

Marcelo Vargas Querino

**DESTILAÇÃO MULTICOMPONENTE DE NAFTA SINTÉTICA
EM COLUNA DE FILME DESCENDENTE EM SÉRIE**

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.

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

Coorientador: Prof. Dr. Ricardo Antonio
Francisco Machado

Florianópolis
2018

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

Querino, Marcelo Vargas

Destilação multicomponente de nafta sintética em coluna de filme descendente em série / Marcelo Vargas Querino ; orientador, Cintia Marangoni, coorientador, Ricardo Antonio Francisco Machado, 2018.

156 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Coluna de destilação não convencional. 3. Separação multicomponente. 4. Nafta sintética. 5. Nafta alquilada. I. Marangoni, Cintia. II. Machado, Ricardo Antonio Francisco. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Marcelo Vargas Querino

**DESTILAÇÃO MULTICOMPONENTE DE NAFTA SINTÉTICA
EM COLUNA DE FILME DESCENDENTE EM SÉRIE**

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

Florianópolis, 28 de agosto de 2018.

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

Banca Examinadora:

Prof.^a Cintia Marangoni, Dr.^a
Orientadora – Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Ricardo Antonio Francisco Machado, Dr.
Coorientador – Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Ariovaldo Bolzan, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Joel Gustavo Teleken, Dr.
Universidade Federal do Paraná

Prof. Rodolfo César Costa Flesch, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

AGRADECIMENTOS

À professora e orientadora Cinta Marangoni, pela dedicação e incentivo em todos os momentos da elaboração deste documento.

Ao professor e coorientador Ricardo A. F. Machado, pela confiança e apoio.

Aos professores membros da banca desta defesa, pela leitura, críticas e sugestões.

À Universidade Federal de Santa Catarina, ao Programa de Pós Graduação de Engenharia Química, à coordenadora Cintia Soares, ao secretário Edvilson. A todos os servidores do curso de Engenharia Química.

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo pelo auxílio financeiro.

Ao Professor Julio N. Rico, sempre solícito em auxiliar quando era requisitado. As secretárias Clarissa e Janice.

Aos professores Pedro Arroyo e Antonio José.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Controle e Processos de Polimerização. Ana Paula, Rodrigo Aguiar, Tiago, Iaçana, Valdemar, Gean, Maria Tereza, José Luiz, Guilherme, Gabriel, Luiz, Letícia, Rafael, Ricardo. Aos companheiros Crisóstomo, Vódice, Bryan, Miriam. Não posso deixar de mencionar, Kely e Edson, obrigado pela acolhida, compadres.

À minha família, presente em todas as decisões dos novos rumos.

E a Daniela Castamann, meu amor. Sou eternamente grato pela paciência e compreensão para a realização deste trabalho.

E a Deus, base de tudo.

RESUMO

Nesta tese estão apresentados os resultados experimentais obtidos na separação de misturas multicomponentes em coluna de destilação de filme descendente assistida por termossifão (câmara de vapor). O tema envolve a exigência crescente em se realizar o processo de modo a obter a maior eficiência energética. Foram utilizadas misturas de nafta sintética e nafta alquilada para investigar o comportamento da separação na unidade em questão, bem como, a separação multicomponente em uma série de colunas. Verificou-se que o modo de operação da câmara de vapor em perfil apresenta melhores resultados do que o isotérmico. Também se observou que a diferença de temperatura estabelecida entre as correntes da base e topo tem influência no fator de separação. Aliado a isso há um menor consumo de energia por parte do evaporador em torno de 20 % quando comparado à coluna de destilação convencional simulada no software Hysys[®]. Em relação ao estudo da separação utilizando uma sequência de colunas, constatou-se que para o presente caso, a sequência indireta é mais adequada. O processo realizado em uma série também é mais vantajoso do ponto de vista energético, pois resultou em uma redução total de energia para as três colunas da série em torno de 12 % comparada à unidade convencional. Para os melhores experimentos, os valores das eficiências energéticas foram superiores a 95 %, caracterizando a conservação desta propriedade. Por outro lado, os valores das eficiências exergéticas dos melhores experimentos foram superiores a 85 %. Portanto, a coluna de filme descendente é indicada para separar misturas multicomponentes como nafta sintética.

Palavras-chave: Coluna de destilação não convencional. Separação multicomponente. Nafta sintética. Nafta alquilada.

ABSTRACT

In this thesis are presented the experimental results obtained in the separation of multicomponent mixtures in thermosyphon assisted falling film distillation column (vapor chamber). The current theme involves the increasing requirement to carry out the process in order to obtain the highest energy efficiency. So in this investigation mixtures of synthetic naphtha and alkylated naphtha were used to investigate the separation behavior in the unit in question as well as the multicomponent separation in a series of columns. It has been found that the mode of operation of the profile vapor chamber presents better results than isothermal. It was also observed that the temperature difference established between base and top influences the separation factor. Allied to this there is a lower energy consumption by the evaporator around 20% compared to the simulate in Hysys[®] software. With respect to the separation study using a column sequence, it has been found that for the present case, the indirect sequence is more suitable. The process accomplished in a series is also more advantageous from the energy point of view as it resulted in a total energy reduction for the three columns in the series of 12%. For the best experiments, the energy efficiency values were higher than 95%, characterizing the conservation of this property. On the other hand, the values of the exergetic efficiencies of the best experiments were higher than 85%, indicating the irreversibility of the process. Therefore, the falling film column is indicated for separating multicomponent blends such as synthetic naphtha.

Keywords: Unconventional distillation column. Multicomponent separation. Synthetic naphtha. Alkylate naphtha.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Custo da implantação de uma coluna de destilação convencional e estado ideal de um processo genérico.	30
Figura 2.2 – Separação de misturas multicomponentes: sequência direta (a), sequência indireta (b) e Petlyuk (c).	31
Figura 2.3 - Representação esquemática de uma coluna de parede dividida em diagonal (a) e descentralizada (b), e fotografia em detalhe da parede descentralizada da empresa Montz (c).	32
Figura 2.4 - Principais configurações de colunas de destilação assistidas por bombas de calor.	34
Figura 2.5 - Diagrama esquemático de uma coluna de destilação com integração interna de calor (HIDiC).....	36
Figura 2.6 – Fotografia e representação esquemática do movimento ondulatório gerado em um escoamento por filme descendente, em (a) e (b), respectivamente, em (c) escoamento no interior de um tubo vertical e em (d) tubo vertical inclinado em 10°.	41
Figura 2.7 – Representação do efeito Marangoni de um fluido escoando verticalmente em uma superfície.	43
Figura 2.8 – Exemplos de diferentes arranjos de colunas de destilação para a separação de mistura multicomponente com 4 compostos.....	54
Figura 2.9 – Distintos arranjos utilizados para a separação de um mistura multicomponente com 4 compostos.	55
Figura 2.10 – Representação dos termos de exergia utilizados no cálculo de uma corrente de fluido.	60
Figura 3.1 – Etapas do trabalho.	63
Figura 3.2 – Fotografia da unidade experimental de destilação de filme descendente assistida por termossifão.	64
Figura 3.3 – Esquema representativo do corte longitudinal da unidade ilustrando o tubo de destilação e câmara de vapor.	65

Figura 3.4 – Representação esquemática simplificada da unidade de destilação.	66
Figura 4.1 – Valores de temperaturas dos termopares 1 e 10 ao logo do tempo e respectivas derivadas e potência fornecida ao evaporador dos experimentos da coluna 1 em modo isotérmico de temperatura na câmara de vapor.	81
Figura 4.2 – Valores médios das frações mássicas dos componentes separados na coluna de filme descendente operada em modo isotérmico.	82
Figura 4.3 – Valores médios e desvios padrão do fator de separação e da fração mássica do hexano na corrente de topo na coluna de filme descendente operada em modo isotérmico.	83
Figura 4.4 – Representação dos valores médios e desvios padrão para a vazão e temperatura de topo e a fração mássica do hexano no topo obtidos na primeira coluna em modo isotérmico.	84
Figura 4.5 – Efeitos principais na fração mássica do hexano na corrente de topo para os experimentos da primeira coluna em modo isotérmico.	86
Figura 4.6 – Superfície de resposta da fração mássica do hexano na corrente de top em função das temperaturas de alimentação e da câmara de vapor em T_1 dos experimentos realizados em modo isotérmico na primeira coluna.	86
Figura 4.7 – Representação dos valores médios e desvios padrão da diferença de temperatura entre a base e o topo, e da potência mássica na separação de nafta sintética na coluna de filme descendente operada em modo isotérmico.	88
Figura 4.8 – Valores de temperaturas dos termopares 1 e 10 ao logo do tempo e respectivas derivadas, e potência fornecida ao evaporador para os experimentos da coluna 1 em modo perfil de temperatura na câmara de vapor.	89

Figura 4.9 – Valores médios das frações mássicas dos componentes separados na coluna de filme descendente operada em modo de perfil de temperatura.	90
Figura 4.10 – Valores médios e desvio padrão do fator de separação na coluna 1 operada em modo de perfil de temperatura na câmara de vapor.	91
Figura 4.11 – Representação dos valores médios e desvios padrão para a vazão e temperatura de topo e a fração mássica do hexano no topo obtidos nos experimentos da coluna 1 em modo de perfil de temperatura na câmara de vapor.	92
Figura 4.12 – Efeitos principais na fração mássica do hexano na corrente de topo para os experimentos da primeira coluna operada em modo perfil de temperatura na câmara de vapor.	93
Figura 4.13 – Superfícies de resposta da fração mássica do hexano na corrente de topo em função das temperaturas de alimentação, da câmara de vapor em T_1 e da vazão de alimentação dos experimentos realizados em modo perfil de temperatura na primeira coluna	94
Figura 4.14 - Representação dos valores médios e desvios padrão da diferença de temperatura entre a base e o topo, e da potência mássica na separação de nafta sintética na coluna 1 operada em modo perfil de temperatura.	95
Figura 4.15 – Resultados das eficiências energética e exergética dos experimentos de separação de nafta sintética em coluna de filme descendente.	109
Figura 4.16 – Cromatogramas das correntes de base e topo da separação de nafta alquilada realizadas na coluna de filme descendente.	113
Figura 4.17 – Valores de temperaturas dos termopares 1 e 10 ao logo do tempo e respectivas derivadas, e potência fornecida ao evaporador para os experimentos da coluna de filme descendente na separação de nafta alquilada de uma empresa do ramo de P&G.	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1– Fluidos e condições experimentais utilizados no escoamento interno de uma coluna de filme descendente.....	40
Tabela 2.2 – Resumo das principais vantagens e desvantagens das colunas de destilação não convencionais.	47
Tabela 3.1 – Principais equipamentos físicos associados à coluna.	67
Tabela 3.2 – Equipamentos periféricos à coluna de destilação de filme descendente.	68
Tabela 3.3 – Componentes utilizados na aquisição de dados.....	69
Tabela 3.4 – Fatores e respectivos valores mínimo e máximo utilizados nos experimentos de separação da nafta sintética da coluna 1.....	71
Tabela 3.5 – Componentes chaves definidos para a simulação na coluna de destilação convencional.	74
Tabela 4.1 - Comparação entre as séries diretas sequenciais e não sequenciais dos componentes chaves pesados na separação de nafta sintética.....	78
Tabela 4.2 – Teste de Tukey para os experimentos realizados em modo perfil de temperatura e isotérmico.	96
Tabela 4.3 – Comparação dos resultados em modo perfil de temperatura da coluna 1 (experimento 16) e uma coluna convencional de destilação simulada no Hysys®.	97
Tabela 4.4 – Estimativas dos valores das propriedades físicas da mistura de nafta sintética na condição de alimentação para o experimento 16 da coluna 1.	98
Tabela 4.5 – Valores da espessura do filme e número de Reynolds no experimento 16 da coluna 1 e dados de outros autores. ...	99
Tabela 4.6 – Resultados dos experimentos complementares da primeira coluna na separação de nafta sintética, contendo os valores médios e respectivos desvios padrão as frações mássicas do hexano e do ciclohexano nas correntes de topo e vazão de topo.....	101

Tabela 4.7 – Resultados dos experimentos 21 a 24 da segunda coluna da série na separação de nafta sintética, contendo os valores médios e respectivos desvios padrão da fração mássica do hexano na corrente de topo e vazão de topo.	103
Tabela 4.8 – Comparação dos resultados em modo perfil de temperatura da coluna 2 (experimento 21) e uma coluna convencional de destilação simulada no Hysys®	103
Tabela 4.9 – Resultados dos experimentos da terceira coluna da série na separação de nafta sintética, contendo os valores médios da fração mássica do hexano na corrente de topo e vazão de topo.	104
Tabela 4.10 – Comparação dos resultados em modo perfil de temperatura da coluna 3 (experimento 26) e uma coluna convencional de destilação simulada no Hysys®	105
Tabela 4.11 – Valores estimados dos números de Reynolds e Nusselt para os melhores experimentos de cada série em coluna de filme descendente na destilação de nafta sintética.	106
Tabela 4.12 – Comparação dos valores de coeficiente global de transmissão de calor obtidos em experimentos de filme descendente	108
Tabela 4.13- Comparação dos valores de fluxo de calor obtidos nos experimentos de nafta sintética	108
Tabela 4.14 – Resumo da comparação dos melhores experimentos e as colunas convencionais de destilação simuladas.	110
Tabela 4.15 – Valores das eficiência termodinâmicas obtidos para os melhores experiemntos na coluna de filme descendente comparados aos valores simulados.	111
Tabela 4.16 – Condições experimentais empregadas nos experimentos de separação de nafta alquilada na coluna de filme decendente e respostas obtidas.	112

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
API	Instituto Americano do Petróleo (do inglês <i>American Petroleum Institute</i>)
ARA	Amsterdã-Roterdã-Antuérpia
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais (do inglês <i>American Society for Testing Materials</i>)
BTX	Benzeno tolueno xileno
C/H	Relação carbono hidrogênio
DESTUBCAL	Desenvolvimento de Tecnologia de Destilação por Tubo de Calor
DWC	Coluna de p arede dividida (do inglês <i>Dividing Wall Column</i>)
FPSO	Unidade flutuante de produção, armazenamento e transferência de petróleo (do inglês <i>Floating, Production, Storage and Offloading</i>)
FUGK	Fenske-Underwood-Gilliland-Kirkbride
HIDiC	Coluna de destilação integrada energeticamente (do inglês <i>Heat Integrated Distillation Column</i>)
IEA	Agência Internacional de Energia (do inglês <i>International Energy Agency</i>)
LABTUCAL	Laboratório de Tubos de Calor
LCP	Laboratório de Controle e Processos de Polimerização
MESH	Material energia somatório entalpia
MME	Ministério de Minas e Energia
MVR	Recompressão mecânica do vapor (do inglês <i>Mechanical vapour recompression</i>)
OPEP	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
PR	Peng-Robinson
SRK	Soave-Redlich-Kwong
TVR	Recompressão térmica do vapor (do inglês <i>Thermal Vapor Recompression</i>)
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UNIQUAC	Universal-Quase-Chemical
VR	Recompressão do vapor (do inglês <i>Vapor recompression</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

<i>a</i>	tratamento envolvido	
<i>A</i>	área	m^2
<i>B</i>	vazão da corrente de base	$m^3 \cdot h^{-1}$
<i>D</i>	vazão da corrente de destilado	$m^3 \cdot h^{-1}$
<i>Di</i>	diâmetro interno	mm
<i>De</i>	diâmetro externo	mm
<i>f</i>	número de graus de liberdade	
<i>F</i>	vazão da corrente de alimentação	$m^3 \cdot h^{-1}$
<i>FC</i>	controlador de vazão	
<i>g</i>	aceleração da gravidade	$m \cdot s^{-2}$
<i>H</i>	entalpia	$J \cdot kg^{-1}$
<i>I</i>	irreversibilidade do processo	
<i>Ka</i>	número de Kapitza	
<i>L</i>	comprimento do tubo	mm
<i>L</i>	fase líquida	
<i>n</i>	número de repetições dos tratamentos	
<i>P</i>	pressão	Pa
<i>q</i>	amplitude total estudentizada	
<i>q</i>	fluxo de calor	$kW \cdot m^{-2}$
<i>Q</i>	vazão mássica	$kg \cdot h^{-1}$
<i>Q</i>	calor	W
<i>NA</i>	número do estágio da alimentação	
<i>NT</i>	número de estágios totais da coluna	
<i>Nu</i>	número de Nusselt	
<i>R</i>	constante universal dos gases	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
<i>Re</i>	número de Reynolds	
<i>Rr</i>	razão de refluxo	
<i>S</i>	entropia	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
<i>SQ</i>	quadrado médio residual	
<i>t</i>	tempo	s
<i>T</i>	temperatura	°C
<i>U</i>	coeficiente global de transferência de calor	$kW \cdot m^{-2} \cdot ^\circ C^{-1}$
<i>V</i>	fase vapor	
<i>x</i>	fração mássica ou molar	
<i>W</i>	potência ou trabalho	W

Símbolos gregos

α	nível de significância	
Γ	vazão mássica do perímetro molhado	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
δ	espessura do filme	mm
Δ	variação de	
ε	exergia	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$
η	eficiência energética	
μ	viscosidade	$\text{Pa}\cdot\text{s}$
ρ	massa específica	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
ξ	eficiência termodinâmica	
σ	tensão superficial	$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
ψ	eficiência exergetica	

Subscrito

O	estado padrão
a	alimentação
ac	acumulador
b	base
c	condensador ou crítico
en	entrada de massa no sistema
ev	evaporador
f	física
ge	gerado
mi	mistura
min	mínimo
pu	pulmão
q	química
r	refervedor ou retenção
sai	saída de massa do sistema
t	topo
v	vapor do interior da câmara de vapor
$v.c.$	volume de controle

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	OBJETIVO GERAL	26
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
1.3	ESTRUTURA DO TRABALHO	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1	COLONAS DE DESTILAÇÃO CONVENCIONAIS	29
2.2	COLONAS DE DESTILAÇÃO NÃO CONVENCIONAIS	31
2.2.1	<i>Colunas de paredes divididas</i>	31
2.2.2	<i>Colunas de destilação assistidas por bombas de calor</i>	33
2.2.3	<i>Colunas com integração interna de calor</i>	35
2.2.4	<i>Colunas de destilação cíclica</i>	37
2.2.5	<i>Destilação molecular</i>	38
2.2.6	<i>Escoamento em filme descendente</i>	38
2.2.6.1	Colunas de destilação de filme descendente	43
2.2.6.2	Projetos desenvolvidos pelo grupo de pesquisa	44
2.2.7	<i>Comparação entre as colunas não convencionais</i>	46
2.3	NAFTA PETROQUÍMICA	47
2.3.1	<i>Formas de obtenção</i>	48
2.3.2	<i>Usos</i>	50
2.3.3	<i>Destilação de nafta</i>	51
2.3.4	<i>Destilação de misturas multicomponentes</i>	52
2.4	CONSIDERAÇÕES SOBRE O SOFTWARE HYSYS®	56
2.5	PARÂMETROS ESTIMADOS EM UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO DE FILME DESCENDENTE	57
3	MATERIAIS E MÉTODOS	63
3.1	DESCRIÇÃO DA UNIDADE EXPERIMENTAL	64
3.1.1	<i>Equipamentos físicos associados à coluna de destilação</i>	67
3.1.2	<i>Dispositivos elétricos e instrumentais associados à coluna de destilação</i>	68
3.2	TESTES EXPERIMENTAIS COM NAFTA SINTÉTICA	69
3.2.1	<i>Análises químicas da nafta</i>	72
3.3	SIMULAÇÕES DA DESTILAÇÃO DE NAFTA EM COLUNA CONVENCIONAL	73
3.4	TRATAMENTOS MATEMÁTICOS DAS VARIÁVEIS RESPOSTAS	74
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	77

4.1	SIMULAÇÕES PRELIMINARES DA NAFTA SINTÉTICA EM COLUNA CONVENCIONAL.....	77
4.2	SEPARAÇÃO DE MISTURA MULTICOMPONENTE EM COLUNA DE FILME DESCENDENTE	79
4.2.1	<i>Resultados na separação da nafta sintética da coluna 1...</i>	79
4.2.1.1	Coluna 1 câmara operada em condição isotérmica	80
4.2.1.2	Coluna 1 câmara operada com perfil de temperatura	88
4.2.1.3	Definição da melhor separação na coluna 1.....	95
4.2.1.4	Comparação entre nafta sintética e misturas binárias	98
4.2.1.5	Coluna 1 experimentos complementares.....	100
4.2.2	<i>Coluna 2 modo perfil de temperatura</i>	102
4.2.3	<i>Coluna 3 modo perfil de temperatura</i>	104
4.2.4	<i>Considerações gerais dos experimentos com nafta sintética</i>	105
4.2.4.1	Determinação dos números de Reynolds e Nusselt.....	106
4.2.4.2	Determinação do ângulo de contato do filme	106
4.2.4.3	Determinação do coeficiente global de transmissão de calor	107
4.2.4.4	Determinação das eficiências energética e exérgica.....	108
4.2.5	<i>Resultados globais dos melhores experimentos comparados aos simulados.....</i>	110
4.3	EXPERIMENTOS COM NAFTA ALQUILADA	111
5	CONCLUSÃO	117
	REFERÊNCIAS.....	119

1 INTRODUÇÃO

É de extrema necessidade, em qualquer setor produtivo, a adoção de práticas novas, não usuais, que permitam otimizar os recursos financeiros desde que não existam conflitos, por exemplo, com os setores técnico, econômico, jurídico, ambiental e de segurança. Na indústria do petróleo e gás, face ao uso e à maior acessibilidade de outras fontes de energia, o emprego de tais práticas é imprescindível.

No âmbito mundial, a demanda por energia ocasiona o fortalecimento desta como uma questão de segurança para o desenvolvimento das nações. As preocupações ambientais incentivam o uso de fontes de energias renováveis, de modo que o termo eficiência energética torna-se um assunto corriqueiro. Há indícios de desaceleração no consumo de energia global devido ao uso mais eficiente da energia (BRITISH PETROLEUM, 2017). Enfrenta-se uma transição energética, na qual, a “era do hidrocarboneto” dará lugar a outro protagonista, renovável ou mesmo não renovável.

As tendências da indústria petrolífera mundial focam a exploração dos hidrocarbonetos em águas marinhas profundas (*marine deep water*), em camadas terrestres profundas (*onshore deep layer*) e em óleo e gás não convencional (*unconventional oil & gas*). Desta forma, acredita-se que o pico de produção mundial seja ao redor de 2040, e estima-se a sobrevivência da exploração por mais 150 anos (ZOU et al., 2015), o que justifica os incentivos às pesquisas neste setor.

Vale registrar as recentes e constantes descobertas dos reservatórios de gás de folhelho (*shale gas*) principalmente nos Estados Unidos, ocasionados por avanços tecnológicos, que permitiram o aumento da produção, alcançando a marca de 11 milhões de barris de petróleo por dia (BRITISH PETROLEUM, 2015). Desde então, esse país tem sido considerado o maior produtor mundial de petróleo, apesar de toda a controvérsia quanto ao modo de exploração, bem como possíveis e/ou comprovados danos ambientais às águas subterrâneas e superficiais e ao ar (ZOU et al., 2015; ANNEVELINK; MEESTERS; HENDRIKS, 2016). No caso específico brasileiro, o cenário sofre várias transformações, como na fronteira de exploração em águas profundas e ultra profundas. O petróleo é parte integrante da segurança energética do país, portanto exige-se que a disponibilização e o uso dessa forma de energia desencadeiem-se na melhor utilização possível desse recurso finito. Enfatiza-se, ainda, a realidade dos campos de extração nacional que, por possuírem características de óleos extrapesados, necessitam da adição de diluente, a fim de reduzir tanto a densidade quanto a

viscosidade da mistura, para proporcionar um melhor escoamento. Desta maneira, a obtenção deste diluente na área marítima (*offshore*) é almejada, visto que representaria maior vantagem econômica, e menor risco de poluição ambiental, ao reduzir o número necessário de transferências pelas unidades flutuantes de produção, estocagem e transferência de óleo (*Floating, Production, Storage and Offloading – FPSO*).

Após a etapa de exploração, segue-se a produção, o transporte e o refino. Nesta última, compostos químicos presentes em um petróleo são destilados em vários pontos de corte (*cut points*). Exemplos dessas frações são: a gasolina, a nafta, o querosene, o gás óleo, o óleo combustível, nas quais os compostos estão compreendidos entre distintos valores de pontos de orvalho (*dew points*). Em todos os casos, a separação é realizada por meio de unidades de destilação multicomponentes.

Na cadeia petrolífera, as colunas de destilação são os principais consumidores de energia, possuindo baixa eficiência energética, entre 5 % a 20% (GUTIÉRREZ-GUERRA et al., 2014). Neste contexto, é necessário adotar práticas, não convencionais à coluna de destilação, já na fase de projeto ou em operação, com o intuito de reduzir os recursos energéticos e hídricos durante a operação da unidade de destilação. Para isto ser viável, estudos por simulações, por plantas pilotos e/ou plantas reais fazem-se necessários a fim de que a indústria migre e prefira essas novas formas mais eficientes (DEJANOVIĆ; MATIJASEVIĆ; OLUJIĆ, 2010; KISS, 2014; IWAKABE et al., 2006). Exemplos relacionados a esta prática podem ser citados no caso de colunas com pré-fracionadores internos à coluna (parede dividida), ou com recompressão de vapor (bombas de calor), já empregadas em alguns casos industriais constatando-se a redução energética. No entanto, tais aplicações exigiram apenas pequenas adaptações em unidades já existentes e não consistem de novas práticas adotadas desde a concepção de um projeto.

