0
3	72	48,7
4	81,7	44,6
<i>Condição final</i>	T_0	13,0

Fonte: Autor (2017)

A curva gerada para a composição volumétrica foi a usada para expressar os resultados no experimento do primeiro estágio. Nos outros experimentos, os resultados foram avaliados por densimetria.

B.3 DENSIMETRIA

A curva de calibração foi realizada da seguinte maneira: foram feitas soluções de etanol água, com relação das massas desde 0% até 50% em etanol, e obteve-se a curva de calibração para determinar o erro do densímetro usado para determinar a composição de etanol obtido no topo da coluna. Os resultados são relacionados na seguinte tabela.

Tabela A.2 Dados para a curva de calibração com o densímetro

% volume	% volume densímetro
4	0
10	5
24	17
38	32
44	37
50	43

Fonte: Autor (2016).

Depois de ter feito as medidas, foi calculada a curva de calibração, que é utilizada para fazer a correção da medida feita no densímetro, em comparação com a medida real e se encontra relacionada a continuação.

Composição volumétrica

$$\%v_c = 0.943 \%v_m - 4.3859$$

Com: $\%v_m$: Porcentagem em volume medido (Gay Lussac)

$\%v_c$: Porcentagem em volume corrigido (Gay Lussac).

De esta maneira se avaliaram os resultados das amostras resultantes obtidas no topo da coluna.