Uma alternativa promissora é a utilização de colunas de destilação por filme descendente. A principal característica deste tipo de unidade é a formação de um filme líquido de pequena espessura que escoar no sentido longitudinal da superfície interna do duto de destilação na posição vertical. O escoamento da mistura na forma de filme proporciona um aumento na transferência de massa e de calor, e consequentemente uma redução no consumo de energia da unidade. Para que esta alternativa seja utilizada industrialmente é necessário aumentar a área de troca térmica, que é possível de ser realizada ao construir a unidade com um feixe de tubos, por exemplo.

No Laboratório de Controle e de Processos de Polimerização (LCP), ligado ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos desta Universidade, os estudos desenvolvidos na área de separação de processos consideram as novas formas de fornecimento de calor a uma unidade de destilação bem como novas concepções de operação deste processo. Para tanto, duas unidades de destilação estão instaladas, uma fracionada (convencional) e uma de coluna de filme líquido descendente.

A respeito da coluna convencional, contendo pratos perfurados, Marangoni (2005) verificou a distribuição de energia necessária ao funcionamento da unidade entre os pratos. Com isso uma estratégia de controle com ação distribuída nos pratos para minimizar os transientes de operação foi proposta. A coluna automatizada utiliza a tecnologia *Foundation Fieldbus*, que permite supervisionar e controlar a unidade possibilitando que sejam testadas estratégias de controle avançadas, como cascata e *feedforward* para controlar a vazão de alimentação e o nível da base (PASETTI, 2005). Teleken (2009) representou, por meio da fluidodinâmica computacional, o escoamento líquido-vapor em prato perfurado desta unidade de destilação. Posteriormente, Werle (2012) desenvolveu modelos inferenciais empregados pelo controlador para manipular o *set point* de alguma variável controlada de forma a corrigir uma propriedade fora da especificação, realizando-se as simulações no software Hysys®.

No caso da unidade de filme líquido descendente, uma nova forma de fornecimento de energia foi proposta pelo uso de tubos de calor (termossifão do tipo câmara de vapor) com o intuito de distribuir axialmente a energia fornecida à unidade. (TAVARES, 2010). Em conjunto, propôs-se um sistema de distribuição da alimentação para a formação do filme líquido (TELEKEN, 2013) e foram destiladas, em pressão atmosférica, misturas binárias em uma unidade de vidro (PARISOTTO, 2013). Os resultados viabilizaram a construção de uma unidade de aço, fruto da cooperação com o Laboratório de Tubos de Calor (LABTUCAL), ligado ao Departamento de Engenharia Mecânica da mesma Universidade, por meio da continuidade do projeto denominado “Desenvolvimento de tecnologia de destilação por tubo de calor” (DESTUBCAL). Na unidade de aço foram destiladas misturas binárias de trietilenoglicol-água (PERUZZO, 2013) e de monoetilenoglicol-água (PIRES, 2016). Este último apresentou a proposta do uso da destilação em série direta, na qual a corrente da base da primeira coluna de destilação foi utilizada para compor uma nova mistura que é destilada na unidade. Recentemente, dentro desta linha de

investigação, Parra (2017) processou uma mistura binária de etanol-água em uma série direta composta por três colunas.

Neste contexto, sendo relevantes os resultados já alcançados com a utilização da coluna de filme descendente para separação de misturas binárias, neste trabalho propõe-se a investigação da separação de uma mistura multicomponente, especificamente a nafta sintética. Também verificou-se a destilação da nafta alquilada nessa unidade. No cenário de exploração de petróleo, a nafta possui um relevante uso como diluente de frações pesadas de petróleo. No entanto, conforme já citado, é necessário realizar a separação desta fração do óleo no refino e transportar tal diluente até o local de exploração, demandando custos elevados. O emprego de unidades de destilação diretamente no local da exploração, de forma a obter tal diluente, é limitado devido às características construtivas de colunas convencionais, entre estas, a altura das unidades. Os estudos realizados com a proposta de unidade de filme líquido descendente com fornecimento de calor por termossifão demonstram que a redução de energia necessária em uma unidade com dimensões reduzidas.

No entanto, é necessário ainda avaliar estudos relacionados ao desempenho da unidade para operação com hidrocarbonetos, com o conceito de separação de uma fração da mistura a ser utilizada como diluente, bem como da separação de misturas multicomponentes, como o caso da nafta. Uma vez que não se tem conhecimento de investigações relacionadas ao emprego de uma unidade similar, operando em pressão atmosférica, para tal finalidade, considera-se esta proposta de tese relevante para o setor de petróleo e gás. Em relação às colunas convencionais, já é realidade a destilação múltiplo-efeito, ou seja, aquelas nas quais se faz a utilização de uma sequência de colunas. Porém a investigação do comportamento das misturas multicomponentes em colunas de filme descendente não foi avaliada.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é analisar a separação multicomponente de nafta sintética em uma coluna de destilação de filme descendente.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Quanto aos objetivos específicos tem-se: filme

- a) propor condições operacionais para processar a nafta sintética, a partir de simulações no software Hysys[®] de unidades convencionais de destilação;
- b) analisar e comparar as formas de fornecimento de energia ao processo de destilação por filme descendente, de modo a obter a partir de um planejamento experimental a melhor condição experimental na separação da nafta sintética;
- c) propor a destilação em série de uma mistura multicomponentes para a obtenção de frações específicas, de modo a enriquecer a fração mássica do componente chave leve;
- d) determinar as eficiências energética e exergética do tubo de destilação;
- e) realizar a destilação de uma mistura multicomponente de nafta alquilada.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está estruturado em 5 capítulos. Neste primeiro foi apresentada a introdução, contextualizando e justificando o trabalho. No Capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica, abrangendo as colunas convencionais e não convencionais utilizadas na destilação de misturas multicomponentes. Descreve-se com mais detalhes a fração a ser destilada, a nafta. Na sequência apresenta-se a metodologia utilizada neste trabalho no Capítulo 3. Os resultados e discussões são apresentados no Capítulo 4. As conclusões são descritas no Capítulo 5. Por fim são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são descritos aspectos relacionados às colunas convencionais e não convencionais de destilação. Após a ênfase à coluna de filme descendente, utilizada neste trabalho, aborda-se o material a ser destilado – uma fração típica da indústria do petróleo, ou seja, a nafta petroquímica.

2.1 COLUNAS DE DESTILAÇÃO CONVENCIONAIS

A modernização de um determinado processo de destilação pode ser alcançada por várias maneiras. Por exemplo, com o uso mais eficiente dos equipamentos disponíveis, com o ajuste das condições de operação, com a substituição dos elementos internos da coluna, uso de pratos ou recheios, rearranjo das colunas existentes em uma sequência mais complexa, ou com o emprego de correntes laterais. Também se utilizam mais de uma dessas práticas ao mesmo tempo (RESEARITS; REBEAU; THURBER, 2015; OLUJIC et al., 2009).

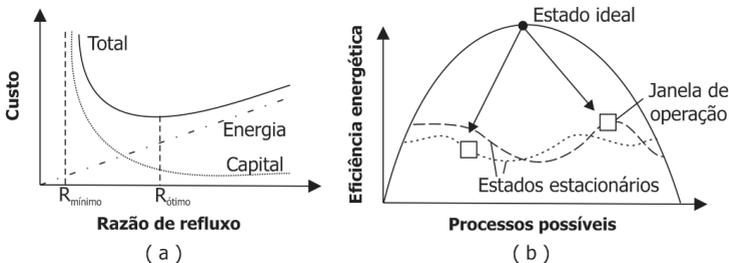
A título de exemplificação, no caso da existência de uma única coluna de destilação, Lee e Long (2014) mencionam que a integração energética pode ser adotada de inúmeras formas, como na utilização de bombas de calor, na divisão da alimentação, no uso de refeedores ou condensadores laterais, e em mudanças na pressão de operação. Estas implicam na redução das quantidades necessárias de utilidades do processo (DHOLE; LINNHOFF, 1993).

No que diz respeito à destilação convencional, essa prática já é adotada em várias indústrias, uma vez que a principal desvantagem desse processo de separação são os custos operacionais que podem atingir até 50% dos custos da unidade, conforme citado por Kiss e Bildea (2011). Este fato é compreendido pela necessidade em fornecer calor ao refeedor da coluna de destilação e, ao mesmo tempo, pela remoção de uma quantidade similar de calor pelo condensador da coluna (BRUINSMA; SPOELSTRA, 2010), que implicará na separação desejada dos componentes. De fato, uma desvantagem da destilação é a baixa eficiência energética.

Ao serem projetadas, colunas de destilação convencionais necessitam que as questões de pressão de operação, vazão de refluxo, condições da alimentação e do condensador sejam analisadas com maior rigor para que uma maior eficiência seja atingida (SMITH, 2005). A menor pressão implica na redução do calor latente de vaporização dos compostos, na diminuição da temperatura do refeedor e do

condensador. De um modo geral, esta é a alternativa adotada. A vazão de refluxo está diretamente associada à quantidade de energia necessária à coluna, e é inversamente proporcional aos custos de construção da coluna, como pode ser observado na Figura 2.1 (a). Faz-se menção a Nakaiwa e Ohmori (2009) ao proporem o uso do termo desconstrução, *detuning*, a mudanças de um processo do estado ideal para um estado factível, ou de outra forma, a economia de energia seria tão próxima quanto aos limites teóricos possíveis, como apresentado em (b) na mesma figura.

Figura 2.1 – Custo da implantação de uma coluna de destilação convencional e estado ideal de um processo genérico.



Fonte: Adaptado de Smith (2005) e Nakaiwa e Ohmori (2009).

Neste contexto, para reduzir os custos de capital e operacional, as indústrias que utilizam colunas de destilação têm opções de, ou modernizar as unidades já em operação, ou utilizar uma coluna não convencional. Especificamente na indústria petrolífera, a destilação multicomponente de um óleo cru é realizada em geral em duas unidades. A primeira é a torre atmosférica de destilação e a segunda é a torre a vácuo. Em ambas há correntes de retiradas laterais que fornecem produtos que possuem características específicas necessárias para posterior comercialização. Assim são separados por faixas de ebulição os inúmeros compostos, como exemplo a nafta. A presença de composições multicomponentes em cada grupo demonstra a dificuldade, por questões financeiras e, portanto energética, para proceder a uma separação mais seletiva. E este quesito pode ser solucionado pela implantação das novas tecnologias não convencionais uma vez que o objetivo principal de um processo de destilação é de obter o máximo rendimento com o menor dispêndio de energia. E isso pode ser realizado modificando-se a configuração da coluna e por modificar uma sequência de colunas, ou por utilizar ambas simultaneamente.

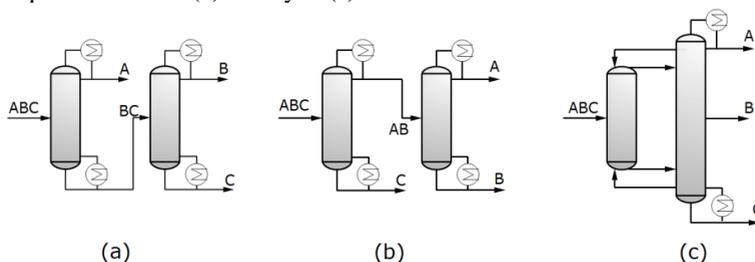
2.2 COLUNAS DE DESTILAÇÃO NÃO CONVENCIONAIS

A divisão das formas não convencionais de destilação é bem caracterizada por Kiss (2014). Nesse trabalho destacam-se as colunas de destilação com paredes divididas, as assistidas por bombas de calor, as com integração interna de calor, as de destilação cíclica, destilação reativa, destilação por membrana e destilação de alta centrifugação. Merecem destaque, na área da indústria petrolífera, as quatro primeiras mencionadas e estão descritas na sequência deste trabalho. Contudo, ressalta-se a ausência da menção à coluna de destilação de filme descendente, compreendida por haver poucos estudos no meio científico e industrial, e que é objeto de estudo deste trabalho.

2.2.1 Colunas de paredes divididas

No intuito de separar uma mistura multicomponente com n componentes por destilação, faz-se necessária uma sequência de $n-1$ colunas. A separação de uma mistura com três componentes, A (mais leve), B (intermediário) e C (mais pesado), é representada na Figura 2.2, onde em (a) e (b) representam-se as sequências direta e indireta, enquanto que (c) é a configuração denominada Petlyuk.

Figura 2.2 – Separação de misturas multicomponentes: sequência direta (a), sequência indireta (b) e Petlyuk (c).



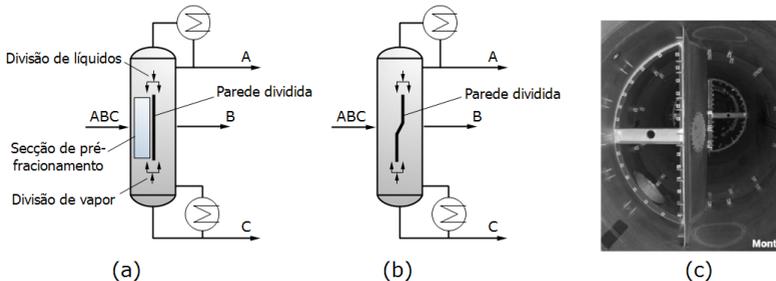
Fonte: Adaptado de Yildirim, Kiss e Kenig (2011).

A configuração Petlyuk é mais eficiente termicamente, pois as correntes de vapor e líquido que saem da primeira coluna são conectadas à segunda coluna diretamente (YILDIRIM; KISS; KENIG, 2011). É denominada na literatura como coluna de destilação acoplada termicamente. Há uma redução de 30% nos gastos energéticos na configuração Petlyuk quando comparada com as sequências direta e indireta (SCHULTZ et al., 2002; ASPRION; KAIBEL, 2010).

Durante a operação da coluna Petlyuk há a necessidade que a pressão do fundo do pré-fracionador seja menor que a da coluna principal, enquanto que a pressão do topo deve ser maior que a da coluna principal, o que acarreta dificuldades no controle (AGRAWAL, 1999). A complexa influência da pressão de operação afeta a volatilidade relativa entre os componentes, altera a vazão e a densidade do vapor, e ocasiona inundação (KISTER, 1992; LIU; JOBSON, 1999). Por esta razão, mesmo com esta configuração aceita industrialmente, ainda existe espaço para o estudo de melhorias do ponto de vista energético em unidades de destilação.

A realização da integração das duas colunas Petlyuk em apenas uma é definida como uma coluna de parede dividida (*Dividing-Wall Column – DWC*). Representada na Figura 2.3, esta configuração é também denominada como Kaibel (KAIBEL et al., 2006). Neste caso, é introduzida uma parede divisória ao longo do comprimento de toda ou de parte da coluna, sendo que a parede também pode estar deslocada em relação ao topo, ou ao fundo da coluna, e ao diâmetro, e pode ser ainda inclinada ou multidividida (DEJANOVIĆ; MATIJAŠEVIĆ; OLUJIĆ, 2010). Ainda, pode não ser soldada à coluna, Jansen et al. (2014) afirmam que a espessura das paredes não soldadas é em geral de 1,5 mm a 2 mm. A alimentação é introduzida na seção de pré-fracionamento e é defletida pela parede, a partir da qual os componentes mais leves, representados por A, seguem para cima e os mais densos, C, para baixo, porém os componentes intermediários, B, dividem-se nas direções descritas anteriormente.

Figura 2.3 - Representação esquemática de uma coluna de parede dividida em diagonal (a) e descentralizada (b), e fotografia em detalhe da parede descentralizada da empresa Montz (c).



Fonte: Adaptado de Kaibel et al. (2006) (a) e (b), e Asprion e Kaibel (2010) (c).

No topo da seção da coluna de parede dividida ocorre a divisão dos líquidos que escoam pela coluna para parte destes percolar a seção de pré-fracionamento e outra parte para a coluna principal. Há a necessidade de dividir o vapor que ascende a coluna nas duas partes referidas. Devido ao acoplamento dessas duas variáveis, o ajuste das divisões dificulta a controlabilidade da destilação (STRANDBERG; SKOGESTAD; HALVORSEN, 2010).

Os principais benefícios, comparados à clássica destilação contínua, são o alto rendimento termodinâmico devido à redução dos efeitos de remistura das fases promovendo uma redução entre 25 % a 40 % do gasto energético, além de elevada pureza para todas as correntes de saída, reduzidos custos de manutenção e a redução dos custos de investimento de até 30 % (GÓRAK; OLUJIĆ, 2014). Porém, há algumas limitações quanto à pressão de operação, aos tamanhos maiores de diâmetro e altura da coluna, e à grande amplitude de temperatura ao longo de toda coluna (DEJANOVIĆ; MATIJAŠEVIĆ; OLUJIĆ, 2010). E em alguns casos pode haver um gradiente de temperatura lateral, superior a 30 °C, o que não ocorre na coluna convencional (JANSEN et al., 2014), e desta maneira provocar a curvatura da coluna (ASPRION; KAIBEL, 2010).

Uma aplicação multipropósito com três modos de operação é descrita por Staak et al. (2014), e abrange a coluna de parede dividida utilizada em uma indústria de processamento químico, com mais de dois anos de campanha. Em virtude de novas demandas relacionadas a várias formas de operação, os autores descrevem como vantagens o alto grau de automação, de rendimento, da qualidade dos produtos, do grau de flexibilidade, e o baixo investimento e custos energéticos. O sistema pode operar ou em modo batelada, ou com pré-fracionador, ou com pós-fracionador.

As aplicações industriais na separação de misturas com três componentes da coluna de parede dividida são exploradas pela empresa BASF GE, com mais de 70 unidades em operação, sendo construídas pela empresa Montz GmbH, geralmente com recheios (YILDIRIM; KISS; KENIG, 2011). E também são utilizadas colunas de paredes divididas em colunas reativas (JEFFREY; SCOTT; BRUCE 2018).

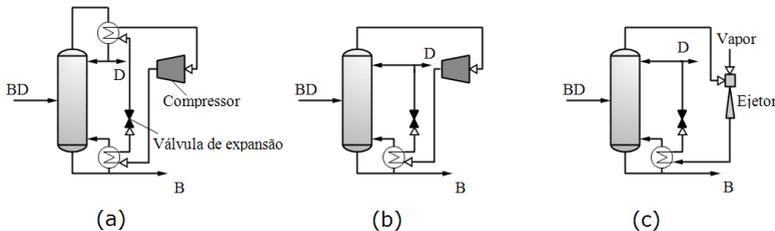
2.2.2 Colunas de destilação assistidas por bombas de calor

Uma bomba de calor é um dispositivo que transfere o calor de um local para o outro, ou seja, de uma fonte para um sumidouro, por meio do trabalho mecânico (MCMULLAN, 2003). Portanto, ocorre a

transferência de calor de uma fonte de baixa temperatura para um sumidouro de calor de alta temperatura, no sentido contrário ao do convencional. O sistema de bomba de calor em uma coluna de destilação é usado para conduzir a energia retirada do condensador para o refeedor. Assim, as recompressões térmica e/ou mecânica do vapor são tecnologias utilizadas para conduzir o calor pela recompressão do destilado.

As principais configurações aplicadas aos processos de separação são representadas na Figura 2.4 (KISS, 2013) onde se observa em (a) o modelo de compressão de vapor (*Vapour Compression - VR*), em (b) o modelo de recompressão de vapor mecânico (*Mechanical Vapour Recompression - MVR*) e em (c) o modelo de recompressão de vapor térmico (*Thermal Vapor Recompression - TVR*). Salienta-se que os elementos externos à coluna – o compressor, o ejetor e válvula de expansão – podem ser complementados em colunas já em operação.

Figura 2.4 - Principais configurações de colunas de destilação assistidas por bombas de calor.



Fonte: Adaptado de KISS (2013).

Dentre os três modelos, a recompressão do vapor apresenta as maiores vantagens econômicas (FONYO; BENKO, 1998), e é benéfica para misturas que possuam pontos de ebulição próximos a 30 °C entre si (BRUINSMA; SPOELSTRA, 2010) e para colunas que tenham pequena queda de pressão e operem a baixas temperaturas (FELBAB et al., 2013). Constituem, portanto, uma maneira de modernizar o sistema de destilação com maior eficiência termodinâmica. Modla e Lang (2014) citam o n-hexano, n-pentano, etanol e iso-propanol como exemplos de fluidos de transferência de calor comumente utilizados nesta forma de destilação.

O aumento do desempenho de uma coluna assistida por recompressão de vapor foi demonstrado por Waheed et al. (2014), sendo comparada aos dados fornecidos por uma refinaria. Cinco modelos

diferentes de recompressão foram abordados em uma unidade deetanizadora que foi alimentada com uma unidade de hidrotreatamento e estabilização de nafta.

A eficiência dos compressores, o superaquecimento, as perdas nas válvulas, assim como a temperatura, principal força motriz, exigem um método para melhorar o desempenho de uma bomba de calor, o que impede a implementação na indústria (VAN DE BOR; INFANTE FERREIRA, 2013).

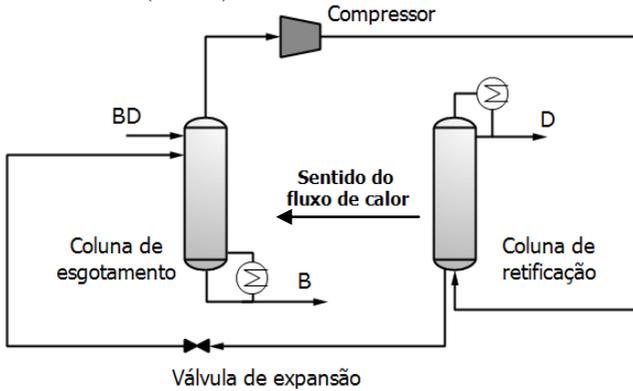
2.2.3 Colunas com integração interna de calor

A coluna de destilação com integração interna de calor (*Heat-Integrated Distillation Column - HIDiC*) é a forma mais radical de projeto de bomba de calor, fazendo o uso da integração energética interna, ou seja, toda a seção de retificação da coluna torna-se uma fonte quente (alta pressão), enquanto que o esgotamento – *stripper* – é uma fonte de sumidouro (baixa pressão). O vapor que sai da seção de topo do esgotamento sofre compressão, sendo enviado até a seção de retificação, contendo desta forma mais energia, permitindo que a coluna opere com menor diferença de temperatura (JANA, 2010).

Portanto, na configuração *HIDiC* o compressor opera apenas na seção de retificação, e não em toda a coluna como é o caso das unidades assistidas por bombas de calor. Por esta razão, a operação de uma *HIDiC* implica em menor razão de compressão e assim em menor aporte de energia ao compressor (DE RIJKE, 2007).

Na Figura 2.5 é apresentado um esquema de uma coluna integrada energeticamente. Como principal vantagem tem-se a elevada eficiência energética, e idealmente o refluxo externo e a operação do refeedor podem não ser necessários, ocasionando um potente aumento das técnicas internas de integração energética (HUANG et al., 2007). De modo similar às colunas de paredes divididas, pode ser vantajoso o uso de diferentes tamanhos e/ou posições em que as seções de retificação e esgotamento são montadas, permitindo a formação de diversos acoplamentos.

Figura 2.5 - Diagrama esquemático de uma coluna de destilação com integração interna de calor (HIDiC).



Fonte: Adaptado de Iwakabe et al. (2006).

Dois conceitos utilizados nesta tecnologia são as estruturas ideais ou parciais. No modo ideal, considera-se que não há necessidade do uso tanto do refeedor quanto do compressor. Este representa a forma mais econômica. No caso real há a necessidade de ambos os equipamentos, pois a transferência de calor entre as seções não é suficiente para promover a destilação necessária.

Aplicações da forma ideal são encontradas na separação de misturas que possuem pontos de ebulição próximos (HUANG et al., 2007; IWAKABE et al., 2006), nas operações de destilação extrativa, com o emprego de um solvente adicionado para alterar a volatilidade relativa dos componentes originais (ABUSHWIREB; ELAKRAMI; EMTIR, 2007), e nas operações de destilação com mudanças de pressão, *pressure-swing distillation*, desde que o azeótropo a ser separado seja sensível a pressão (HUANG et al., 2008).

Wakabayashi e Hasebe (2014) desenvolveram uma metodologia para a aplicação do diagrama de Ponchon Savarit, entalpia versus composição, para um sistema multicomponente em coluna *HIDiC*. E, além disso, avaliaram por meio de um estudo de caso baseado em escala comercial a separação de xilenos de hidrocarbonetos pesados C9. Na simulação da coluna *HIDiC*, um novo arranjo na configuração dos trocadores de calor foi adotado ao utilizarem estes acompanhados por um termossifão. Comparando-se os dados obtiveram um incremento de 50 % na economia de energia. Foram utilizadas as predições das propriedades do modelo pela equação de Soave-Redlich-Kong (SRK).

As pesquisas em torno dessa tecnologia devem ter seus esforços centralizados na obtenção dos modelos matemáticos envolvidos. O projeto da unidade também deve contemplar características como mudança do diâmetro da coluna ao longo do comprimento das seções de retificação e esgotamento (ASO et al., 1998), o aumento da área de transferência de calor nas estruturas empacotadas (BRUINSMA et al., 2012), o aumento da pressão de operação (XU et al., 2014) e a necessidade da alta razão de compressão, ou seja, entre a pressão da coluna na retificação e a pressão da coluna no esgotamento (DE RIJKE, 2007). Nesta forma de operação, acrescenta-se a existência de múltiplos estados estacionários ocasionados por entradas e/ou saídas múltiplas, implicando em um controle complexo da unidade. E o mais importante, devem ser desenvolvidos mais trabalhos experimentais como enfatizam Naito et al. (2000).

2.2.4 Colunas de destilação cíclica

Outra rota de intensificação de processos na destilação é a destilação cíclica. Consiste de duas formas operacionais: em um primeiro período ocorre o escoamento de vapor pela coluna enquanto a quantidade de líquido permanece constante, e em um segundo período enquanto o líquido escoar a vazão de vapor é suprimida (MALETA et al., 2011). A aplicação deste modo de operação em uma unidade de produção de álcool foi apresentada por Maleta et al. (2011). Os resultados obtidos mostraram um aumento de 4,5% na recuperação do álcool produzido.

A destilação cíclica pode ser aplicada a colunas de pratos perfurados desde que certas recomendações sejam consideradas, conforme indicado por Bildea, Pătrut e Kiss (2014). Esta configuração permite que ocorra um aumento no rendimento da separação e menor dispêndio de energia. Os autores realizaram simulações com o software Aspen Plus 6.0 considerando a não linearidade do sistema, a não idealidade do equilíbrio líquido-vapor e a dependência da pressão com respeito ao escoamento do líquido e do vapor. Assumiram a existência de estágios ideais, iguais calores de vaporização, uma perfeita mistura em cada estágio e a alimentação da coluna na forma saturada. Constataram que as colunas de destilação cíclica podem ser controladas ajustando a vazão de refluxo e de vapor, de modo que as temperaturas no topo e no fundo permaneçam no ponto de operação (*set point*). Tanto o tempo de operação quanto a vazão do vapor, na operação cíclica, foram maiores que a do líquido.

Se comparado aos outros processos de intensificação utilizados nas colunas de destilação, a operação cíclica não se revela promissora devido às rejeições aos modos de operação em uso industrialmente.

2.2.5 Destilação molecular

Na destilação molecular a evaporação parcial do líquido alimentado é realizada a baixa pressão (2 Pa a 20 Pa), e a distância entre as áreas de condensação e evaporação são pequenas (2 cm a 5 cm) (LAORETANI; IRIBARREN, 2018). Não há a ebulição do líquido e nem há o equilíbrio entre as fases. O filme líquido percola a superfície do evaporador. Parte das moléculas evapora e é condensada na superfície do condensador. A distância entre as superfícies é da ordem do livre percurso médio das moléculas.

Com este nível de vácuo, a destilação permite implementar separações a temperaturas mais baixas que as de uma coluna convencional, o que reduz o risco de decomposição dos compostos sensíveis à temperatura. Há também um baixo tempo de exposição à temperatura de trabalho, devido ao baixo tempo de residência neste tipo de equipamento. Em processos industriais, mais de um estágio de separação é necessário para a obtenção das especificações desejadas (YU; YUAN; ZENG, 2015).

2.2.6 Escoamento em filme descendente

Existem vários estudos relacionados ao escoamento de líquidos na forma de filme descendente em vários equipamentos utilizados nas mais diversas aplicações no campo da engenharia. Os exemplos de aplicação abrangem evaporadores da indústria de cristalização (PEHLIVAN; OZDEMIR, 2012; SEADER; HENLEY; ROPER, 2011), plantas de dessalinização da água do mar (ABRAHAM; MANI, 2015; HOU; BI; ZHANG, 2012), trocadores de calor por filme utilizados na tecnologia criogênica, na remoção de espécies gasosas por absorção (INCROPERA et al., 2007) e aplicações de revestimentos (KISTLER; SCHWEIZER, 1997; WANG et al., 2010).

Muitos pesquisadores analisaram o fenômeno do escoamento de filme descendente em placas planas inclinadas ou verticais (KAPTIZA, 1965; WANG; LUDVIKSSON; LIGHTFOOT, 1971; YU; ZENG; YU, 2006). Também há estudos em tubos com o escoamento do filme líquido na parte externa (WANG et al., 2010; YOSHIOKA; HASEGAWA, 1975), e por fim, em colunas nas quais o escoamento é realizado na

parte interna (COLLINS; DECKER; MURRAY, 2013; CRAUSE; NIEUWOUDT, 1999; JACKSON; CEAGLSKE, 1950; WEISE; SCHOLL, 2009). Do ponto de vista científico, o escoamento caracteriza-se por um problema de contorno livre, há a ocorrência da interface gás-líquido, justificando parte do interesse no estudo do fenômeno.

Quanto aos fluidos processados no escoamento na parte interna de uma coluna, há substâncias puras (CRAUSE; NIEUWOUDT, 1999; KARIMI; KAWAJI, 1998; MANOUCHEHRI; BANISTER; COLLINS, 2015; WEISE; SCHOLL, 2009), misturas binárias (KRUPICZKA; ROTKEGEL, 1997), misturas ternárias (DRIBIKA; SANDALL, 1979) e misturas mais complexas (SAIFUTDINOV et al., 2009). Na Tabela 2.1 é apresentado um resumo que contém os respectivos fluidos e as principais condições experimentais utilizadas com relação aos trabalhos citados.

Foram realizados estudos com fluidos tanto polares quanto apolares. O comprimento do tubo interno na maioria dos estudos era superior a 1 m, enquanto que o diâmetro era inferior a uma polegada. As condições experimentais no que diz respeito a temperatura abrangeram, tanto uma elevada variação de temperatura, quanto o modo isotérmico. Os escoamentos dos fluidos na parte interna do tubo foram realizados em uma ampla faixa de vazão, onde se encontram exemplos de escoamentos laminares, inferiores a 600 para o número de Reynolds, e escoamentos turbulentos. A utilização de apenas um fluido escoando na parte interna é justificada como objetivo de caracterizar o comportamento ondulatório do escoamento em função das variáveis mencionadas. Por exemplo, Karimi e Kawaji (1998) investigaram a hidrodinâmica do escoamento de filme descendente utilizando um corante traçador fotocromático adicionado ao fluido, o que permitiu as medidas instantâneas de espessura do filme, e a obtenção do perfil de velocidade.

Tabela 2.1– Fluidos e condições experimentais utilizados no escoamento interno de uma coluna de filme descendente.

Fluidos	Di [*] (mm)	L ^{**} (mm)	Condições experimentais	Ref. [#]
<i>Sustâncias puras</i>				
Acetona, acetonitrila, água, etileno glicol, metanol, tetracloreto de carbono, tolueno	25,4	111	Isotérmico	1
Querosene	50,8	2040	Isotérmico <i>Re</i> (1408-6549)	2
Água	51	1220	2-25 L·min ⁻¹	3
	76			
	102			
Água, ciclohexanol, monoetilenoglicol, propileno glicol	43	1255	<i>Re</i> (0,7-1930) ΔT 40 °C	4
<i>Misturas binárias</i>				
Isopropanol-água	n.d.	n.d.	<i>Re</i> (150-600) 3-30% mol	5
<i>Misturas ternárias</i>				
Benzeno-tolueno- etilbenzeno	22,1	1000	20-45% benzeno 18-48% etilbenzeno	6
<i>Multicomponentes</i>				
Petróleo bruto	n.d.	1500	Feixe de tubos 1250 kg·h ⁻¹ ΔT 350 °C	7

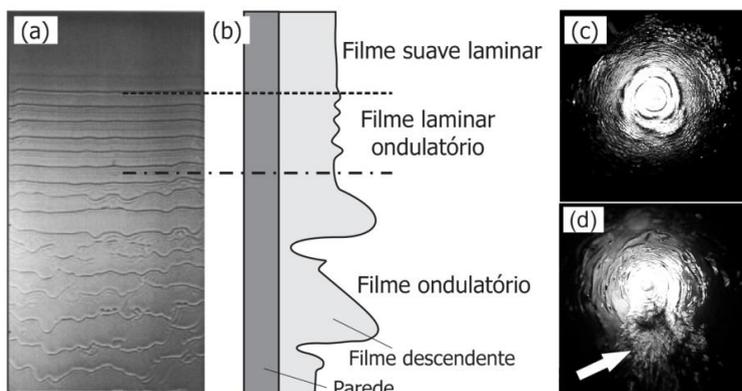
*Diâmetro interno; ** Comprimento; #1 Crause; Nieuwoudt (1999); 2 Karimi; Kawaji (1998); 3 Manouchehri; Banister; Collins (2015); 4 Weise; Scholl (2009); 5 Krupiczka; Rotkegel (1997); 6 Dribika; Sandall (1979); 7 Saifutdinov et al. (2009); *Re* – número de Reynolds; ΔT – variação de temperatura, n.d. – não disponível.

Fonte: Autor (2018).

No que diz respeito aos esforços das pesquisas, muitas questões precisam ser mais bem compreendidas, por exemplo, os efeitos do aquecimento sobre o escoamento do filme e os aspectos tridimensionais envolvidos no escoamento. Para esclarecer a complexidade em um escoamento por filme descendente, na Figura 2.6 é apresentada em (a) uma fotografia extraída de Kalliadasis et al. (2012), em (b) uma representação esquemática do movimento ondulatório presente neste

tipo de fenômeno em uma placa lisa na posição vertical conforme apresentado por Weise e Scholl (2009), em (c) e (d) as fotografias do escoamento de água em mesma vazão, em um tubo vertical reto e levemente inclinado, respectivamente (MANOUCHEHRI; BANISTER; COLLINS, 2015). Para efeito de comparação, mais simplificado, a dinâmica da formação das ondas em um escoamento de filme descendente pode ser observada em uma janela de vidro em um dia chuvoso.

Figura 2.6 – Fotografia e representação esquemática do movimento ondulatório gerado em um escoamento por filme descendente, em (a) e (b), respectivamente, em (c) escoamento no interior de um tubo vertical e em (d) tubo vertical inclinado em 10° .



Fonte: Apadtado de Kalliadasis et al. (2012) (a), Weise e Scholl (2009) (b), Manouchehri, Banister e Collins (2015) (c) e (d).

Devido às dificuldades em medir a espessura do filme e à relação entre o valor da espessura e o raio do tubo ser baixa é utilizada a aproximação desse escoamento a uma superfície plana na vertical, sendo assim desprezados os efeitos de curvatura da parte interna da tubulação (WANG; LUDVIKSSON; LIGHTFOOT, 1971). Algumas técnicas são encontradas na literatura com o objetivo de determinar a espessura do filme. Por exemplo, Zhang, Wang e Peng (2000) relataram que a espessura do filme escoando no lado externo de um tubo está entre 0,5 mm a 0,9 mm. Chinnov e Abdurakipov (2012) apresentam o escoamento tridimensional do filme obtido com o uso de técnicas de infravermelho e fluorescência.

Com o aumento do valor do número de Reynolds surgem ondas na superfície do filme que ocasionam distúrbios no processo do

escoamento intensificando a transferência de massa (HAIDL et al., 2016). A expressão do número de Reynolds (Re) sofre uma modificação para poder ser utilizada no escoamento por filme em função das dificuldades para determinar a espessura do filme (WEISE; SCHOLL, 2009), sendo utilizada a expressão apresentada na Equação (2.1):

$$Re = \frac{4 \cdot \Gamma}{\mu} \quad (2.1)$$

onde, Γ representa a vazão mássica relacionada ao perímetro molhado ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) e μ é a viscosidade do fluido ($\text{Pa}\cdot\text{s}$).

Baseado em estudo hidrodinâmicos, três regimes de escoamento do filme podem ser observados, conforme ilustrado na Figura 2.6. Para baixos valores, $Re < 20$, o escoamento é suave laminar e predominam os fenômenos de difusão, e considera-se o perfil de velocidade parabólico. Quando ocorre a transição para o regime pseudo turbulento, laminar ondulatório, há um valor crítico para o número de Reynolds, Re_c , que depende das propriedades do sistema, e formam-se ondas senoidais. O filme torna-se completamente turbulento, ondulatório, quando o número de Reynolds atinge o valor de 1200 (HAIDL et al., 2016) e o escoamento desenvolve a forma de “v” com os picos das ondas tendo diferentes amplitudes e velocidades. Outros pesquisadores indicam que o comportamento ondulatório ocorre próximo a Reynolds de 4000 (YU; ZENG; YU, 2006), o que mostra as divergências encontradas no meio científico.

O valor do Re_c , segundo Haidl et al. (2016), é função apenas do número de Kapitza, Ka , como descrito nas Equações 2.2 e 2.3. O número de Kapitza é razão entre as forças de tensão superficial e as forças inerciais, e depende das propriedades do fluido, tensão superficial, σ ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$), massa específica, ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), viscosidade, μ ($\text{Pa}\cdot\text{s}$), e da aceleração da gravidade, g ($\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$).

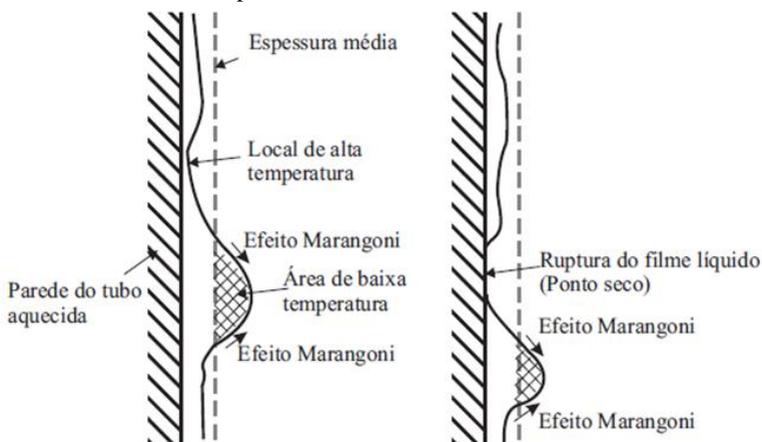
$$Re_c = 0,072Ka^{\frac{1}{3}} \quad (2.2)$$

$$Ka = \frac{\rho\sigma^3}{\mu^4g} \quad (2.3)$$

Quando há escoamento e a molhabilidade do fluido na área disponível não é preenchida, ocorre a ruptura do filme ou a presença de pontos secos. Neste processo, a ruptura do filme de um líquido saturado

é um pouco diferente daquela de um filme sub-resfriado (KRUPICZKA; ROTKEGEL; ZIOBROWSKI, 2003). Isso deve-se ao fato de que a superfície do tubo é mantida próxima à condição de saturação do fluido. Por esta razão, não há variação da tensão superficial ao longo do filme devido ao efeito Marangoni (BUDIMAN; FLORIJANTO; PALEN, 1996) e o fluxo de calor para a ruptura é muito maior no filme sub-resfriado. O efeito Marangoni, representado na Figura 2.7, relaciona os movimentos na superfície de um fluido às diferenças dos valores da tensão superficial, que têm origem nas diferenças de temperatura ou concentração em consequência das variações locais das transferências de calor e massa.

Figura 2.7 – Representação do efeito Marangoni de um fluido escoando verticalmente em uma superfície.



Fonte: Adaptado de Iwakabe et al. (2006).

No lado esquerdo da Figura 2.7 é apresentada a representação do escoamento de um filme descendente em um tubo aquecido na ausência de ruptura do filme líquido. Enquanto que o lado direito é representada a ruptura do filme, originada pelo efeito Marangoni, que é potencializado pela distribuição de temperatura na parede do tubo aquecida.

2.2.6.1 Colunas de destilação de filme descendente

A principal característica do sistema de destilação que opera por película de filme descendente é a formação de um filme líquido de pequena espessura que escoar no sentido longitudinal da superfície

interna do duto de destilação. Em virtude da baixa espessura é possível obter um elevado gradiente de temperatura na fase líquida, proporcionando melhor transferência de calor e, também, de massa. Outras vantagens são: baixo tempo de contato entre o fluido processado e tubo de destilação; queda de pressão reduzida; baixa retenção do líquido, o que favorece a manipulação de fluidos perigosos.

Sobressai-se da consulta na literatura dois trabalhos já apresentados, a saber: Dribika; Sandall (1979) e Saifutdinov et al. (2009). Além obviamente dos trabalhos do grupo de pesquisa no qual este trabalho está inserido que demonstram a redução da demanda energética da coluna de destilação de filme descendente comparada à coluna de destilação convencional, o que intensifica o interesse por esse tipo de dispositivo.

Salienta-se um dispositivo comercializado industrialmente para o processamento de misturas multicomponentes, denominado por *Linas Technology*. Consiste em uma unidade de separação compacta, patenteada por Saifutdinov et al. (2009), e que utiliza um fluido térmico para promover a transferência de calor à película formada no interior dos tubos verticais, onde ocorre a destilação de filme descendente. É possível alterar o nível do fluido térmico e assim reduzir os gastos energéticos. Muitas das características utilizadas pelo grupo de pesquisa foram referenciadas nesse dispositivo, como proposta do conceito de fornecimento de energia integral ao longo do tubo de destilação. No entanto, ressalta-se que a proposta denominada *Linas Technology* requer o uso de vácuo para a separação, sendo esta considerada uma desvantagem em relação à unidade que vem sendo investigada pelo grupo de pesquisa desta Universidade.

2.2.6.2 Projetos desenvolvidos pelo grupo de pesquisa

Com o objetivo de esclarecer alguns aspectos primordiais ao entendimento da destilação por filme descendente, apresentam-se nesta seção os trabalhos desenvolvidos pelo grupo DESTUBCAL. A proposta de uma unidade de filme descendente com fornecimento diferenciado de calor vem sendo investigada pelos grupos de pesquisas do LCP (Departamento de Engenharia Química e de Alimentos) e LABTUCAL (Departamento de Engenharia Mecânica) desta Universidade.

A unidade tem como diferencial a operação em pressão atmosférica, o fornecimento de energia por termossifão do tipo câmara de vapor (visa-se a redução energética) e dimensões reduzidas. Sua concepção engloba conceitos apresentados no trabalho de Saifutdinov et

al. (2009), conforme já citado. Na unidade em estudo, a utilização do termossifão como fonte de calor permite a operação tanto em isotérmico quanto com um gradiente de temperatura ao longo do comprimento da câmara de vapor (TAVARES, 2010).

O termossifão bifásico é um condutor de calor de alto desempenho e é dividido em três seções: o evaporador, o condensador, e uma seção adiabática que comunica as duas primeiras (TU; WANG, 1988). Contém no seu interior uma determinada quantidade de fluido de trabalho que se encontra saturado, neste caso, água e vapor d'água. Portanto, a transferência de calor ao duto de destilação é por calor latente, correspondendo a seção de condensador do termossifão (HIJIKATA; CHEN; TIEN, 1984). Neste trabalho essa região é denominada como câmara de vapor. A presença de gases não-condensáveis (ar atmosférico, no caso), no interior da câmara de vapor, concentra-se na região superior e altera o desempenho térmico do termossifão ao bloquear o vapor d'água. Porém, a presença desses gases propicia que o conjunto da unidade de destilação seja operado isotermicamente ou com perfil de temperatura axial. A primeira condição é estabelecida ao realizar-se a purga de parte dos gases no termossifão com a coluna já em regime permanente. Neste caso, a câmara de vapor opera com a mesma temperatura ao longo de toda a sua seção longitudinal (denominado neste trabalho de isotérmico). Na segunda condição, devido à presença de gases não condensáveis, estabelece-se um valor inicial de pressão na câmara de vapor, de maneira a promover um gradiente de aproximadamente 10 °C entre as extremidades da câmara de vapor. Neste caso, a operação é denominada de perfil de temperatura.

A preocupação em estabelecer a melhor distribuição do líquido no duto interno de destilação de vidro é primordial. E tal estudo foi realizado por Teleken (2013), no qual por meio de modelagem fluidodinâmica do sistema foi projetado e avaliado o sistema de alimentação que é utilizado até o presente momento.

Os estudos experimentais foram iniciados em uma unidade de vidro, posteriormente construiu-se uma unidade de destilação de filme descendente em aço inox (PARISOTTO, 2013). Foram realizados experimentos para a separação de etanol/água, e verificou-se que a operação com perfil de temperatura na câmara de vapor favoreceu maior fração mássica de etanol na corrente de destilado para esta separação.

Uma outra mistura, trietilenoglicol/água, foi avaliada na coluna de filme, porém apenas operando isotermicamente (PERUZZO, 2013).

Observou-se uma redução de 38% no consumo energético se comparado a uma coluna convencional simulada no Hysys®.

Também realizaram-se estudos para a separação de monetilenoglicol/água em condições isotérmicas e com perfil axial de temperatura na câmara de vapor (PIRES, 2016). Verificou-se que apenas duas unidades em série eram necessárias para obter a mesma separação encontrada em empresas do ramo de Petróleo e Gás (P&G), e observando-se ainda uma economia de 22% no consumo de energia. Parra (2017) realizou o enriquecimento da fração volumétrica da mistura etanol-água ao utilizar uma série direta composta por três colunas. A mistura inicial, cuja fração foi de 0,1 em etanol, alcançou o valor de 0,83 no topo da terceira coluna, próximo ao ponto de azeótropo da referida mistura.

Nos projetos desenvolvidos pelo grupo evidencia-se o potencial da unidade de destilação de filme descendente. A investigação da capacidade de separação da unidade com misturas binárias vem sendo demonstrada. Porém, até a presente data não foram realizados testes envolvendo misturas multicomponentes, nem com derivados de petróleo. A complexidade de separação de uma mistura multicomponente é maior, e como as retiradas laterais não são possíveis, é necessário operar com a configuração de colunas sequenciais, ou seja em série.

2.2.7 Comparação entre as colunas não convencionais

A respeito das várias possibilidades de aplicação das colunas não convencionais, são apresentadas na Tabela 2.2 as vantagens e desvantagens de cada uma das tecnologias abordadas nesta revisão bibliográfica. Fica evidente, portanto, a necessidade em aprofundar os estudos experimentais no que diz respeito à coluna de filme descendente, objeto de estudo deste trabalho.

Tabela 2.2 – Resumo das principais vantagens e desvantagens das colunas de destilação não convencionais.

Tipo de coluna	Vantagens	Desvantagens
Parede dividida	Utiliza pratos ou recheio; baixo custo de manutenção; 25 % a 50% de redução do gasto energético.	Divisão do líquido e do vapor dificulta a contabilidade; aplicada a misturas de 3 a 4 componentes; gradiente de temperatura lateral. É necessário melhorar o desempenho das bombas de calor; aumentar a eficiência dos compressores.
Assistida por bomba de calor	Mistura com pontos de ebulição próximos 30 °C.	Desenvolver modelos matemáticos; aumentar o número de trabalhos experimentais; levado investimento; controle difícil.
Integração interna de calor	Montagem de diversos acoplamentos quanto as seções; utiliza pratos ou recheio; uso com destilação extrativa; 60% de economia em planta piloto.	Pouca adoção em plantas industriais.
Cíclica	Fácil implantação.	Poucos estudos práticos; uso de feixes de tubos para aumentar a área de troca.
Filme descendente	Alta taxa de transferência de calor; baixo tempo de contato; redução da altura da coluna; menor consumo de energia; queda de pressão reduzida.	

Fonte: Autor (2018).

2.3 NAFTA PETROQUÍMICA

Nafta é um termo genérico usado na indústria do refino do petróleo correspondendo à fração líquida obtida nas unidades de destilação atmosféricas, assim como são a gasolina, o querosene de aviação, o óleo combustível, entre outros. Devido às inúmeras formas de obtenção, outras definições são encontradas. Por exemplo, na Petrobras, a nafta é definida como a fração líquida do gás natural obtida no processo primário de separação de campo, mantida na fase líquida nas condições de pressão e temperatura de separação, denominado desta

forma, como condensado. Rahimpour, Jafari e Iranshahi (2013) citam que a nafta é uma fração do petróleo cru, entre 15 a 30%, em massa, e com ponto de bolha entre 30 °C e 200 °C.

Quimicamente, a nafta é composta por hidrocarbonetos alifáticos saturados e insaturados, cíclicos saturados e aromáticos. De acordo com as faixas de ebulição, pode ser dividida em nafta leve, composta por moléculas com 5 a 6 átomos de carbono e que tem ponto de bolha entre 30 °C e 90 °C, e a nafta pesada, constituída por moléculas com 6 a 12 átomos de carbono que tem ponto de bolha entre 90 °C e 200 °C (ANTOS; AITANI, 2004). O termo nafta média é usado para os cortes da fração pesada que ebulem abaixo de 150 °C e que contenha principalmente hidrocarbonetos entre 7 a 9 átomos de carbono. Um estudo que mostra a composição química detalhada é apresentado em Mckee et al. (2014), no qual mais de 200 compostos são identificados.

Um método de teste padrão é a utilização da norma ASTM D5134-13 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 2013) que detalha a análise de amostras de nafta por cromatografia capilar gasosa, desde que não possua mais 2 % de olefinas por volume nas amostras. Outros métodos para a caracterização da nafta são resumidos por Speight (2002).

As caracterizações físico-químicas em amostras de tanques de armazenamento de nafta foram apresentadas por Pandey et al. (2004). Além do estudo de diversos parâmetros, que estavam de acordo com as especificações, apresentou-se a composição do condensado: em média 35 % de n-parafinas, 24% de iso-parafinas, 27 % de naftenos e 14 % de aromáticos, conforme a norma ASTM D5134.

Xue et al. (2006) identificaram hidrocarbonetos individuais das amostras de diferentes campos de extração da PetroChina. O intuito dos autores era de predizer o efeito da pirólise das diferentes naftas para serem utilizadas na produção de etileno. Os valores médios em termos mássicos foram próximos a 66 % de parafinas, 26 % de naftênicos e 8 % de aromáticos.

2.3.1 Formas de obtenção

Além da destilação atmosférica do petróleo cru, a nafta pode ser produzida nas unidades de processamento secundárias de uma refinaria como:

- (1) *visbreaker*, que consiste em um processo de craqueamento térmico. As condições operacionais variam de 455 °C a

510 °C, 50 psi a 300 psi e com tempos de residência curtos (SPEIGHT, 2012). Há unidades que utilizam catalisadores de cobalto-mobilidênio (LAREDO et al., 2007);

- (2) unidades de coque, também térmico;
- (3) unidades de hidrocraqueamento;
- (4) unidades de craqueamento catalítico fluídico, *Fluid Catalytic Cracking* – FCC.

O produto resultante em todas essas unidades é denominado como nafta craqueada, e é direcionado para a formação de blendas com a nafta obtida da destilação atmosférica.

Pelo craqueamento térmico e/ou catalítico, as frações mais pesadas do óleo são decompostas em moléculas de menores massas molares e pontos de ebulição. Porém, os produtos apresentam maior conteúdo de enxofre, nitrogênio e olefinas, dependendo do tipo da via utilizada, dificultando as etapas de hidrotratamentos a jusante (*downstream*).

A nafta quando originada de hidrocarbonetos de baixa massa molar, como da reação entre isobutano e olefinas, é referida como alquilada ou alcoilada (KUMAR et al., 2006). No processo de alcoilação ocorre a combinação das olefinas (etileno, propileno, butileno e amileno) com parafinas (isobutano) para formar iso-parafinas mais elevadas, de preferência iso-octanos, como exemplo 2,3,3-, 2,2,4-, 2,3,3- e 2,3,4-trimetilpentano (WEITKAMP; TRAA, 1999)(CORMA; MARTÍNEZ, 1993).

Industrialmente há dois processos, catalisados por ácidos fortes, ou por ácido sulfúrico ou ácido fluorídrico. A desvantagem do primeiro, além do rendimento menor, é a quantidade elevada de catalisador necessária, entre 7 % a 10 % por tonelada de alcoilado produzido. O segundo possui como desvantagem a toxicidade, como a corrossividade e volatilidade (ASCHAUER et al., 2011). Em virtude dessas características, há diversos catalisadores sólidos em estudos, porém a alta desativação não os tornam aptos a substituírem os dois primeiros (CORMA; MARTÍNEZ, 1993; NIVARTHY et al., 2000).

Em torno de 10 % da produção de nafta está associado ao gás natural (PARKASH, 2010), correspondendo à fração líquida, também referida na literatura como condensado do gás natural.

Outra possibilidade de obtenção de nafta é a pirólise de resíduos de pneus (WILLIAMS et al., 1995). A pirólise caracteriza-se por um processo termoquímico na qual a matéria-prima é termicamente degradada sob uma atmosfera inerte. Mas tal processo não se constitui em um valor expressivo de produção.

2.3.2 Usos

A nafta não é considerada um combustível, mas um derivado líquido do petróleo com importante aplicação como matéria-prima na indústria petroquímica. O principal uso da nafta é de compor a blenda da gasolina, devido à presença de componentes de alta octanagem, como os compostos aromáticos Benzeno, Tolueno e Xilenos (BTX).

A produção de olefinas, etileno e propileno, é outro uso para a nafta, que é realizada por meio do craqueamento térmico, um processo endotérmico no qual as moléculas maiores são fracionadas em tamanhos menores, que são o alicerce da indústria de plásticos. A empresa Uop desenvolveu um novo processo, MaxEne, utilizado para separar n-parafinas da nafta, e desta forma aumentar a produtividade do etileno (UOP, 2016). A nafta também é usada como matéria-prima na fabricação de fertilizantes nitrogenados como a uréia, nitrato de amônio, sulfato de amônio (PARKASH, 2010).

No Brasil, ressalta-se a descoberta de novos campos de perfuração conterem petróleos mais pesados. E devido à alta viscosidade destes, o transporte por tubulações só é viável se houver a redução do valor desta propriedade física. Pode ser realizada por meio da diluição, do tratamento térmico, da formação de emulsão com água sendo auxiliado com surfactantes, ou com da redução do atrito na tubulação ao utilizar a técnica de escoamento anular. Esta última baseia-se na imiscibilidade, na diferença de viscosidade e densidade entre as soluções da mistura (HOMAYUNI; HAMIDI; VATANI, 2012). De acordo com Guevara, Gonzalez e Nuiiez (1998), existe uma relação exponencial entre a viscosidade resultante da blenda com a fração de volume de diluente utilizada. Este fato torna a diluição em um método eficiente, sendo mais fácil de ser implementado que os demais mencionados.

A diluição de um petróleo extrapesado realiza-se, por exemplo, com condensado, também podem ser utilizados outros petróleos mais leves, ou com produtos já refinados do petróleo cru, como a nafta ou o querosene. Meyer (1998) menciona que a produção dos condensados já não é capaz de satisfazer a demanda do mercado devido às elevadas descobertas de reservatórios de óleos pesados e extrapesados.

Deste modo, a nafta surge com opção ao desafio dos campos brasileiros, pois possui um alto grau API (*American Petroleum Institute*), superior a 47,7°, sendo por essa razão eficiente na diluição de petróleos pesados e extrapesados (MIADONYE; EVANS, 2010) e possui compatibilidade com os asfaltenos (GONZALO-ROJAS et al.,

1977). Na literatura é apresentado que a viscosidade da mistura diminui com o aumento da concentração do diluente (GATEAU et al., 2004). Os autores obtiveram uma viscosidade de 400 cP a 20 °C, misturando um óleo extrapesado com 9 °API com 25 % de nafta por peso com 47,7 °API. Sendo, pelos motivos expostos acima, utilizada na realização da diluição.

2.3.3 Destilação de nafta

Verifica-se a existência de poucos trabalhos relacionados à destilação da nafta petroquímica. As razões para isto relacionam-se à principal utilização para compor a blenda da gasolina. Porém, em função de outros usos, como a diluição de frações extrapesadas, alguns grupos de pesquisas apresentam resultados da separação, realizadas em simulações e em escala industrial.

Uma simulação no software Hysys[®] envolvendo uma fração de nafta reformada foi realizada em uma coluna de destilação acoplada termicamente (LEE; KIM; HWANG, 2004). Os dezoito compostos da alimentação foram separados em três correntes, denominadas leve, intermediária e pesada, representadas por possuírem maiores frações mássicas dos seguintes componentes: benzeno, tolueno e xileno, respectivamente. Os resultados obtidos, comparados a duas colunas em série convencionais, demonstraram uma economia de energia na operação de 13 %, e uma redução de 4 % no custo de investimento da unidade não convencional.

Em um trabalho anterior, Kim, Choi e Hwang (2003), ao simularem os mesmos componentes sendo separados em uma coluna Petlyuk, obtiveram uma economia no consumo de energia de 9,7 % quando comparado a processo convencional composto por três colunas.

A simulação no software Hysys[®] para modernizar e minimizar os gargalhos de um processo de *splitter* de nafta foi proposta em uma sequência de colunas acopladas termicamente (MINH et al., 2014). A unidade contém um refervedor lateral, e apresentou uma redução de consumo energético de 17 %. O refervedor lateral modifica as vazões de vapor e líquido dentro das seções e ocasiona uma melhor utilização da área disponível. A alimentação constitui-se de uma mistura hipotética de hidrocarbonetos a ser destilada (MURILLO et al., 2006) e as condições de alimentação foram de 32 °C, 2,05 bar e 4,5 m³·d⁻¹. A equação de estado adotada foi a de Peng-Robinson.

Hashim e Jassim (2014) simularam as condições ótimas de operação de uma coluna de estabilização de nafta, realizadas para a

separação do condensado proveniente do gás liquefeito de petróleo. Foi implementado em Hysys[®] e Matlab um modelo em regime permanente para estudar o comportamento de uma mistura multicomponente não ideal. O modelo baseou-se nas equações oriundas do balanço de massa, relações de equilíbrio, somatório e balanço de energia. O conjunto de equações algébricas resultante foi resolvido usando o método da matriz tridiagonal, e os resultados de ambos os aplicativos computacionais mostraram-se equivalentes quando comparados.

O governo japonês possui um programa de conservação de energia relacionado à destilação do petróleo (OHE, 2007; MATSUDA; IWAKABE; NAKAIWA, 2012). Dentre as pesquisas desenvolvidas destaca-se o estudo em escala industrial de uma coluna de destilação com integração interna de calor, na qual ambas as seções, esgotamento e retificação, possuem enchimentos. A capacidade de destilação é de $1.650 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$, e no trabalho de Horiuchi, Nakaiwa e Matsuda (2009) separou-se ciclopentano de uma mistura de 12 componentes contendo principalmente hidrocarbonetos C5 oriundos de uma planta de craqueamento de nafta. A economia obtida durante a operação da planta piloto foi de aproximadamente 63,5 %, alcançada devido ao pouco acionamento do refeedor durante a operação da planta.

A preocupação com o tema de eficiência energética não fica restrita à área petroquímica. O governo japonês mantém interesse na área de outras fontes de energia, no caso o etanol de segunda geração (KATAOKA et al., 2014). Neste caso, são utilizados pratos com campânulas na seção de esgotamento, enquanto que a parte de retificação é empacotada, sendo mais um exemplo de destilação não convencional.

2.3.4 Destilação de misturas multicomponentes

Shenvi, Shah e Agrawal (2013) simularam em colunas integradas energeticamente a separação de um mistura de hidrocarbonetos. Diversos arranjos e números de colunas foram utilizados e em cada uma delas havia 200 estágios de equilíbrio, de modo a garantir que a fração mássica dos componentes fossem superiores a 97%. Os autores demonstraram a necessidade da otimização dos arranjos de modo a obter o menor custo operacional para a referida separação.

Outra mistura multicomponente de derivados do fenol foi simulada em uma coluna de destilação convencional que continha 200 estágios de equilíbrio (PLEȘU et al., 2013). A irreversibilidade originada na mistura da corrente de alimentação com o líquido e o vapor

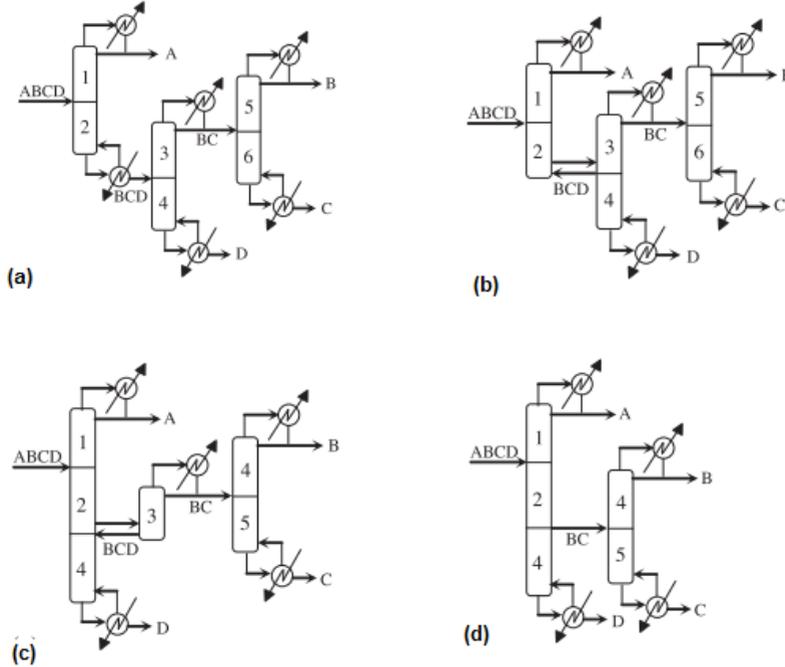
neste estágio foi relacionada à variação de entalpia da mistura, valor negativo, explicando a razão da redução da eficiência da coluna.

Luyben (2010) demonstrou via simulação a ocorrência de múltiplos estados estacionários em função da localização do estágio de alimentação na destilação de misturas multicomponentes que formem azeótropos. Tanto as composições das frações mássicas quanto o perfil de temperatura ao longo dos estágios da coluna foram alterados conforme as mudanças do estágio de alimentação.

O uso de distintas configurações de colunas Petyuk foi simulado para separar uma mistura multicomponente de hidrocarbonetos com pureza superior a 99% (LUCERO-ROBLES et al., 2016). Verificou-se a dinâmica de resposta das frações dos componentes em função de perturbações no *set point* da fração mássica dos componentes principais: benzeno, tolueno e etilbenzeno. Porém não informaram a eficiência dos estágios.

Vários exemplos de intensificação do arranjo de colunas de destilação no processamento de misturas multicomponentes foram apresentados por Rong e Errico (2012). São utilizadas menos colunas e menos condensadores e/ou refeedores do que a configuração tradicional. Na Figura 2.8 estão representados alguns arranjos para a separação de uma mistura multicomponente com 4 compostos denominados, A, B, C e D, onde A é o mais volátil e D o menos volátil. Em (a), o arranjo tradicional, há três colunas, três refeedores e 3 condensadores. Em (b), o acoplamento térmico entre a primeira e a segunda coluna elimina um refeedor. Em (c), a estrutura termodinamicamente equivalente ao acoplamento térmico também elimina um refeedor. E em (d), está representada a configuração intensificada, na qual há apenas 2 colunas de destilação, 2 refeedores e 2 condensadores.

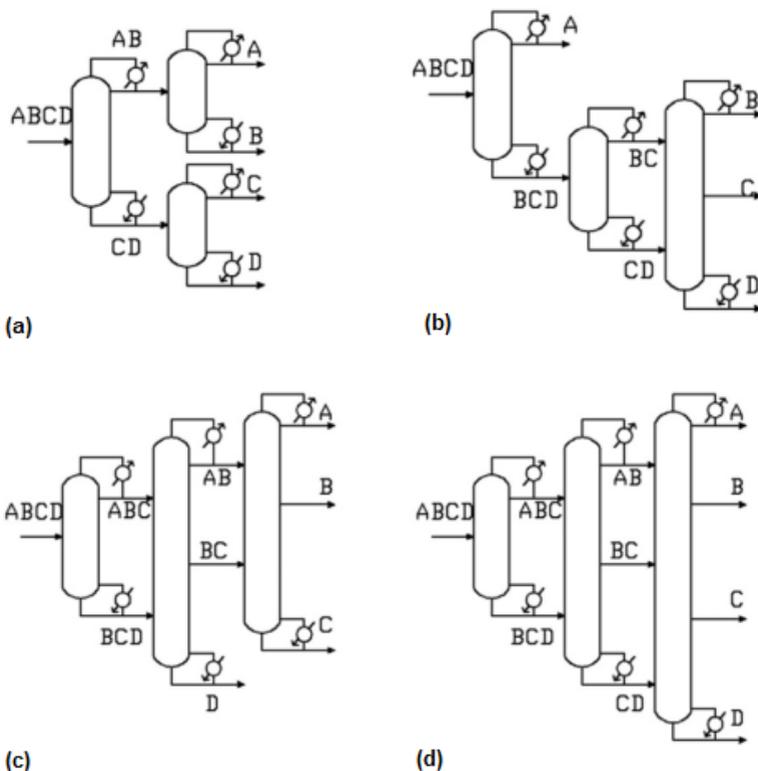
Figura 2.8 – Exemplos de diferentes arranjos de colunas de destilação para a separação de mistura multicomponente com 4 compostos.



Fonte: Adaptado de Rong e Errico (2012).

Wang; Luo e Yuan (2016) formularam uma metodologia para a obtenção de estratégias de otimização na elaboração de diversos arranjos de colunas de destilação utilizadas em misturas multicomponentes. Neste estudo de simulação, 4 hidrocarbonetos foram separados em 4 diferentes arranjos, e o melhor dos arranjos minimizou a função custo, que envolve os gastos energéticos necessários para acionar os refeedores e condensadores. Apesar do número de colunas e de refeedores e condensadores serem iguais a 3, ou seja, $n-1$, onde n é o número de componentes, os autores concluíram que o arranjo (c), vide Figura 2.9, apresentou o menor custo anual dentre os estudados. As configurações, ou arranjos, tornam-se mais complexas conforme as possibilidades de acoplamento térmico e intensificação são utilizadas no estudo de otimização.

Figura 2.9 – Distintos arranjos utilizados para a separação de um mistura multicomponente com 4 compostos.



Fonte: Adaptado de Wang, Luo e Yuan (2016).

Em uma destilação multicomponente há várias possibilidades de arranjos, e há inclusive a possibilidade de utilizar apenas uma coluna. Desde que o número de estágios entre as saídas laterais permitam que as correntes estejam com as frações mássicas desejadas. O exemplo da indústria petrolífera mostra essa relação quando os vários cortes produzem correntes de produtos com características específicas, por exemplo, gás liquefeito de petróleo, nafta, gasolina, querosene, entre outros. A literatura aborda as dificuldades relacionadas à controlabilidade das colunas que processam misturas multicomponentes ao apresentar a multiplicidade de estados estacionários. Predominam na literatura simulações relacionadas à separação por destilação de misturas multicomponente. No que diz respeito ao uso da destilação de filme descendente para o processamento de nafta não há trabalhos descritos na

literatura científica. Desta forma, considera-se que a proposta deste trabalho de tese apresenta uma contribuição relevante do ponto de vista científico e inédito em relação à destilação de misturas multicomponentes em unidades de destilação por filme com fornecimento de calor por câmara de vapor e operado a pressão atmosférica.

2.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE O SOFTWARE HYSYS[®]

Devido à abrangente utilização do software Hysys[®] na área de destilação, apresentam-se algumas características envolvidas na simulação das colunas convencionais. O software permite simular as condições operacionais de uma coluna de destilação convencional operando em regime permanente e em transiente. O programa dispõe de duas formas para a realização dos cálculos de projeto, o método aproximado, *shortcut*, e o método rigoroso. Em ambos, a coluna de destilação é descrita por um conjunto de unidades *flashes* acopladas, assim, o líquido e o vapor que saem de cada prato estão em equilíbrio. O primeiro tem por objetivo projetar uma unidade e o segundo permite a visualização de condições internas, como vazões, composição e temperatura em cada estágio da unidade.

Com o método aproximado (*shortcut*) obtém-se a estimativa do número de estágios de equilíbrio (N), da localização da alimentação (N_F), e das condições operacionais limitantes: a razão mínima de refluxo (R_{min}) e o número de estágios de equilíbrio (N_{min}). O método aproximado é referido na literatura como Fenske-Underwood-Gilliland-Kirkbride, FUGK (PERRY; GREEN; MALONEY, 1998).

Os valores fornecidos pelo método *shortcut* podem então ser utilizados em um método rigoroso de uma coluna de destilação que opera em regime permanente. Pode ser utilizado em colunas com múltiplas alimentações, várias correntes laterais, além das retiradas dos produtos de base e topo da coluna. Para cada estágio estabelecem-se os balanços de massa, energia, as relações de equilíbrio, e a solução do problema permite determinar o perfil das vazões, composições e temperaturas ao longo da coluna. É denominado na literatura como o modelo MESH pois são resolvidos os balanços de Massa (M), equações de Equilíbrio líquido-vapor (E), Somatório das frações molares (S) e balanços de entalpia (H).

A estratégia de resolução consiste, simultaneamente, de três etapas: 1) calcular a composição das correntes líquidas por meio dos balanços de massa; 2) obter o perfil de temperatura por cálculos de

pontos de bolha; 3) calcular as vazões nos vários estágios por meio dos balanços entálpicos. Então se repete a sequência até a convergência do perfil de temperatura (HENLEY; SEADER, 1981).

2.5 PARÂMETROS ESTIMADOS EM UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO DE FILME DESCENDENTE

Para caracterizar o escoamento no interior do tubo de destilação da coluna de filme descendente foram estimadas a espessura do filme, o número de Reynolds, o número de Nusselt, o ângulo de contato. Logo, para determinar a espessura do filme descendente no tubo de destilação foi utilizada a Equação (2.4) (PERRY; GREEN; MALONEY, 1998):

$$\delta = \left(\frac{3\mu\Gamma}{\rho^2 g} \right)^{1/3} \quad (2.4)$$

onde δ é a espessura do filme descendente no tubo de destilação (m), μ é a viscosidade da mistura multicomponente (Pa·s), Γ é a vazão mássica por perímetro molhado ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), ρ é a massa específica da mistura ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) e g é a aceleração da gravidade ($9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$).

É possível estimar os números de Reynolds (Re) e Nusselt (Nu) de todos os experimentos ao considerar as condições de entrada no tubo de destilação da coluna de filme descendente. O número de Reynolds foi calculado pela Equação (2.1). O número de Nusselt é a razão entre a transferência de calor convectiva pela condutiva perpendicular ao filme, é um número adimensional. De acordo com Nusselt (1916), para um filme com escoamento laminar ($Re < 1600$), Nu é determinado pela Equação (2.5):

$$Nu = \frac{0,823}{Re^{-1/3}} \quad (2.5)$$

Fujita e Ueda (1978) fornecem outra equação para determinar Nu , Equação (2.6):

$$Nu = 0,822 Re^{-0,22} \quad (2.6)$$

A importância em conhecer o ângulo de contato do filme na superfície pela qual escoa está relacionada à facilidade de ruptura do filme. A ruptura pode ser causada por diversos fatores, como baixa vazão (tipo de escoamento laminar, turbulento), elevada temperatura da

superfície, molhabilidade do filme na superfície, propriedades físico-químicas do filme, rugosidade da superfície, entre outros. O ângulo de contato é definido por Pointer et al. (1967), como apresentado na Equação (2.7):

$$\cos\theta = \left(1 - \left(\frac{\Gamma \left(\left(\frac{g}{\mu\rho} \right)^{1/5} \right)}{1,69 \sigma^{3/5}} \right) \right)^{5/3} \quad (2.7)$$

onde: θ é dado em radianos, Γ é a vazão mássica do perímetro molhado ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), g é a aceleração da gravidade ($9,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$), μ é a viscosidade do líquido ($\text{Pa}\cdot\text{s}$), ρ é a massa específica do líquido ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) e σ é a tensão superficial ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$).

Outra variável utilizada foi estimada, o valor do coeficiente global de transmissão de calor, U , utilizando-se a Equação (2.8):

$$U = \frac{W}{A_e(T_v - T_b)} \quad (2.8)$$

onde: U é o coeficiente global de transferência de calor ($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{°C}^{-1}$), W é a potência do evaporador para 1 hora de funcionamento ($\text{kW}\cdot\text{h}^{-1}$), A_e é a área externa do tudo de destilação (m^2), T_v é a temperatura do vapor no interior da câmara de vapor (°C) e T_b é a temperatura da corrente de base do tubo de destilação (°C).

Para identificar a magnitude da eficiência do processo de destilação foi estimada a exergia do tubo de destilação. A exergia é o máximo trabalho útil teórico (trabalho de eixo ou elétrico) que pode ser obtido de um sistema termodinâmico como resultado de condições de não equilíbrio em relação a alguma condição de referência, temperatura, pressão e composição química (BEJAN, 2016). Um sistema em equilíbrio com a vizinhança não possui exergia, e quanto maior o desvio entre o sistema e a vizinhança maior é a exergia. A medida da exergia é quantitativa e qualitativa, e é conservada em processos reversíveis. Por esta razão, nos processos reais, a entrada de exergia é sempre maior que a saída de exergia devido à destruição de exergia ou a irreversibilidade do processo (AL-MUSLIM; DINCER, 2005).

A análise exérgica identifica o tipo, a magnitude e a localização das perdas exérgicas. Refere-se à segunda lei da termodinâmica ou à

equação de geração de entropia. O estado de referência utilizado é: temperatura, T_0 , igual a 298,15 K e pressão, P_0 , igual a 101 kPa. As equações do balanço de massa, de energia e de exergia obtidas para um sistema aberto no qual há a entrada e saída de massa, energia, entropia e exergia são descritas pelas Equações (2.9), (2.10), (2.11) e (2.12), respectivamente:

$$\frac{dm_{v.c.}}{dt} = \sum_{en} \dot{m} - \sum_{sai} \dot{m} \quad (2.9)$$

onde: m é a massa, \dot{m} é o fluxo mássico, t é o tempo, $v.c.$ é o volume de controle, en representa as correntes de entrada e sai representa as correntes de saída do volume de controle.

$$\frac{dE_{v.c.}}{dt} = Q_{v.c.} - W_{v.c.} + \sum_{en} (\dot{m} \cdot H) - \sum_{sai} (\dot{m} \cdot H) \quad (2.10)$$

onde: E é a energia, Q é calor, W é o trabalho, e H é a entalpia.

$$\frac{dS_{v.c.}}{dt} = \sum_{en} (\dot{S}) - \sum_{sai} (\dot{S}) + \sum_{v.c.} \left(\frac{Q_{v.c.}}{T_{v.c.}} \right) + \dot{S}_{ge} \quad (2.11)$$

onde: S é a entropia, \dot{S} é a taxa de entropia, T é a temperatura, ge representa a geração de entropia.

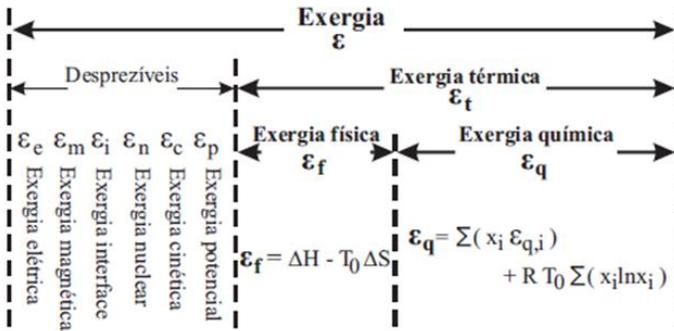
$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \sum_{en} (\dot{\varepsilon}) - \sum_{sai} (\dot{\varepsilon}) + \sum_{en} \left(1 - \frac{T_0}{T_{v.c.}} \right) Q_{v.c.} - W_{v.c.} - I_{v.c.} \quad (2.12)$$

onde: ε é a exergia, $\dot{\varepsilon}$ é a taxa de exergia, I é a irreversibilidade do processo.

Por convenção, o calor é adicionado ao sistema e o trabalho é realizado sobre o sistema. A energia é sempre conservada em um sistema, mas o mesmo não ocorre com a exergia. Esta é conservada apenas em sistemas reversíveis, e neste, a perda de exergia é diretamente proporcional à geração de entropia do sistema. A exergia de um sistema é expressa pela soma de exergia térmica, cinética, potencial, nuclear, magnética, elétrica e interface (SZARGUT, J., MORRIS, D. R.,

STEWART, 1988), vide Figura 2.10. Para uma corrente de fluido, apenas a primeira é utilizada. E esta é dividida em física e química, como indicado na mesma figura.

Figura 2.10 – Representação dos termos de exergia utilizados no cálculo de uma corrente de fluido.



Fonte: Adaptado de Szargut, Morris e Stewart (1998).

Na Figura 2.10, a exergia química é apresentada na Equação (2.13), onde o primeiro termo do lado esquerdo representa os valores de referência dos componentes presentes em dada corrente, e o segundo termo representa a irreversibilidade ocasionada durante a mistura dos componentes.

$$\epsilon_q = \sum (x_i \cdot \epsilon_{q,i}) + R \cdot T_0 \sum (x_i \cdot \ln x_i) \quad (2.13)$$

Onde: ϵ_q representa a exergia química, x_i é a fração molar, $\epsilon_{q,i}$ é a exergia molar padrão do componente i , e R é a constante universal dos gases.

Para estimar os valores das eficiências energética, η , do tubo de destilação definiu-se a eficiência energética como a razão entre a energia da saída pela entrada, conforme Equação (2.14):

$$\eta = \frac{E_{sai}}{E_{en}} \quad (2.14)$$

onde: E_{sai} representa a energia que sai do tubo de destilação, portanto as energias associadas às correntes de topo e base, e E_{en} representa a

energia que é entra no tubo de destilação, ou seja, a energia associada à corrente de alimentação.

A eficiência exergetica é a razão entre o valor de saída pelo valor de entrada, conforme Equação (2.15):

$$\psi = \frac{\varepsilon_{sai}}{\varepsilon_{en}} \quad (2.15)$$

onde: ε_{sai} são os valores de exergia que saem do tubo de destilação, ou seja, associados as correntes de topo e base, e ε_{en} são os valores exergia fornecidos ao tubo de destilação, ou seja, a corrente de alimentação é o calor fornecido pela câmara de vapor. Neste, a temperatura do volume de controle, $T_{v.c.}$, é obtido das tabelas de vapor de água a partir do valor de pressão no interior da câmara de vapor.

A eficiência termodinâmica do sistema de destilação, ξ , é fornecida pela Equação (2.16), conforme Demirel (2004):

$$\xi = \frac{\omega_{min}}{L\omega + \omega_{min}} \quad (2.16)$$

Onde: ω_{min} representa a minimização do trabalho e $L\omega$ é o trabalho perdido. De modo que:

$$\omega_{min} = \sum_{sai} \dot{m}(H - T_0 \cdot S) - \sum_{en} \dot{m}(H - T_0 \cdot S)$$

$$LW = \sum_{en} \dot{m}(H - T_0 \cdot S) - \sum_{sai} \dot{m}(H - T_0 \cdot S) + \sum_{en} \left(1 - \frac{T_0}{T_r}\right) Q_r$$

Onde: T_r é a temperatura do refervedor da coluna e Q_r é a energia fornecida ao refervedor da coluna de destilação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção está dividida em quatro subseções. Na primeira é apresentada a descrição da unidade experimental. Na segunda são abordados as condições experimentais utilizadas e os procedimentos analíticos. São descritas as características do software Hysys[®], no qual as simulações implementadas permitem corroborar os resultados experimentais. São apresentados os tratamentos matemáticos na forma de equações e indicadores utilizados para avaliar os resultados obtidos.

Este trabalho é composto por várias etapas. Na primeira etapa foram realizadas simulações preliminares no software Hysys[®], com o objetivo de determinar as condições operacionais utilizadas na coluna de destilação de filme descendente. A segunda etapa consistiu na realização de experimentos na coluna de destilação para a separação da nafta sintética utilizando um planejamento experimental. A definição da melhor condição da série da primeira coluna foi determinada na terceira etapa. A quarta etapa foi definida a sequência indireta de destilação para os experimentos da segunda coluna da série. Os resultados obtidos na separação da terceira coluna da série indireta compreendem a quinta etapa. E por fim, na sexta etapa foram realizados experimentos para separar um mistura de nafta alquilada disponibilizada por uma empresa do ramo de petróleo e gás nacional. As principais etapas deste trabalho são apresentadas na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Etapas do trabalho.

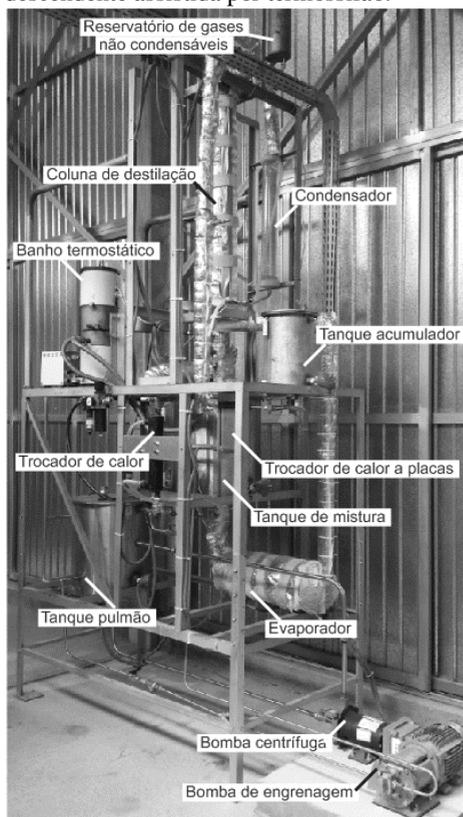
- Etapa 1 Simulação preliminar
- Etapa 2 Estudo do comportamento do processo
- Etapa 3 Definição da melhor condição da série da primeira coluna
- Etapa 4 Experimentos da segunda coluna da série
- Etapa 5 Experimentos da terceira coluna da série
- Etapa 6 Experimentos com nafta alquilada

Fonte: Autor (2018).

3.1 DESCRIÇÃO DA UNIDADE EXPERIMENTAL

Nesta seção descreve-se a unidade experimental utilizada durante o desenvolvimento deste trabalho. Os experimentos foram realizados em uma unidade de destilação de filme descendente alocada no Laboratório de Controle e de Processos de Polimerização (LCP), no Departamento de Engenharia Química e Alimentos, desta Universidade, conforme ilustrado na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Fotografia da unidade experimental de destilação de filme descendente assistida por termostifão.

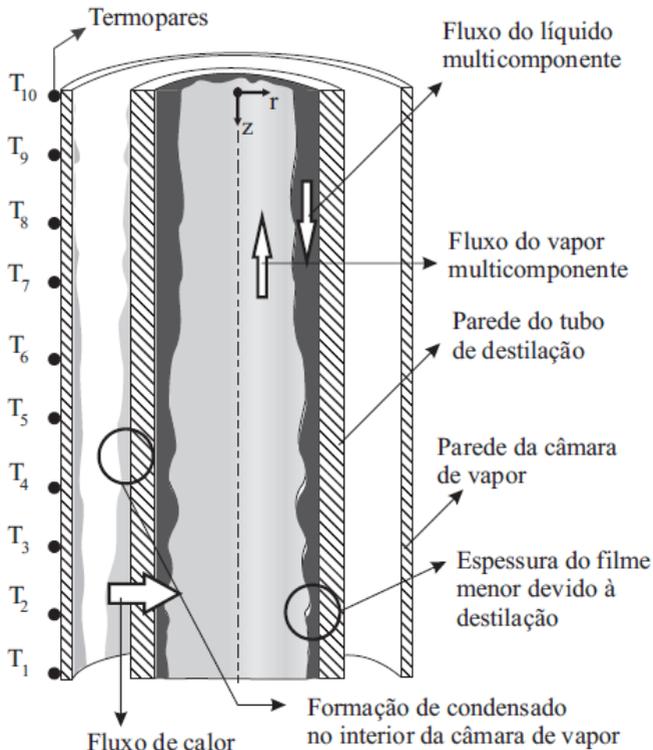


Fonte: Autor (2018).

O cerne da unidade é o tubo de destilação feito em aço inox 304, tendo 1 m de comprimento, 26,4 mm de diâmetro interno e 3 mm de espessura. Neste tubo de destilação, a alimentação é realizada

internamente, e há a formação do filme descendente. Ao redor do tubo, concentricamente, há a seção do condensador do termossifão bifásico, que fornece calor ao tubo de destilação. A representação desta geometria pode ser visualizada na Figura 3.3, onde também é ilustrada a posição dos termopares alocados ao longo da parte externa da câmara de vapor.

Figura 3.3 – Esquema representativo do corte longitudinal da unidade ilustrando o tubo de destilação e câmara de vapor.



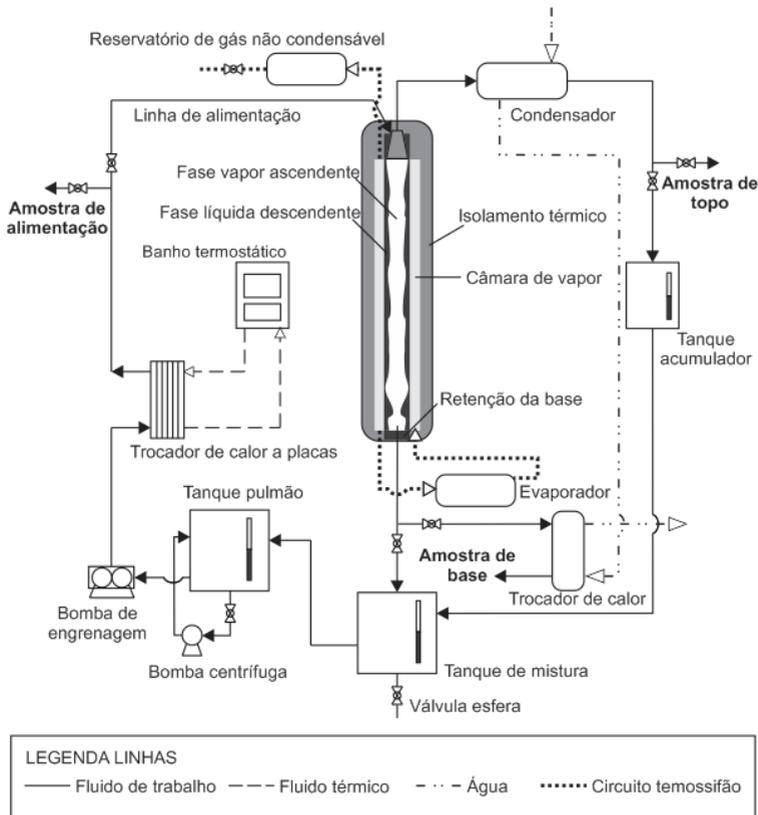
Fonte: Autor (2018).

Na Figura 3.4 está ilustrada a representação esquemática simplificada de todo o conjunto da unidade. Para permitir a operação em modo contínuo, o fluido a ser destilado é colocado no tanque pulmão, cuja função é manter a mistura entre o produto da base e de topo, e portanto, compor a corrente de alimentação. Uma bomba centrífuga mantém o tanque sob agitação. A corrente é bombeada para um trocador de calor a placas e na sequência entra na parte superior do tubo de

destilação. Neste, ocorrem as transferências de massa e calor, e parte do fluido (destilado) é coletado no tanque acumulador, como produto de topo, e o produto de base é redirecionado ao tanque de mistura. Este por sua vez realiza a mistura das duas correntes resultantes da destilação.

Do mesmo modo a uma coluna de destilação convencional que necessita de vários componentes para seu funcionamento, a unidade não convencional necessita de uma série de periféricos para ser acionada. A descrição destes é apresentada separada em equipamentos físicos e dispositivos elétricos e instrumentais.

Figura 3.4 – Representação esquemática simplificada da unidade de destilação.



Fonte: Autor (2018).

3.1.1 Equipamentos físicos associados à coluna de destilação

Fazem parte dos equipamentos físicos associados à coluna de destilação: tubulações, tanques, bombas, trocadores de calor, câmara de vapor, condensador, válvulas, conexões, mangueiras, entre outros. Na Tabela 3.1 é apresentado o resumo dos principais equipamentos e as especificações de fabricante e modelo.

Tabela 3.1 – Principais equipamentos físicos associados à coluna.

Equipamento	Fabricante / modelo	Função
Bomba centrífuga	Schneider / BC-98	Homogeneizar a mistura
Bomba de engrenagem	Liquiflo / H3F	Bombear a mistura do tanque pulmão até a entrada na coluna de filme
Trocador de calor a placas	Alfa Laval / 14-30H	Troca térmica entre o fluido do banho termostático e a corrente de alimentação
Banho termostático	Lauda / USH 400	Controlar o <i>set point</i> da temperatura da corrente de alimentação
Válvula esfera	Swagelok / SS-43GS6	Acessórios utilizados para desviar os fluxos das tubulações para retirada de amostras
Bomba de vácuo	Fisatom / 830	Evacuar os gases presentes na câmara de vapor
Resistência elétrica	Corel / 4800 W	Fornecer energia ao evaporador

Fonte: Autor (2018).

3.1.2 Dispositivos elétricos e instrumentais associados à coluna de destilação

São descritos na Tabela 3.2 os dispositivos elétricos e instrumentais utilizados na coluna de destilação de filme descendente.

Tabela 3.2 – Equipamentos periféricos à coluna de destilação de filme descendente.

Equipamento	Fabricante / modelo	Função
Contator	Weg / CWM25	Dispositivo eletromecânico que efetua o controle de corrente num circuito
Inversor de frequência	Weg / CFW-08	Controlar de modo a variar a frequência e a tensão do motor elétrico da bomba
Medidor de vazão	Oval / LSF41	Tipo turbina, a vazão é proporcional as rotações da turbina
Indicador de vazão	TechMeter / LCT	Dispositivo digital indicador da vazão de alimentação
Transmissor de pressão	Wärme / WTP-4010	Sensor piezoresistivo
Indicador de pressão	Omega / DP25-E	Dispositivo digital que recebe o sinal elétrico do sensor de pressão
Termopares	Chromega / TT-K-36	Indicado para temperaturas de até 260°C
Regulador de potência	Kron / W30/WA	Mede tensão e corrente para fins de controle ao regular a potência.
Conversor e transmissor de sinal	Contemp / CTA3	converter sinais elétricos, padronizados ou não, em um outro sinal padronizado

Fonte: Autor (2018).

Além dos dez pontos de leitura de temperatura axial na parte externa da câmara de vapor, separados entre si a cada 10 cm, há outros

sensores de temperatura. Esses estão localizados nos tanques, na corrente de alimentação, no topo da coluna onde flui o vapor destilado e na base da coluna por onde flui o líquido que desce do tubo de destilação. Há dois transmissores de pressão: um no topo e um na base da coluna. O sensor de vazão está situado entre o tanque pulmão e a bomba de engrenagem. Na câmara de vapor há um transdutor de pressão, o que permite operar a unidade com maior segurança, pois o limite máximo da pressão de operação é de 10 bar.

Os sensores de temperatura, transmissores de pressão e o sensor de vazão transmitem os sinais elétricos gerados a um sistema de aquisição de dados, que fornece e recebe dados de um computador, conforme descrito na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Componentes utilizados na aquisição de dados.

Equipamento	Fabricante /modelo	Função
Data logger	Campbell /CR1000	Medição e registro de parâmetros físicos ou elétricos em um intervalo de tempo.
Regulador de potência	Campbell / PS100	Fonte 12 V que alimenta o data logger.
Multiplexador	Campbell /AM25T	Aumenta o número de canais de leitura do data logger.

Fonte: Autor (2018).

3.2 TESTES EXPERIMENTAIS COM NAFTA SINTÉTICA

Aliado à proposta de avaliar a separação de hidrocarbonetos na unidade iniciaram-se os ensaios experimentais com uma mistura contendo um número menor de componentes a ser destilada, denominada aqui de nafta sintética. Por este motivo, foi realizada uma pesquisa junto a empresas de vendas de solventes credenciadas na Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para a aquisição das substâncias químicas. Para representar uma fração de nafta sintética foram selecionados 4 compostos: n-hexano e isômeros, ciclohexano, tolueno e isômeros de xileno. Para tal definição, além da disponibilidade da quantidade mínima a ser comercializada, também se levou em consideração o custo dos produtos.

A sequência de testes experimentais realizadas neste trabalho iniciou com a avaliação do comportamento da unidade de destilação na separação de uma mistura multicomponente. Este estudo foi realizado na primeira coluna. Para alcançar um maior enriquecimento do valor da

fração mássica do componente chave leve foram realizados outros experimentos de forma que houvesse uma sequência de colunas de filme descendente. Desta maneira, avaliou-se a separação multicomponente em uma sequência (série) composta por três colunas. Nos experimentos relatados, a mistura multicomponente foi sintetizada, e denominada por nafta sintética. E por fim, foram realizados experimentos de separação em apenas uma coluna de destilação de uma mistura de nafta alquilada, fornecida por uma empresa do ramo de petróleo.

Para avaliar o comportamento do processo frente à separação de misturas multicomponentes, três variáveis foram estudadas: vazão de alimentação, Q_a , temperatura de alimentação, T_a , e temperatura da câmara de vapor em T_1 . Estas variáveis também foram avaliadas em outros estudos do grupo de pesquisa quando misturas binárias foram utilizadas. Os experimentos foram definidos a partir de uma matriz de planejamento experimental. Ressalta-se que outras variáveis poderiam ser estudadas, como por exemplo, a composição da alimentação e a pressão inicial no interior da câmara de vapor. No entanto, o objetivo deste trabalho não consistiu em uma análise ou otimização estatística e apenas na aplicação desta ferramenta para estudo do comportamento do processo considerando-se a separação multicomponente de hidrocarbonetos na primeira coluna da série. A partir destes resultados também foi possível avaliar a tendência de separação para definir se novos ensaios seriam necessários visando incrementar a fração mássica do componente mais leve. Ainda, a partir deste estudo também foi possível definir o tipo de sequência a ser estabelecido para a separação multicomponente: direta ou indireta.

As temperaturas iniciais foram definidas via simulação no software Hysys[®], como apresentado na seção 3.3. Desta maneira, os três fatores e seus valores são apresentados na Tabela 3.4. Estes ensaios foram aplicados aos experimentos da destilação da mistura multicomponente, nafta sintética, em coluna de filme descendente com a câmara de vapor operada em modo isotérmico e perfil e operando em pressão atmosférica.

A definição de T_1 como um fator é justificada por representar o primeiro estágio de equilíbrio em uma coluna de destilação convencional, no qual o estágio zero representa o refeedor. Neste caso, como a unidade de filme descendente não possui um refeedor como a convencional, estabeleceu-se T_1 como variável para avaliação do comportamento a partir dos resultados simulados da unidade convencional. Também, com a definição desta variável foi possível estabelecer um padrão de comparação entre o modo de operação de

temperatura no interior da câmara de vapor (isotérmico e perfil). As outras duas variáveis, Q_a e T_a foram definidas por terem sido utilizadas em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa. São variáveis manipuláveis do processo, a primeira por meio da alteração da rotação da bomba e outra por meio do fornecimento de calor do banho termostático. Os valores de vazão de alimentação foram definidos a partir de estudos experimentais preliminares para determinação do estabelecimento de película. Os de temperatura de alimentação partiram do valor do ponto de bolha da mistura alimentada na unidade.

Tabela 3.4 – Fatores e respectivos valores mínimo e máximo utilizados nos experimentos de separação da nafta sintética da coluna 1.

Experimentos		Q_a (kg·h ⁻¹)	T_a (°C)	T_1 (°C)
Isotérmico	Perfil			
1	9	22 (1)	85 (-1)	90 (-1)
2	10	22 (1)	85 (-1)	95 (1)
3	11	22 (1)	90 (1)	95 (1)
4	12	22 (1)	90 (1)	90 (-1)
5	13	13 (-1)	90 (1)	90 (-1)
6	14	13 (-1)	90 (1)	95 (1)
7	15	13 (-1)	85 (-1)	95 (1)
8	16	13 (-1)	85 (-1)	90 (-1)

Q_a - vazão de alimentação, T_a - temperatura de alimentação, T_1 - temperatura da câmara de vapor na posição 1.

Fonte: Autor (2018).

Operou-se a coluna de destilação de duas formas distintas quanto ao gradiente de temperatura no interior da câmara de vapor: isotérmica ou perfil. Neste último, o perfil de temperatura ao longo da câmara de vapor foi estabelecido de modo a possuir uma diferença de 10 °C entre os termopares T_1 e T_{10} .

Os experimentos foram realizados em regime permanente cuja determinação foi realizada a partir dos valores das variáveis independentes com respeito ao tempo. Estes foram registrados, e considerados constantes quando as derivadas destas foram próximas a zero. Coletaram-se amostras das correntes de topo e da base da coluna. Os experimentos foram realizados em duplicada e a retirada das amostras em triplicada.

Os valores das frações mássicas da corrente de alimentação para os experimentos de nafta sintética realizados na primeira coluna da série de filme descendente foram de 0,23 de n-hexano e isômeros, 0,25 de

ciclohexano, 0,25 de tolueno e 0,26 de xilenos. Para as demais colunas da série, a composição da alimentação consistiu a mesma da corrente de topo da coluna anterior. Por exemplo, as frações mássicas dos componentes na corrente de topo da primeira coluna da série na separação de nafta sintética foram utilizadas como corrente de alimentação da segunda coluna da série. E na sequência, a corrente de topo da segunda coluna da série foi processada como corrente de alimentação da terceira coluna. Para as segunda e terceira colunas da série, o valor da vazão de alimentação foi próximo à melhor condição experimental obtida na primeira coluna. Quanto as temperaturas T_a e T_1 foram definidas via simulação.

Também foi processada na unidade de destilação de filme descendente uma fração de nafta alquilada disponibilizada por uma empresa nacional. Nestes experimentos, as variáveis independentes foram as mesmas dos experimentos de nafta sintética. A vazão de alimentação foi próxima ao valor da melhor condição experimental da primeira coluna na separação de nafta sintética. Quanto as temperaturas T_a e T_1 , estas foram estimadas via simulação.

3.2.1 Análises químicas da nafta

Utilizou-se o método de cromatografia gasosas para a análise dos compostos químicos separados na etapa experimental de destilação. Foram empregadas as normas ASTM D6526-12 e ASTM D5134-13 da *American Society for Testing Materials* (ASTM). A primeira foi utilizada para a nafta sintética e a segunda para a nafta alquilada. O Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) disponibilizou todos os equipamentos necessários para a análise dos resultados.

Os reagentes necessários para compor a mistura padrão foram adquiridos de empresa Sigma-Aldrich, e são: n-heptano, 2-metilheptano, 4-metilheptano, 2-metilpentano, n-octano, tolueno, 2,3,3-trimetilpentano, alquilado de referência, nafta virgem de referência e nafta reformada de referência. Os três últimos permitem a identificação dos compostos presentes na amostra por meio dos cromatogramas padronizados disponibilizados na norma referida. Os gases de arraste, hélio, e combustível, hidrogênio, foram adquiridos da empresa Air Liquide.

O cromatógrafo gasoso modelo GC-2010 da marca Shimadzu, contendo uma coluna cromatográfica modelo CP4423 da marca Agilent Technologies está acoplado a um sistema de injeção de amostra AOC-

5000 da mesma Shimadzu e foram utilizados para quantificar os compostos presentes nas amostras.

Na Figura A.1 do Apêndice A é visualizado um exemplo de um cromatograma das amostras de topo e base coletadas para a mistura de nafta sintética. E na Figura A.2 do Apêndice A são apresentadas as curvas de calibração referente as amostras de alimentação, topo e base dos experimentos de nafta sintética realizadas na coluna de filme descendente.

3.3 SIMULAÇÕES DA DESTILAÇÃO DE NAFTA EM COLUNA CONVENCIONAL

Foi utilizado o software Aspen Hysys[®] versão 8.6 para realizar as simulações da destilação de nafta em coluna convencionai. A partir destas, definiram-se as condições experimentais para serem utilizadas na unidade de filme descendente. Para tanto, primeiro projetou-se uma unidade convencional a partir do método *shortcut* e em seguida simulou-se esta coluna com o método rigoroso. Definiram-se os compostos a serem alimentados, suas frações e quantidades mássicas, e na sequência selecionou-se o pacote termodinâmico de Peng-Robinson (PR), para estimar as propriedades físicas e equilíbrio líquido-vapor da mistura multicomponente..

Em todas as simulações, as pressões de todas as correntes, bem como a pressão de operação das colunas, foram definidas iguais a 1 atm, uma vez que a coluna de filme descendente é operada nessa condição. Para a temperatura da corrente de alimentação da coluna empregou-se o valor do ponto de bolha da mistura. Especificou-se que a fração mássica do componente chave leve na corrente da base igual a 1%, e a fração mássica do componente pesado na corrente de topo igual a 1%. Para a primeira coluna da série o componente chave leve foi o n-hexano e o chave pesado foi o xileno.

Desta maneira, o método *shortcut* forneceu a razão de refluxo mínima, e este valor foi aumentado em 13 % para fornecer os demais parâmetros (KISTER, 1990;LUYBEN, 2010). Ressalta-se que o estágio zero corresponde ao refeedor, enquanto que o último estágio corresponde ao condensador.

Na Tabela 3.5 são apresentados os compostos definidos como componentes chaves, tanto leves quanto pesados. Apresenta-se a fração mássica da corrente de alimentação da coluna de destilação convencional, a temperatura desta corrente corresponde ao ponto de bolha da mistura.

Tabela 3.5 – Componentes chaves definidos para a simulação na coluna de destilação convencional.

Componentes chaves	Fórmula molecular	Ponto de ebulição (°C)	Fração mássica na alimentação
n-Hexano	C ₆ H ₁₄	68,0	0,24
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	80,7	0,25
Tolueno	C ₇ H ₈	110,6	0,25
m-Xileno	C ₈ H ₁₂	139,1	0,26

Fonte: Autor (2018).

Nesta simulação optou-se pela definição do m-xileno, já que há outros isômeros deste hidrocarboneto, como representante destes isômeros. Este composto possui o ponto de ebulição intermediário entre os isômeros.

Assim, a definição das condições experimentais da primeira coluna da série foi determinada por meio da simulação de uma coluna convencional operada em modo estacionário, visando uma separação de que permitisse 99% de n-hexano no topo e 99% de m-xileno na base. Para as demais colunas da série o procedimento de construção da simulação foi o mesmo, alterando-se os dados de entrada, por exemplo, composição e temperatura de alimentação, de modo que a definição no *shortcut* atende-se aos experimentos.

Após a realização dos experimentos da primeira coluna da série foi refeita a simulação de modo a confrontar ambos os resultados. Para as demais colunas da série, foram realizados os mesmos procedimentos de comparação. Portanto, foram simulados inicialmente os valores iniciais dos fatores utilizados, e após a definição dos experimentos com maiores valores de fração mássica do componente chave foram refeitas as simulações conforme as condições obtidas experimentalmente.

3.4 TRATAMENTOS MATEMÁTICOS DAS VARIÁVEIS RESPOSTAS

A partir dos valores médios das variáveis respostas ou independentes, foi determinado o fator de separação dos componentes hexano em relação aos xilenos. Usaram-se estes componentes pelo fato do hexano ser o componente chave leve utilizado nesta separação e por ser o xileno o componente mais pesado presente na mistura. O fator de separação consiste na relação entre a razão das frações mássicas dos componentes chaves leve e pesado nas correntes de topo e base, de acordo com a Equação (3.1):

$$\text{Fator de separação} = \frac{x_{hex,t}/x_{xil,t}}{x_{hex,b}/x_{xil,b}} \quad (3.1)$$

onde: $x_{hex,t}$ representa a fração mássica do hexano na corrente de topo, $x_{xil,t}$ representa a fração mássica de xileno na corrente do topo, $x_{hex,b}$ é a fração mássica do hexano na corrente de base e $x_{xil,b}$ é a fração mássica de xileno na corrente de base. O fator de separação em um processo é uma medida que indica a eficácia deste na separação de uma mistura e por esta razão foi utilizado como critério de avaliação da qualidade de separação da unidade.

Neste trabalho, o teste de Tukey foi aplicado aos valores obtidos do fator de separação e dos valores de fração mássica do hexano na corrente de topo para os experimentos sujeitos ao planejamento experimental, descrita na seção 3.2, para o nível de confiança de 95%, ou seja, nível de significância de 5%.

Para comparar duas médias de tratamentos, pode-se utilizar o teste proposto por Tukey. Quando a diferença, em módulo, entre as médias populacionais de dois tratamentos são maiores que a diferença mínima significativa (T_α) do teste aplicado há a rejeição da hipótese nula, ou seja, as médias não são iguais em nível de significância de α %. O teste de Tukey declara que duas médias possuem diferenças significativas se o valor absoluto exceder o valor dado pela equação (3.2):

$$T_\alpha = q_\alpha(a, f) \cdot \sqrt{\frac{SQ}{n}} \quad (3.2)$$

onde $q_\alpha(a, f)$ é amplitude total estudentizada, obtida nas tabelas do teste de Tukey, α é o nível de significância, a é o tratamento envolvido, f é o número de graus de liberdade associado ao resíduo, SQ é o valor do quadrado médio residual, obtido na tabela de análise de variância, e n é o número de repetições dos tratamentos.

Foram determinados os valores da espessura do filme descendente, número de Reynolds e Nusselt, ângulo de contato, coeficiente global de transferência de calor, conforme apresentados na seção 2.5. E no Anexo B há um exemplo da estimativa da exergia para o experimento 1 (BEJAN, 2016). Ressalta-se que apesar do software Hysys[®] fornecer várias especificações químicas e físicas de uma

determinada corrente, há uma limitação no que diz respeito a determinação da exergia (ABDOLLAHI-DEMNEH et al., 2011). Uma vez que está implementada apenas o resultado da estimativa da exergia física.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

São apresentados na seção 4.1 os resultados das simulações preliminares realizadas no software Hysys[®] para determinar as condições operacionais utilizadas na coluna de destilação de filme descendente. Na seção 4.2 são apresentados os resultados experimentais da separação de nafta sintética obtidos na coluna de destilação de filme descendente. Os resultados obtidos dos testes experimentais de nafta sintética são discutidos tanto do ponto de vista do comportamento do processo de separação em filme descendente quanto da utilização de uma sequência de unidades. E por fim, na seção 4.3 são apresentados os resultados experimentais da separação de nafta aqulilada.

4.1 SIMULAÇÕES PRELIMINARES DA NAFTA SINTÉTICA EM COLUNA CONVENCIONAL

Por se tratar de uma mistura multicomponente e visando à proposta deste estudo, foram realizadas simulações no software Hysys[®] considerando-se unidades convencionais de destilação em série. A partir das quais se separam componentes pré-definidos, que podem ser considerados cortes, ou diluentes. Fez-se a opção de destilação em uma série de forma direta, isto é, o produto de base de uma coluna é utilizado para alimentar a próxima coluna da sequência, e assim sucessivamente. Esta definição baseou-se no fato de que: primeiro, para a separação de todos os n componentes de forma que cada corrente contenha apenas um componente seriam necessárias $n-1$ colunas. Segundo, na indústria petrolífera a separação de uma alimentação multicomponente é realizada de modo a obter frações com características desejadas, por exemplo, frações de nafta, gasolina, diesel, e a mesma analogia foi adotada neste trabalho, ou seja, na corrente que contiver determinado componente haverá outros compostos com pontos de ebulição próximos a este. Terceiro, o modo de operação em série é adaptável à coluna de filme descendente, uma vez que, após a destilação, é possível determinar as composições das frações de topo, por exemplo, e a partir dos valores encontrados sintetizar uma nova alimentação para uma próxima destilação, e assim de forma sucessiva. Porém, ressalta-se que uma destilação fracionada comum na indústria petrolífera não é viável de ser adaptada na coluna de filme, pois não é possível a retirada de correntes laterais ao longo do tubo de destilação na unidade.

Os principais resultados obtidos na simulação para a série de três colunas diretas são apresentados na Tabela 4.1. Assinala-se que o

número total de estágios (NT), o estágio da alimentação (NA), a razão de refluxo (RR) e vazão de topo (Q_t) foram definidos a partir da simulação prévia realizada empregando-se o método *shortcut* que fornece justamente tais resultados. Para verificar a influência da definição de quais seriam os componentes chaves leves e pesados, os resultados da separação são apresentados de duas formas. Na primeira, denominada sequencial, o componente chave leve da primeira coluna é o n-hexano, e o pesado é o ciclohexano, de forma crescente a temperatura de ebulição. O outro modo, não sequencial, em todas as colunas foram definidos como componente chave pesado o m-xileno, e os componentes leves de acordo com o ponto de ebulição, portanto para a primeira coluna utilizou-se o n-hexano.

Tabela 4.1 - Comparação entre as séries diretas sequenciais e não sequenciais dos componentes chaves pesados na separação de nafta sintética

	Sequencial			Não sequencial		
	Componentes chaves pesados					
	cic	tol	xil	xil	xil	xil
	Coluna	Coluna	Coluna	Coluna	Coluna	Coluna
	1	2	3	1	2	3
Q_a (kg·h ⁻¹)	13,50	10,32	6,90	13,50	5,65	5,223
T_a (°C)	90,18	101,0	120,9	90,18	120,3	125,1
RR	5,12	1,81	1,76	0,33	4,79	2,48
NT	48	27	29	12	13	29
NA	22	14	15	7	5	14
Q_{ref} (kW)	1,84	0,97	0,95	1,09	0,24	0,64
Q_t (kg·h ⁻¹)	3,17	3,41	3,40	7,87	0,40	1,80
$x_{hex,t}$	0,96	0,06	0,00	0,41	0,02	0,00
$x_{cic,t}$	0,04	0,92	0,02	0,43	0,22	0,02
$x_{tol,t}$	0,00	0,02	0,97	0,14	0,76	0,96
$x_{xil,t}$	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,02

Obs.: cic – ciclohexano, tol – tolueno, xil – m-xileno, Q_a – vazão de alimentação, T_a – temperatura da alimentação, RR – razão de refluxo, NT – número total de estágios, NA – número do estágio de alimentação, Q_{ref} – energia cedida pelo refeedor, Q_t – vazão do topo, $x_{hex,t}$ – fração mássica do hexano na corrente de topo, $x_{cic,t}$ – fração mássica do ciclohexano na corrente de topo, $x_{tol,t}$ – fração mássica do tolueno na corrente de topo, e $x_{xil,t}$ – fração mássica do xileno na corrente de topo.

Fonte: Autor (2018).

Analisando-se a forma sequencial, observa-se que a primeira coluna da série possui o maior número de estágios e maior razão de refluxo com relação às demais colunas. Justifica-se estes valores devido à menor diferença entre as temperaturas de ebulição dos componentes chave leve e pesado, hexano e ciclohexano, respectivamente. Ao realizar a comparação quando o componente chave pesado da primeira coluna é o m-xileno, observa-se que na corrente de topo, além de dobrar a vazão, há a presença de todos os compostos, e que as frações mássicas dos componentes leves n-hexano e ciclohexano são próximas a 0,4. O somatório dos estágios das três colunas da série sequencial é 92 % maior quando o componente chave é o m-xileno. O mesmo acontece com a quantidade de calor necessária para os refeedores, superior a 90 % para o caso sequencial. A mudança do componente chave pesado em qualquer etapa demonstra a dependência da composição de uma determinada corrente sujeita ao processo de destilação em função da definição dos componentes chaves.

Como conclusões gerais da simulação da separação de nafta sintética em série pode-se inferir que: primeiro, a temperatura de alimentação deve ser próxima ao ponto de bolha da mistura, no caso 90,1 °C. Segundo, o valor de T_1 (unidade de película) deve ser próximo à temperatura do primeiro estágio da unidade convencional, igual a 92,5 °C. Caso a coluna de filme descendente fornecesse a mesma fração mássica do hexano na corrente de topo obtida na simulação, a unidade de 1 metro seria equivalente a 48 estágios da coluna convencional. E para a primeira coluna o componente chave pesado é o ciclohexano.

4.2 SEPARAÇÃO DE MISTURA MULTICOMPONENTE EM COLUNA DE FILME DESCENDENTE

Nesta seção são apresentados os resultados dos experimentos de nafta sintética realizados na coluna de filme descendente. Os da primeira coluna da série são discutidos na seção 4.2.1. Os experimentos da segunda coluna da série são apresentados na seção 4.2.2. Os resultados da terceira e última coluna da série são apresentados na seção 4.2.3. As considerações gerais dos experimentos de nafta sintética são apresentadas na seção 4.2.4.

4.2.1 Resultados na separação da nafta sintética da coluna 1

São apresentados nas próximas seções os resultados experimentais da destilação multicomponente na primeira unidade de

separação. A seção 4.2.1.1 trata dos experimentos realizados na coluna de filme descendente operada em modo isotérmico. O modo perfil de temperatura é discutido na seção 4.2.1.1. A comparação entre os dois modos operacionais de fornecimento de energia à câmara de vapor é apresentada na seção 4.2.1.2. As comparações com outras misturas – binárias – já processadas nesta unidade são apresentadas na seção 4.2.1.4, e na seção 4.2.1.5 são apresentados os experimentos complementares na primeira coluna da série.

4.2.1.1 Coluna 1 câmara operada em condição isotérmica

Os resultados médios e os respectivos desvios padrão para os experimentos realizados na condição isotérmica da câmara de vapor para a vazão de alimentação mássica de $22 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ são apresentados na Tabela B.1 do Apêndice B, e para a vazão de alimentação mássica de $13 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ são apresentados na Tabela B.2 do Apêndice B. Especificamente os resultados das frações mássicas médias e os desvios padrões o para os experimentos realizados na condição isotérmica da câmara de vapor para a vazão de alimentação mássica de $22 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ e $13 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ são apresentados na Tabela B.3 do Apêndice B.

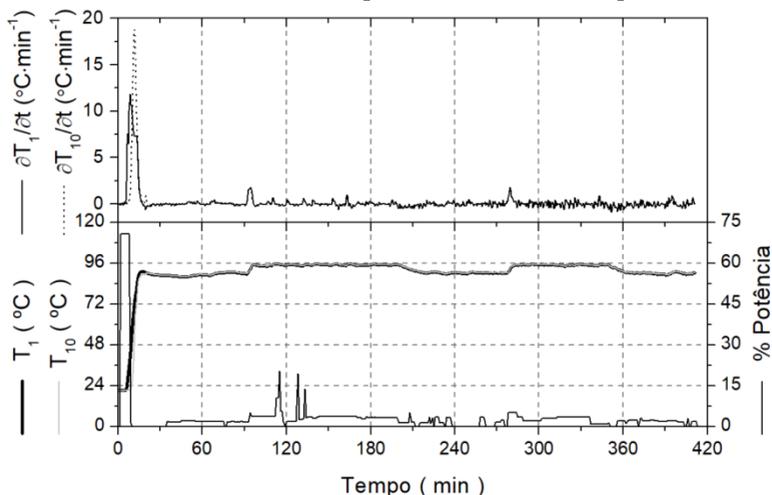
Na Figura 4.1 são apresentados os valores das temperaturas dos termopares 1 e 10 em função do tempo para os experimentos de 1 a 8. Como os experimentos foram realizados no modo isotérmico, há a sobreposição das curvas. Uma vez que os valores dos demais termopares da câmara de vapor também são sobrepostos, estes não são apresentados nesta figura por simplificação. Ainda com relação à Figura 4.1, apresentam-se os valores das respectivas derivadas dos valores de temperatura medidos em cada ponto em função do tempo dos termopares 1 e 10.

Observa-se a ocorrência de uma ligeira diferença de inclinação, durante a partida da unidade de filme descendente, ou seja, há um atraso na resposta do termopar T_{10} , fato corroborado pela diferença entre as derivadas. O aquecimento da câmara de vapor foi registrado inicialmente pelo termopar 1, e assim sucessivamente até o termopar 10. Observou-se que os valores das derivadas foram próximos a zero, caracterizando o regime permanente, constatação esta que também foi estabelecida nas demais variáveis monitoradas.

A potência fornecida às resistências elétricas do evaporador foi caracterizada em média a 3 % da potência total da unidade, que era de 9600 W. O controle da potência foi realizado em modo manual, e mesmo nesta condição foi verificado que as derivadas das variáveis

monitoradas foram próximas a zero, caracterizando o regime permanente. Desta forma justifica-se a razão para que o desvio padrão da potência seja elevado.

Figura 4.1 – Valores de temperaturas dos termopares 1 e 10 ao logo do tempo e respectivas derivadas e potência fornecida ao evaporador dos experimentos da coluna 1 em modo isotérmico de temperatura na câmara de vapor.

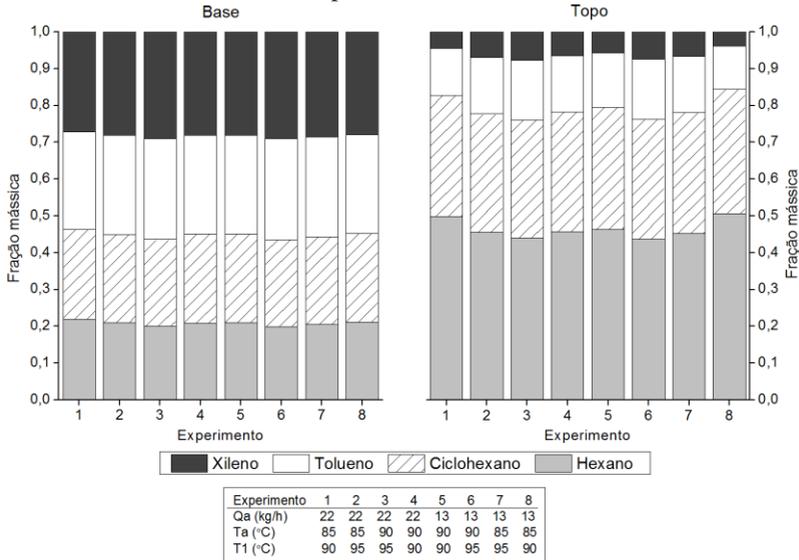


Fonte: Autor (2018).

Exibem-se na Figura 4.2 os resultados dos valores médios das frações mássicas dos componentes nas correntes de base e topo. Verificou-se que a fração mássica do hexano na corrente de topo foi superior a 45% em todos os casos. Este aspecto caracterizou a separação da mistura multicomponente devido ao processo de destilação, ou seja, houve o enriquecimento da fração mássica do componente chave leve na corrente de topo da coluna. Na literatura encontram-se exemplos de misturas multicomponentes que apresentam comportamentos similares aos obtidos neste trabalho (CARRERA-RODRÍGUEZ et al., 2014; LUCERO-ROBLES et al., 2016; LUYBEN, 2010; PLEŞU et al., 2013; SHENVI; SHAH; AGRAWAL, 2013). Nestes trabalhos, todos utilizaram a simulação para a separação de misturas multicomponentes, e mesmo nestas situações, a fração mássica do componente chave é inferior a 96%. Para uma mistura multicomponente sabe-se que ocorre a difusão reversa, ou seja, a difusão de uma espécie química contra seu próprio gradiente de concentração (KRISHNAMURTHY; AND;

TAYLOR, 1985), e é o caso destes hidrocarbonetos utilizados neste trabalho.

Figura 4.2 – Valores médios das frações mássicas dos componentes separados na coluna de filme descendente operada em modo isotérmico.



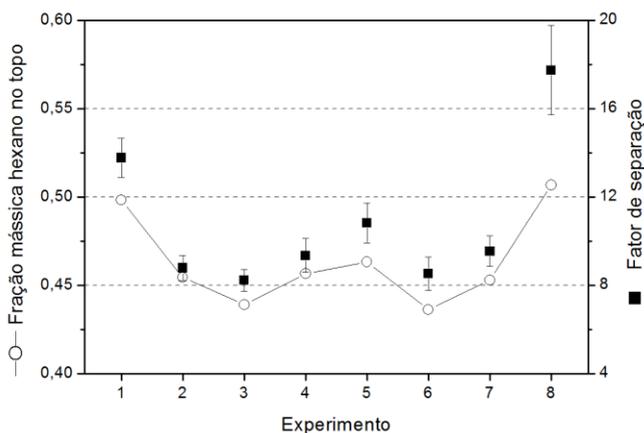
Fonte: Autor (2018).

Almejava-se um valor próximo a 96 % para o n-hexano na referida corrente de topo. Alguns fatores que explicam o valor médio encontrado estão associados a vários aspectos que afetam a transferência de calor e de massa no tubo de destilação como: a diferença de temperatura entre a câmara de vapor e a temperatura do vapor formado, o comprimento e diâmetro do tubo, e as características deste, como tipo de metal, espessura da parede e do tipo de tratamento aplicado ao tubo (CHEN; JEBSON; 1997). Outra hipótese refere-se ao comprimento do duto de destilação, no caso 1 m, não corresponder ao número de estágios de equilíbrio simulado. Portanto, o aumento do comprimento do duto de destilação corresponderia a mais estágios de equilíbrio, e desta maneira seria provável aumentar o valor da fração mássica do hexano na corrente de topo. Maiores detalhes são apresentados na seção de comparação dos experimentos com mistura multicomponente com misturas binárias realizadas na mesma unidade operacional por outros autores, na seção 4.2.1.4.

É importante destacar que com relação à corrente de topo, conforme apresentado na Figura 4.2, houve um enriquecimento da fração do ciclohexano (segundo componente mais volátil da mistura) em todos os experimentos, com esta variável apresentando valores que foram próximos a 33%. Quanto aos demais compostos houve uma redução nas respectivas frações nesta corrente em relação ao alimentado, conforme esperado. No que condiz à corrente de base houve um ligeiro aumento da fração mássica dos compostos tolueno e xilenos (menos voláteis) com relação a fração da alimentação.

São apresentados na Figura 4.3 os resultados médios e desvios padrão do fator de separação e da fração mássica do hexano na corrente de topo da primeira coluna.

Figura 4.3 – Valores médios e desvios padrão do fator de separação e da fração mássica do hexano na corrente de topo na coluna de filme descendente operada em modo isotérmico.



Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8
Qa (kg·h ⁻¹)	22	22	22	22	13	13	13	13
Ta (°C)	85	85	90	90	90	90	85	85
T1 (°C)	90	95	95	90	90	95	95	90

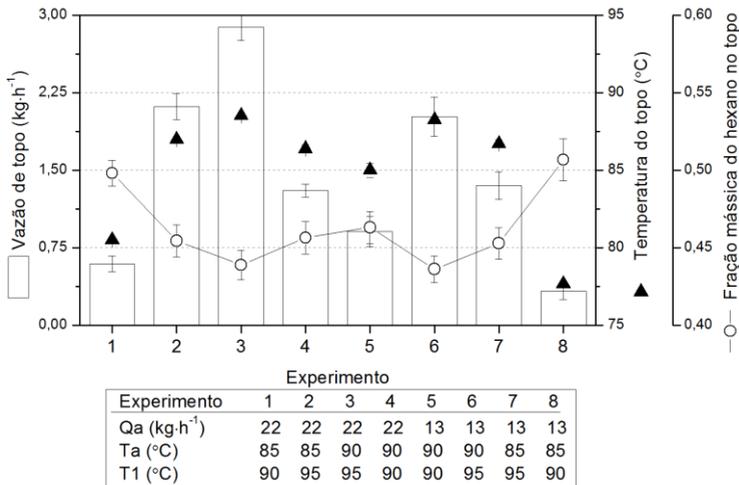
Fonte: Autor (2018).

Os valores dos fatores de separação apresentaram o comportamento similar às frações mássicas do hexano. Verificou-se que os experimentos 1 e 8 apresentaram valores do fator de separação e da fração mássica do hexano na corrente de topo superiores aos demais experimentos. Nestes casos, a vazão de alimentação era o único fator diferente entre si. Analisando-se os experimentos que possuem as

mesmas médias de fração mássica e fator de separação, ou seja, as condições 2 a 7, não houve diferenças significativas em função da alteração da vazão da alimentação (conforme Tabela 4.2). Assim, a explicação para que os experimentos 1 a 8 apresentassem os maiores valores relacionaram-se ao decréscimo da temperatura de topo, fato que pode ser visualizado e constatado na Figura 4.4.

Observa-se que a maior fração mássica de hexano na corrente de topo foi alcançada utilizando-se a temperatura de alimentação próxima a 85 °C e a temperatura da câmara de vapor na posição T_1 próxima a 90 °C. Enfatiza-se que independente da vazão de alimentação observou-se uma queda em torno de 5 °C para a temperatura de topo nos experimentos 1 e 8 em relação aos demais. Este fato acarretou em um aumento da fração mássica de hexano, mas também a redução da vazão da corrente de topo nos experimentos mencionados (Figura 4.4). Logo, para misturas multicomponentes observou-se uma relação inversa entre a vazão de topo e a fração mássica de hexano nesta corrente, fato corroborado por outros trabalhos do grupo de pesquisa quando misturas binárias foram estudadas (PARISOTTO, 2013; PIRES, 2016).

Figura 4.4 – Representação dos valores médios e desvios padrão para a vazão e temperatura de topo e a fração mássica do hexano no topo obtidos na primeira coluna em modo isotérmico.



Fonte: Autor (2018).

Nas condições experimentais 3 e 6, na qual a temperatura da câmara em T_1 era próxima a 95 °C, valor mais alto dentre os estudados,

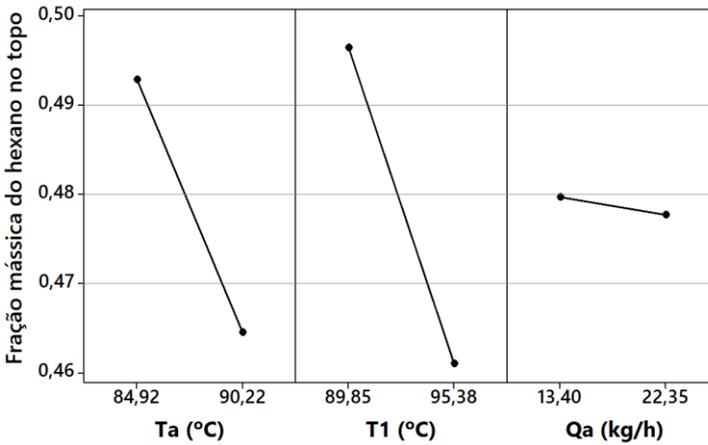
percebeu-se um aumento da vazão de destilado e ao mesmo tempo uma diminuição na fração mássica do componente chave. Assim, quanto maior a temperatura em T_1 , maior foi o arraste dos componentes, e conseqüentemente houve a redução da fração mássica do componente chave leve. Tal comportamento também foi verificado para o ciclohexano. Nas condições experimentais 2 e 7, nas quais a temperatura da câmara em T_1 eram próxima a 90 °C, ocorreu um ligeiro aumento no valor de fração mássica do componente chave. E este valor pode ser aumentado quando a temperatura de alimentação foi diminuída a 85 °C, conforme os experimentos 4 e 5.

Como já citado, as temperaturas de topo dos experimentos 1 e 8 foram, em média, 5 °C inferiores aos dos demais experimentos. E a essa queda associa-se a diminuição da vazão de topo, de pelo menos a metade do valor aos demais experimentos, como apresentado na Figura 4.4. Atribui-se este comportamento a um limite operacional, pois, a composição da corrente alimentação possuía uma temperatura de bolha próxima a 90 °C (estimada pelo software Hysys[®]). Assim, caso a temperatura da câmara em T_1 fosse reduzida, para por exemplo 85 °C, cessaria a formação de vapor na corrente de topo, ou de outra forma, a unidade passaria a se comportar como um trocador de calor, visto que se objetivava a transferência de calor da câmara de vapor para o tubo de destilação e não o contrário.

A temperatura da alimentação e a temperatura da câmara de vapor em T_1 foram as variáveis independentes que mais influenciaram o aumento da fração mássica do hexano na corrente de topo, fato constatado na Figura 4.5. São apresentados no eixo das abcissas desta figura os valores médios das variáveis independentes obtidas nos experimentos. Logo, as maiores inclinações representam as variáveis mais significativas entre as estudadas no que diz respeito à fração mássica do hexano na corrente de topo. Como pode ser visualizado, a vazão de alimentação tem pouca influência para as condições testadas neste planejamento.

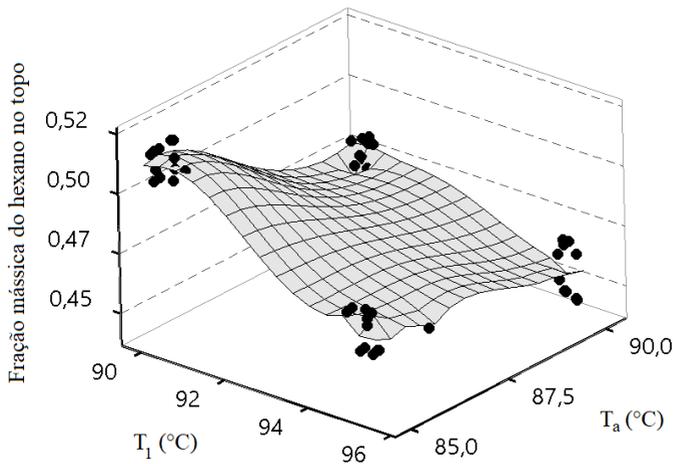
A superfície de resposta da fração mássica do hexano na corrente de topo em função destas duas variáveis mais significativas é apresentada na Figura 4.6. A partir destas pode-se observar o comportamento do processo em relação às variáveis estudadas. Houve um aumento médio de pelo menos 5% na fração mássica da corrente do topo para as condições de menores temperaturas destas variáveis independentes.

Figura 4.5 – Efeitos principais na fração mássica do hexano na corrente de topo para os experimentos da primeira coluna em modo isotérmico.



Fonte: Autor (2018).

Figura 4.6 – Superfície de resposta da fração mássica do hexano na corrente de top em função das temperaturas de alimentação e da câmara de vapor em T_1 dos experimentos realizados em modo isotérmico na primeira coluna.



Fonte: Autor (2018).

Outras respostas utilizadas para analisar este modo de operação foram a potência mássica e a diferença de temperatura das correntes de

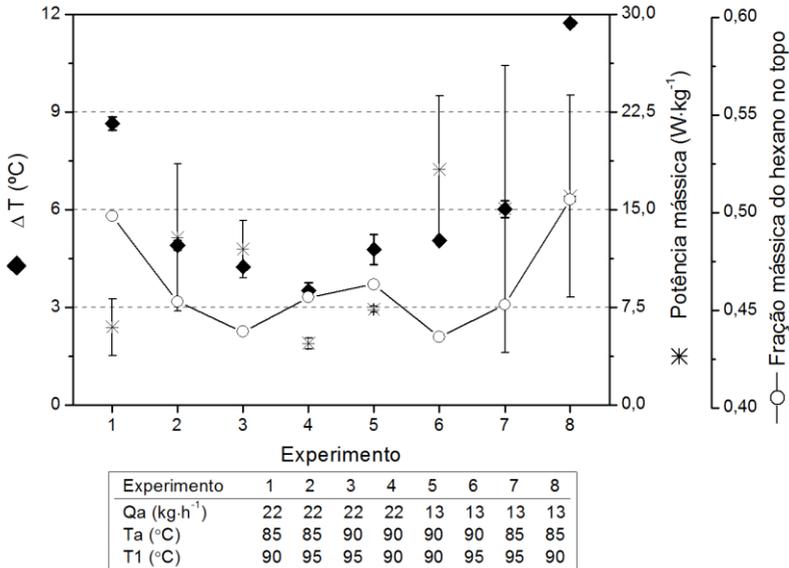
base e topo da coluna de destilação de filme descendente. Especificou-se a potência mássica como a razão entre o valor de potência fornecido ao evaporador pelo valor da vazão mássica de alimentação, para o período de tempo de 1 hora.

Diante do exposto, apresenta-se na Figura 4.7 os valores médios e desvios-padrões destas respostas para cada experimento. Quanto à diferença de temperatura entre a base e o topo constatou-se que estas foram maiores nas condições experimentais 1 e 8. Este fato foi similar ao mencionado anteriormente quando analisaram-se as quedas dos valores das temperaturas da topo nestas condições. A curva da diferença de temperatura apresentou o comportamento similar ao da curva dos valores do fator de separação apresentados na Figura 4.3. Portanto, pode-se atribuir que o comportamento de separação nesta unidade de película está associado à diferença de temperatura estabelecida entre a base e o topo do tubo de destilação. A maior a variação de temperatura favoreceu o incremento da fração mássica do componente chave. Extrapolando-se à condição limite, que seria o caso no qual a temperatura do topo alcançasse a temperatura de ebulição do hexano, 68 °C, ter-se-ia provavelmente a fração mássica mais próxima a 96 % deste componente nesta corrente, e vazão em torno de 5 kg·h⁻¹. Nesta hipótese, o comprimento de 1 m do duto de destilação seria equivalente a 48 estágios de equilíbrio da coluna convencional, como apresentado na simulação preliminar. Contudo, observou-se experimentalmente que os experimentos 1 e 8 foram casos limites operacionais. Uma vez que, por exemplo, caso a temperatura de alguma variável independente fosse diminuída, a formação de produto de topo da coluna poderia ser realizada abaixo do ponto de bolha da mistura, e nesta situação ocorreria a evaporação da mistura multicomponente.

Foi constatado que as potências mássicas apresentaram elevados desvios padrão, e a justificativa é atribuída ao fato de que a menor potência fornecida ao evaporador foi de 96 W, o que corresponde a 1 % da capacidade das resistências elétricas utilizadas para acionar o evaporador. O controle da potência foi realizado em malha aberta e esta variação gerou uma ligeira alteração na temperatura da câmara de vapor em T₁, refletindo em uma variação de no máximo 1,5 °C. Lembra-se que o fluido utilizado no evaporador da coluna foi a água. Os menores valores de potência mássica foram associados à vazão de alimentação de 22 kg·h⁻¹. Ressalta-se que a menor potência foi obtida na condição 4. Os valores de potência mássica da separação de nafta sintética foram 10 vezes inferiores aos obtidos por Pires (2016). Verificou-se que ao maior

valor da fração mássica do hexano na corrente de topo está associado o maior valor de potência mássica.

Figura 4.7 – Representação dos valores médios e desvios padrão da diferença de temperatura entre a base e o topo, e da potência mássica na separação de nafta sintética na coluna de filme descendente operada em modo isotérmico.



Fonte: Autor (2018).

Assim, para a mistura multicomponente de nafta sintética, os fatores significativos foram a temperatura da câmara de vapor em T_1 e a temperatura da alimentação. A vazão não foi significativa ao nível de confiança. Os maiores incrementos na fração mássica do hexano na corrente de topo foram alcançados quando as temperaturas T_1 e T_a estavam em nível baixo. Para o modo isotérmico, o maior valor de recuperação do hexano na corrente de topo foi alcançado quando as condições operacionais foram: vazão de alimentação de $13 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$, temperatura de alimentação de $85 \text{ }^\circ\text{C}$, e temperatura da câmara de vapor em T_1 igual a $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

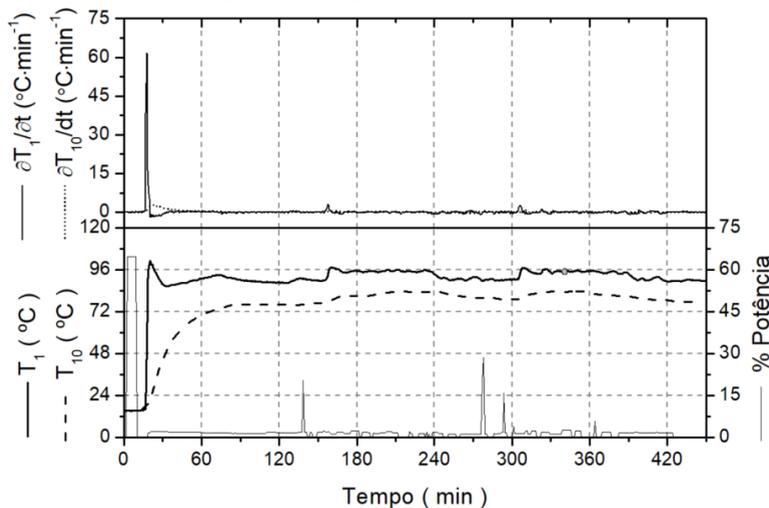
4.2.1.2 Coluna 1 câmara operada com perfil de temperatura

Os valores médios e os respectivos desvios-padrões para o experimento com a coluna de filme descendente operada com perfil de

temperatura na câmara de vapor para a vazão de alimentação mássica de $22 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ são apresentados na Tabela B.4 do Apêndice B, e para a vazão de alimentação mássica de $13 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ são apresentados na Tabela B.5 do Apêndice B. Os resultados das frações mássicas médias e os desvios-padrões o para o experimento realizado na condição perfil da câmara de vapor para a vazão de alimentação mássica de $22 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ e $13 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ são apresentados na Tabela B.6 do Apêndice B.

Na Figura 4.8 são visualizados os valores das temperaturas dos termopares T_1 e T_{10} em função do tempo para os experimentos de 9 a 16. Conforme esperado, em virtude da condição de pressão estabelecida na câmara de vapor, houve uma diferença de pelo menos $10 \text{ }^\circ\text{C}$ entre estes valores. Os valores dos demais termopares da câmara de vapor estavam compreendidos entre os dois citados, e não são apresentados para simplificar a figura. As respectivas derivadas de T_1 e T_{10} também são visualizadas, bem como a potência fornecida ao evaporador. Observa-se que o regime permanente foi alcançado em todos os experimentos. Quanto à potência, esta correspondeu em média a 3 % da potência total da unidade, e também houve momentos que não foi necessário acionar as resistências elétricas.

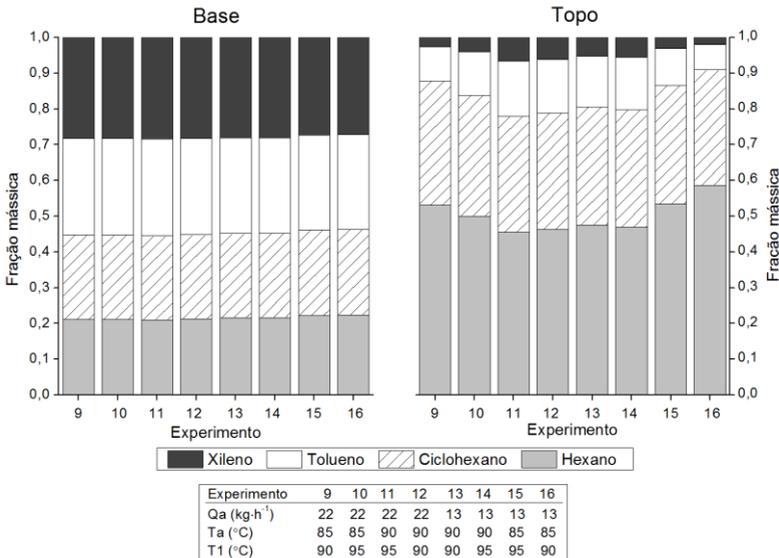
Figura 4.8 – Valores de temperaturas dos termopares 1 e 10 ao longo do tempo e respectivas derivadas, e potência fornecida ao evaporador para os experimentos da coluna 1 em modo perfil de temperatura na câmara de vapor.



Fonte: Autor (2018).

Na Figura 4.9 são exibidos os resultados dos valores médios das frações mássicas dos componentes nas correntes de base e topo. Inferiu-se que a fração mássica do componente chave leve, hexano, na corrente de topo da coluna também foi superior a 45%, do mesmo modo ao relatado na condição isotérmica. Houve o enriquecimento da fração mássica do componente chave leve na corrente de topo da coluna, o que caracterizou o processo de destilação. O ciclohexano apresentou em média a fração mássica superior a 32% nesta corrente.

Figura 4.9 – Valores médios das frações mássicas dos componentes separados na coluna de filme descendente operada em modo de perfil de temperatura.



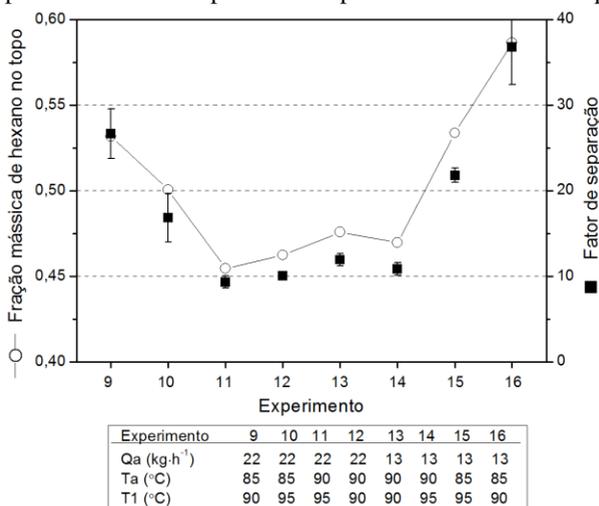
Fonte: Autor (2018).

Observou-se que a menor fração mássica de xilenos presentes no topo foi de 2%, na condição experimental 16. De fato, houve pouca variação nos valores de fração mássica para a corrente de base, e inclusive estes valores foram próximos aos da alimentação. Desta forma, esta constatação impossibilitou que a série direta de destilação fosse utilizada, pois, para este unidade experimental houve pouca diferença entre as composições da alimentação e da base. Ao analisar a corrente de topo foi notório o incremento da fração mássica do hexano. Este resultado determinou então que fosse utilizada a forma indireta de destilação de modo a incrementar ainda mais a fração mássica deste

componente na corrente e avaliar a separação em unidades em série conforme consiste o objetivo desta tese.

Determinou-se o fator de separação, conforme já abordado na condição isotérmica, considerando os componentes chave leve e pesado sendo respectivamente o hexano e xileno. Na Figura 4.10 são ilustrados os resultados médios e desvio padrão do fator de separação para a coluna 1 operada com perfil de temperatura na câmara de vapor. Os valores dos fatores de separação apresentaram o comportamento similar às frações mássicas do hexano, também visualizada na Figura 4.10. Os valores foram maiores que 1 e, portanto indicaram que a separação foi eficiente nestas condições para os compostos analisados. Fato notório foi que tanto a fração mássica quanto o fator de separação foram ligeiramente superiores aos valores obtidos nos experimentos em condições isotérmicas. Ao contrário do que ocorreu com o modo isotérmico, no modo perfil existiu a influência da vazão de alimentação nas frações mássicas do hexano nas correntes de topo para os experimentos 9 e 16. Mais uma vez observou-se o decréscimo da temperatura de topo nestes experimentos.

Figura 4.10 – Valores médios e desvio padrão do fator de separação na coluna 1 operada em modo de perfil de temperatura na câmara de vapor.

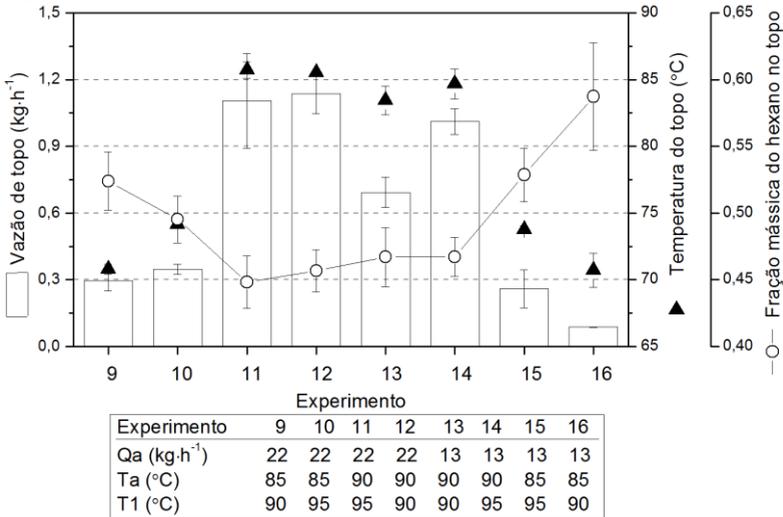


Fonte: Autor (2018).

A maior fração mássica de hexano na corrente de topo foi obtida no experimento 16. E este registrou uma queda da temperatura de topo

de pelo menos 15 °C comparado aos experimentos 11, 12, 13 e 14. Este fato é observado na Figura 4.11.

Figura 4.11 – Representação dos valores médios e desvios padrão para a vazão e temperatura de topo e a fração mássica do hexano no topo obtidos nos experimentos da coluna 1 em modo de perfil de temperatura na câmara de vapor.



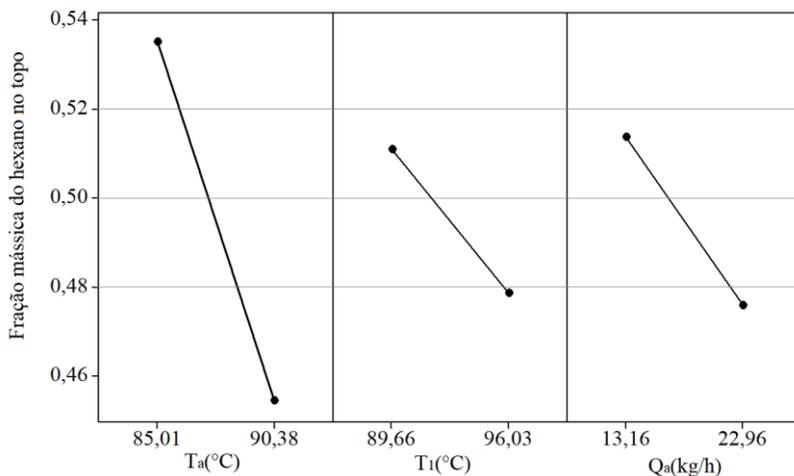
Fonte: Autor (2018).

Tornou-se evidente que para ocorrer o incremento na fração mássica do hexano na corrente de topo foi necessária que a temperatura do topo estivesse próxima à temperatura de ebulição do componente chave. Associou-se a redução da temperatura da corrente de topo à menor vazão desta corrente, como observado nos experimentos 9, 10, 15 e 16. Nos demais, houve pelo menos a duplicação do valor da vazão desta corrente, e como já apresentado, uma ligeira redução do valor médio da fração mássica do hexano no topo. Salienta-se que houve um perfil de temperatura na câmara de vapor e a diferença média entre T_1 , termopar localizado próximo a base, e T_{10} , termopar localizado próximo ao topo, foi de aproximadamente 10 °C para todas as condições. Desta maneira, ocorreu uma inversão na troca térmica entre o fluido de alimentação e a câmara de vapor, já que a corrente de alimentação possuía, pelo menos, 5 °C a mais que a temperatura em T_{10} . Esta observação explicou o motivo de existirem mais condições experimentais, especificamente 10 e 15, em que ocorreram as reduções

da temperatura das correntes do topo quando comparadas ao modo isotérmico.

A temperatura da alimentação foi a variável independente que mais influenciou o aumento da fração mássica do hexano na corrente de topo, fato constatado na Figura 4.12. São apresentados no eixo das abcissas desta figura, os valores médios das variáveis independentes obtidas nos experimentos. Porém, diferentemente do observado no modo isotérmico, a vazão de alimentação tornou-se significativa no modo de operação em perfil de temperatura. Por exemplo, caso a vazão seja aumentada, há algumas implicações como o aumento da espessura e da velocidade do filme descendente, e, portanto um menor tempo de residência no duto de destilação. E por esta razão os valores da fração mássica do hexano na corrente de topo são mais dependentes deste fator. Contudo, a mesma relação inversa foi verificada, ou seja, a diminuição da vazão favorece o enriquecimento do valor da fração mássica do componente chave.

Figura 4.12 – Efeitos principais na fração mássica do hexano na corrente de topo para os experimentos da primeira coluna operada em modo perfil de temperatura na câmara de vapor.



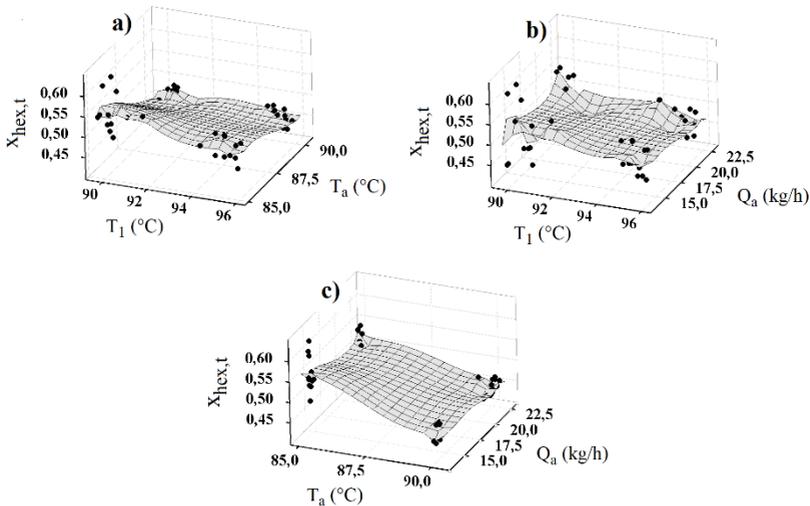
Fonte: Autor (2018).

A superfície de resposta da fração mássica do hexano na corrente de topo em função das mesmas variáveis independentes obtidas no modo isotérmico é apresentada na Figura 4.13. Houve um aumento

médio de pelo menos 10% na fração mássica da corrente do topo para as condições de menores temperaturas destas variáveis independentes.

Analisando-se as superfícies de respostas geradas é possível afirmar que a temperatura de alimentação foi a variável independente que mais influenciou a fração mássica do hexano na corrente de topo. Houve uma relação inversa destas variáveis, quanto menor é a temperatura de alimentação maior é a fração mássica do hexano na corrente de topo. Para as demais variáveis também foram constatadas a mesma relação inversa.

Figura 4.13 – Superfícies de resposta da fração mássica do hexano na corrente de topo em função das temperaturas de alimentação, da câmara de vapor em T_1 e da vazão de alimentação dos experimentos realizados em modo perfil de temperatura na primeira coluna



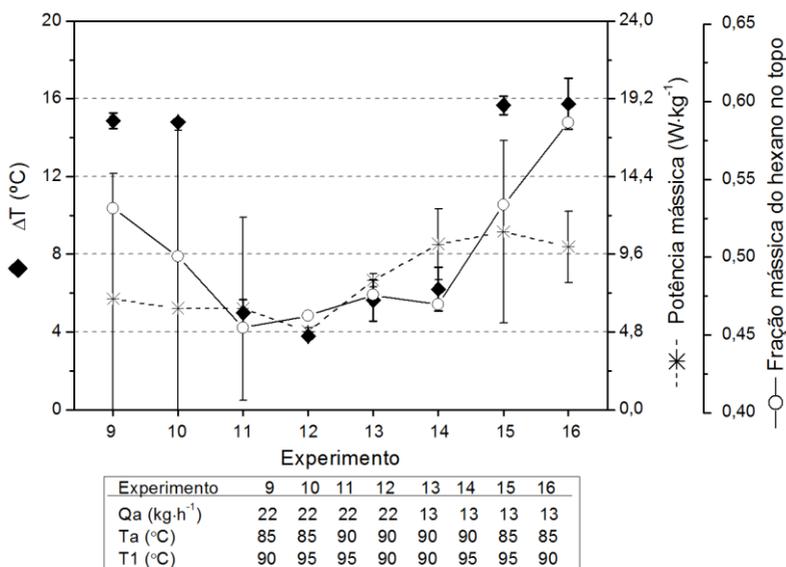
Fonte: Autor (2018).

Apresentam-se na Figura 4.14 os valores médios e desvio padrões das diferenças de temperatura entre as correntes de base e o topo, e as potências mássicas para cada experimento realizado na coluna 1 em modo perfil de temperatura da câmara de vapor.

O controle da potência realizou-se em malha aberta e esta variação gerou uma ligeira alteração na temperatura da câmara de vapor em T_1 , em no máximo 1,7 °C. Os menores valores de potência mássica estavam associados à vazão de alimentação de 22 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$. Ressalta-se que a menor potência foi obtida no experimento 12. O valor da potência

mássica mais alta para os experimentos de menor vazão implica que as transferências de calor e massa no interior do duto de destilação necessitaram de mais energia para efetuar a separação. A transferência de calor entre a câmara de vapor e o duto de destilação é do tipo condutiva, conforme será apresentado na seção 4.2.4.1.

Figura 4.14 - Representação dos valores médios e desvios padrão da diferença de temperatura entre a base e o topo, e da potência mássica na separação de nafta sintética na coluna 1 operada em modo perfil de temperatura.



Fonte: Autor (2018).

4.2.1.3 Definição da melhor separação na coluna 1

Para avaliar a melhor separação dentre todas realizadas na primeira unidade da série foi considerado à análise estatística a adição de um novo fator denominado PI, relativo à forma de fornecimento de energia. Este indica se os experimentos foram realizados de forma de perfil de temperatura na câmara de vapor, P, ou em modo isotérmico, I, portanto dois níveis, respectivamente, +1 e -1. Os experimentos de números 1 a 8 foram realizados em modo isotérmico, enquanto que os experimentos de números 9 a 16 foram realizados em modo perfil de temperatura na câmara de vapor.

Foi realizado o teste de Tukey considerando as respostas fração mássica de hexano na corrente de topo e fator de separação. Os resultados contendo os valores médios e respectivos desvios padrões são apresentados na Tabela 4.2 de forma decrescente dos valores do fator de separação.

Tabela 4.2 – Teste de Tukey para os experimentos realizados em modo perfil de temperatura e isotérmico.

Fator de separação	Fração mássica do hexano no topo	Experimento
36,7 ± 4,36	0,58 ± 0,04	16
26,6 ± 2,90	0,53 ± 0,01 ^{hino}	9
21,7 ± 0,84 ^{ho}	0,53 ± 0,00 ^{bio}	15
17,7 ± 2,02 ^{hjo}	0,50 ± 0,01 ^{ahjno}	8
16,8 ± 2,81 ^{hj}	0,50 ± 0,01 ^{ahjm}	10
13,7 ± 0,88 ^{adegklmn}	0,49 ± 0,00 ^{ahmn}	1
11,9 ± 0,70 ^{abdefgklmn}	0,47 ± 0,01 ^{abdegklmn}	13
10,8 ± 0,89 ^{abdefgklmn}	0,46 ± 0,01 ^{bdefgklmn}	5
10,8 ± 0,74 ^{abdefgklmn}	0,46 ± 0,01 ^{abdefgklmn}	14
10,0 ± 0,48 ^{abdefgklmn}	0,46 ± 0,00 ^{bdefgklmn}	12
9,53 ± 0,69 ^{abdefgklmn}	0,45 ± 0,01 ^{bdefgklmn}	7
9,37 ± 0,75 ^{abdefgklmn}	0,45 ± 0,01 ^{bdefgklmn}	4
9,31 ± 0,72 ^{abdefgklmn}	0,45 ± 0,01 ^{bdefgklmn}	11
8,78 ± 0,55 ^{bdefgklmn}	0,45 ± 0,01 ^{bdefgklmn}	2
8,52 ± 0,74 ^{bdefgklmn}	0,43 ± 0,00 ^{bdefgkl}	6
8,21 ± 0,49 ^{bdefgklmn}	0,43 ± 0,00 ^{bdefgkl}	3

Obs: Os valores das variáveis são expressos como média e desvio padrão de 6 medidas. Para a mesma coluna, médias com letras iguais não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5 % de probabilidade. Experimentos 1 a 8 modo de operação isotérmico, experimentos 9 a 16 perfil de temperatura.

Fonte: Autor (2018).

Os experimentos com maiores valores de fator de separação apresentaram as maiores frações mássicas de hexano no topo. Os experimentos 1 e 8 no modo isotérmico e os experimentos 9, 10, 15 e 16 no modo perfil apresentaram essas características. Deseja-se que o valor do fator de separação seja o maior possível, fato este que indica uma maior facilidade na operação de separação. Constatou-se que o experimento 9, apesar de estatisticamente ser similar aos experimentos 8 e 15 no que diz respeito à fração mássica do hexano na corrente de topo, apresentou o valor do fator de separação estatisticamente diferente ao nível de 5 % aos experimentos citados. Por esta razão, foi considerado como o segundo melhor dentre os testados. Pode-se prosseguir esta análise aos demais experimentos.

Desta maneira, o experimento 16 foi considerado como o melhor dentre os testados, pois apresentou diferenças significativas estatisticamente em ambas as respostas analisadas superiores ao nível de 5 % de probabilidade. Este experimento foi realizado em modo de perfil de temperatura na câmara de vapor, a vazão de alimentação de $13 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$, a temperatura de alimentação de $85 \text{ }^\circ\text{C}$ e a temperatura de T_1 de $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

Confrontou-se o desempenho da coluna de filme descendente operada em modo de perfil de temperatura na câmara de vapor frente a uma coluna convencional de destilação em regime permanente. Obviamente não foi possível compará-lo à simulação apresentada na seção 4.1, devido às diferenças de vazão e composição obtidas na corrente de topo da primeira coluna da série direta. Por isso, para o experimento 16, considerado neste trabalho a melhor resposta dentro todos realizados nesta primeira etapa, foram fixados os parâmetros de fração mássica na corrente de topo e vazão de topo e uma nova simulação foi construída para atender tal condição. Ou seja, simulou-se a mesma separação da unidade de destilação de filme descendente em uma unidade convencional. Exibe-se na Tabela 4.3 a comparação referida.

Tabela 4.3 – Comparação dos resultados em modo perfil de temperatura da coluna 1 (experimento 16) e uma coluna convencional de destilação simulada no Hysys®.

	Experimento 16	Simulado
$Q_t \text{ (kg}\cdot\text{h}^{-1}\text{)}$	0,08	0,08
$x_{\text{hex,t}}$	0,59	0,58
$x_{\text{cic,t}}$	0,32	0,31
$x_{\text{tol,t}}$	0,07	0,09
$x_{\text{xil,t}}$	0,02	0,02
Pot (W)	137	172

Fonte: Autor (2018).

O consumo energético do evaporador da coluna de filme descendente operada no modo de perfil de temperatura na câmara de vapor proporcionou uma redução de 20 % comparada a uma coluna de destilação convencional. Neste caso as eficiências dos estágios da coluna foram especificadas iguais a 35 % (RAHIMI et al., 2006; XU; AFACAN; CHUANG, 1994) e foram necessários 5 estágios para proceder a devida separação. Esta estratégia foi utilizada para ajustar os valores obtidos experimentalmente aos simulados. Portanto, este resultado demonstrou que a unidade de filme descendente é vantajosa do

ponto de vista energético no processamento de misturas multicomponentes.

4.2.1.4 Comparação entre nafta sintética e misturas binárias

Realizou-se a comparação da destilação de filme descendente de nafta sintética a outras misturas binárias já processadas na unidade em estudo. A comparação é justificada em razão do processamento de misturas binárias por outros autores, e também, devido à incipiência de dados na literatura de misturas multicomponentes em coluna de destilação por filme descendente. Na unidade experimental em estudo já foram avaliadas misturas binárias de: etanol e água (PARISOTTO, 2013), água e trietilenoglicol (PERUZZO, 2013) e monoetilenoglicol e água (PIRES, 2016). Os resultados obtidos pelos autores foram utilizados na comparação com experimento 16 da coluna 1 da série.

Visualizam-se os valores utilizados para estimar o número de Reynolds do filme dos estudos mencionados no Apêndice B na Tabela B.7. Em todos os casos foram utilizadas as equações de estado UNIQUAC, que é indicada para compostos polares. Assim, foram estimadas pelo software Hysys[®] as propriedades físicas que permitiram determinar o número de Reynolds do filme e a espessura do filme descendente. Na Tabela 4.4 apresentam-se as propriedades físicas estimadas para o experimento 16, considerado o de melhor resultado neste estudo, para as condições de alimentação de vazão de 13,88 kg·h⁻¹ e de temperatura de 85 °C para a coluna 1 da série operada com perfil de temperatura na câmara de vapor.

Tabela 4.4 – Estimativas dos valores das propriedades físicas da mistura de nafta sintética na condição de alimentação para o experimento 16 da coluna 1.

Propriedades físicas da nafta sintética				
ρ (kg·m ⁻³)	cp (kJ·kg ⁻¹ ·K)	σ (N·m ⁻¹)	λ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	μ (cP)
729,5	2,048	0,017	0,11	0,28

Obs.: ρ é a massa específica, cp é o calor específico, σ é a tensão superficial, λ é a condutividade térmica e μ é a viscosidade.

Fonte: Autor (2018).

Ao analisar as propriedades físicas das misturas observou-se que a nafta sintética apresenta a menor tensão superficial, e isto implica em uma maior facilidade para promover a evaporação, pois as forças de

atração moleculares na fase líquida são menores (BRACKBILL; KOTHE; ZEMACH; 1992), por tratar-se de compostos apolares.

Os valores do número de Reynolds do filme e a espessura do filme do experimento 16, assim como das comparações com outros autores, é apresentado na Tabela 4.5. O número de Reynolds do filme foi maior nos experimentos de nafta sintética, houve um escoamento do tipo laminar ondulatório, ou seja, com a presença de ondas senoidais (HAIDL et al., 2016; KOIZUMI; ENARI; OHTAKE; 2009). A mistura de trietilenoglicol e água é a mais viscosa, e apesar de apresentar uma maior espessura e um menor número de Reynolds, ainda assim foi considerado um escoamento do tipo laminar ondulatório.

Tabela 4.5 – Valores da espessura do filme e número de Reynolds no experimento 16 da coluna 1 e dados de outros autores.

Fonte	δ (mm)	Re
Este trabalho	0,19	647
Pires (2016)	0,22	160
Peruzzo (2013)	0,37	86
Parisotto (2013)	0,19	577

Obs.: δ é a espessura do filme e Re é o número de Reynolds do filme.
Fonte: Autor (2018).

A viscosidade da nafta sintética, menor entre as misturas processadas, proporcionou um maior número de Reynolds. Como consequência, o tempo de residência médio da nafta foi menor ao longo do tubo de destilação. Por outro lado, como o escoamento foi laminar ondulatório houve o favorecimento da transferência de calor e de massa. Porém, esses efeitos antagônicos não permitiram que o duto de destilação propiciasse a fração mássica do hexano na corrente de vapor próxima ao valor almejado de 0,96. Estes aspectos também ocorreram nos demais trabalhos comparados.

Ainda, obteve-se a mesma relação inversa, obtida por Parisotto (2013) e Pires (2016), entre a fração mássica do componente chave leve e a vazão da corrente de topo quando se fornece mais potência ao evaporador. Ressalta-se que os valores de potência utilizados nos trabalhos aqui comparados foram de pelo menos 2 vezes maiores que os necessários para efetuar a destilação da nafta sintética, o calor específico na nafta sintética é o menor entre os comparados. Os valores de potência mássica obtidos por Pires (2016) foram em média 10 vezes maiores quando comparados aos necessários para separar a nafta sintética.

Todas as separações realizadas nesta unidade foram conduzidas a pressão atmosférica. Nesta condição, a mistura multicomponente de nafta sintética é a mais volátil dentre as processadas. O hexano possui temperatura de ebulição inferior ao etanol (78,3°C), enquanto que para o ciclohexano é 2,4°C superior.

Quanto aos valores obtidos para espessura do filme de nafta, a literatura apresenta valores similares aos obtidos neste trabalho (ALEKSEENKO; NAKORYAKOV; POKUSAEV, 1985; KIL; KIM; LEE, 2001; KOIZUMI; ENARI; OHTAKE, 2009). Os fluidos processados foram distintos ao do presente estudo, e as operações foram realizadas a pressão atmosférica. Enfatiza-se que o escoamento do filme líquido considerado como laminar ondulatório não possui flutuações na formação das ondas. Caso ocorressem é provável que houvesse a maior transferência de massa, pois as cristas e vales das ondas fornecem maiores áreas de transferência. Além disso, o aumento do fluxo de vapor formado, em sentido contrário ao do filme, também promoveria o aumento da transferência de massa (KARIMI; KAWAJI, 1999). O aumento do processo ondulatório é inversamente proporcional ao raio do duto de destilação (KIL; KIM; LEE, 2001), e ainda que a amplitude das ondas aumentam com o aumento do número de Reynolds. Assim, para o caso da coluna e filme descendente pode-se supor que maiores valores de vazão de alimentação proporcionariam um maior enriquecimento da fração mássica do componente chave.

4.2.1.5 Coluna 1 experimentos complementares

Ao observar os valores das frações mássicas da corrente de base de todos os experimentos apresentados verificou-se pouca diferença entre si, e também com os valores da fração mássica da alimentação. Conforme já citado, este fato impossibilitou que fosse utilizada a forma em série direta de destilação para a coluna de filme descendente. Assim, visando incrementar fração mássica do componente leve foram realizados 3 experimentos, nas quais as condições dos fatores foram alteradas, com exceção da vazão de alimentação que permaneceu próxima a 13 kg·h⁻¹. Os resultados dos experimentos 17, 18 e 19 são apresentados no Apêndice B, na Tabela B.8. Na Tabela B.10 são apresentados os resultados das frações mássicas das correntes de base e topo dos respectivos experimentos.

Os experimentos 17 e 18 foram realizados nos modos de perfil de temperatura e isotérmico da câmara de vapor, respectivamente. Nestes

considerou-se como componente chave leve o ciclohexano, e não o hexano. Por esta razão, o valor de T_1 foi alterado. Outra possibilidade foi testada no experimento 19, no qual foi reduzida o valor de T_a . Neste caso, com a redução do valor desta variável pretendia-se obter que a temperatura do topo fosse a mais próxima possível ao do n-hexano, em torno de 68 °C uma vez que no experimento 16 foi verificado que a temperatura do topo estava próxima a este valor.

O resumo dos valores dos fatores e das principais respostas, as frações mássicas do hexano e do ciclohexano nas correntes de topo e a vazão de topo, desta primeira coluna são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Resultados dos experimentos complementares da primeira coluna na separação de nafta sintética, contendo os valores médios e respectivos desvios padrão as frações mássicas do hexano e do ciclohexano nas correntes de topo e vazão de topo.

Experimento	17	18 ¹	19
Q_t (kg·h ⁻¹)	6,18 ± 0,19	5,93 ± 0,13	0,47 ± 0,08
$x_{\text{hex,t}}$	0,23 ± 0,03	0,21 ± 0,04	0,52 ± 0,02
$x_{\text{cic,t}}$	0,36 ± 0,01	0,35 ± 0,01	0,32 ± 0,01

Obs.: ¹ indica experimento isotérmico, Q_t – vazão de topo; $x_{\text{hex,t}}$ – fração mássica do hexano na corrente de topo, $x_{\text{cic,t}}$ – fração mássica do ciclohexano na corrente de topo.

Fonte: Autor (2018).

Em ambos os experimentos 17 e 18, o aumento de T_1 ocasionou um aumento da vazão de topo. Em contra partida ocorreu uma redução na fração mássica do hexano na referida corrente, e um aumento da fração mássica do ciclohexano. No experimento 19, permaneceu o mesmo comportamento já mencionado, ou seja, houve o arraste dos demais componentes da mistura na corrente de topo. Verificou-se que a fração mássica do hexano foi favorecida, porém parte interna do tubo de destilação foi utilizada para aquecer a mistura para promover a formação de vapor de topo. Ainda, para todos os 3 experimentos complementares os valores de potências fornecidas ao evaporador foram pelo menos 4,5 vezes maiores que o experimento 16. Diante do exposto, definiu-se que, para permitir o enriquecimento da fração mássica do hexano na corrente de topo, a série indireta fosse utilizada.

Conclui-se que a coluna de destilação por filme descendente efetuou a separação de misturas multicomponentes de hidrocarbonetos. Foi possível efetivar o enriquecimento da fração mássica do componente chave, hexano, nos dois modos de operação, seja isotérmico ou perfil de temperatura na câmara de vapor. E este último apresentou o melhor

resultado, como observado no valor do fator de separação do experimento 16. O consumo de energia necessário para efetivar a separação na coluna de filme descendente proporcionou uma economia de pelo menos 20 % no modo de perfil de temperatura quando comparado com a mesma separação em uma unidade convencional. Por fim, definiu-se que neste caso, a sequência em série indireta seria a mais vantajosa para o enriquecimento da fração mássica do hexano na corrente de topo.

4.2.2 Coluna 2 modo perfil de temperatura

Foram realizados cinco experimentos na coluna 2, e estes correspondem aos de número 20 ao 24. A fração mássica da alimentação da segunda coluna corresponde à fração mássica da corrente de topo obtida no experimento 16 (melhor experimento da coluna 1).

Os resultados médios e os respectivos desvios padrões para os experimentos realizados na condição perfil de temperatura da câmara de vapor para a vazão de alimentação mássica de $12,5 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ são apresentados no Apêndice B, na Tabela B.8 (experimento 20) e na Tabela B.9 (experimentos 21 a 24). Os resultados das frações mássicas médias e os desvios padrões para os experimentos realizados na condição perfil de temperatura da câmara de vapor para a vazão de alimentação mássica de $12,5 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ são apresentados no Apêndice B, na Tabela B.10.

No experimento 20, propôs-se avaliar uma condição não testada em todas as investigações nesta unidade: utilizar a T_a próxima a ambiente. Neste caso, o valor estabelecido foi de $32,96 \text{ }^\circ\text{C}$ e esta definição se deu pela mesma razão apresentada no experimento 19, ou seja, promover maior gradiente de temperatura entre a base e o topo do tubo de destilação a partir de uma alimentação com valor mais baixo. Como consequência observou-se um gasto energético elevado, a potência fornecida ao evaporador foi igual a 681 W. A vazão de topo de $3,18 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ teve como fração mássica do hexano o valor de 0,62. Os resultados dos demais experimentos são apresentados na Tabela 4.7.

Por meio do software Hysys[®], o ponto de bolha da mistura dos experimentos 21 a 24 foi igual a $74,92 \text{ }^\circ\text{C}$. Constatou-se, nos experimentos da coluna 1, que uma ligeira diminuição em T_a favoreceu o enriquecimento do hexano no topo. Por isso, os valores de T_a foram definidos abaixo do valor do ponto de bolha. Analisando-se os resultados foi possível identificar que o experimento 21 apresentou a maior fração mássica. A temperatura de topo deste foi próxima à

temperatura de ebulição do hexano. Além disso, foi o de menor vazão de topo. Menciona-se que a maior diferença entre as temperaturas de base e topo, e entre T_1 e T_{10} , permitiram obter o maior valor de fração mássica do hexano na corrente de topo. Portanto, a partir da composição da corrente de topo do experimento 21, esta foi utilizada para compor uma mistura a ser processada na terceira coluna da série.

Tabela 4.7 – Resultados dos experimentos 21 a 24 da segunda coluna da série na separação de nafta sintética, contendo os valores médios e respectivos desvios padrão da fração mássica do hexano na corrente de topo e vazão de topo.

Experimento	21	22	23	24
Q_t (kg·h ⁻¹)	0,96 ± 0,09	3,04 ± 0,07	3,58 ± 0,01	1,39 ± 0,02
$x_{\text{hex},t}$	0,72 ± 0,02	0,69 ± 0,02	0,68 ± 0,04	0,71 ± 0,03

Obs.: Q_t – vazão de topo; $x_{\text{hex},t}$ – fração mássica do hexano na corrente de topo.

Fonte: Autor (2018).

Realizou-se a simulação do experimento 21 em uma coluna de destilação convencional no software Hysys[®]. Foram fixados os mesmos parâmetros da coluna 1, assim como as eficiências dos estágios de separação. Para a coluna convencional, o estágio de alimentação foi o de número 4, e o número total de estágios é 6. Exibem-se na Tabela 4.8 os resultados comparados.

Tabela 4.8 – Comparação dos resultados em modo perfil de temperatura da coluna 2 (experimento 21) e uma coluna convencional de destilação simulada no Hysys[®].

	Experimento 21	Simulado
Q_t (kg·h ⁻¹)	0,96	0,96
$x_{\text{hex},t}$	0,72	0,72
$x_{\text{cic},t}$	0,23	0,25
$x_{\text{tol},t}$	0,04	0,03
$x_{\text{xil},t}$	0,01	0,00
Pot (W)	299	222

Fonte: Autor (2018).

Neste caso, a utilização da coluna convencional foi mais vantajosa do ponto de vista energético. Pois, a coluna de filme não proporcionou uma redução no consumo de energia. Houve um aumento do consumo energético do evaporador próximo a 34 % à de uma coluna convencional. Uma hipótese para explicar este resultado está relacionada à diferença entre a temperatura da alimentação e a

temperatura do ponto de bolha da mistura. Para o caso do experimento 21, a diferença entre as temperaturas mencionadas foi de 13,08 °C, valor maior que o obtido na coluna 1 de 4,88 °C, pois o ponto de bolha do experimento 16 era igual a 90,10 °C. Deste modo, para esta composição de alimentação e para esta maior diferença a coluna convencional proporciona uma maior economia de energia. O comportamento energético da coluna de filme descendente é prejudicado quando há uma maior diferença de temperatura como a citada.

4.2.3 Coluna 3 modo perfil de temperatura

Nesta etapa, para a terceira coluna da série indireta foram realizados 6 experimentos, de números 25 a 30. Os resultados médios e os respectivos desvios padrões para os experimentos realizados na condição perfil de temperatura da câmara de vapor para a vazão de alimentação mássica de 12,0 kg·h⁻¹ são apresentados no Apêndice B, na Tabela B.11 (experimentos 25 a 28) e na Tabela B.12 (experimentos 29 e 30).

Os resultados das frações mássicas médias e os desvios padrões para os experimentos realizados na condição perfil de temperatura da câmara de vapor para a vazão de alimentação mássica de 12,0 kg·h⁻¹ são apresentados no Apêndice B, na Tabela B.13.

A fração mássica da alimentação da terceira coluna corresponde a fração mássica da corrente de topo obtida no experimento 21 (melhor experimento da coluna 2). A estimativa para o ponto de bolha da corrente de alimentação dos experimentos foi em torno de 72 °C.

O resumo dos valores médios da fração mássica do hexano, que é o componente chave, na corrente de topo, e valor médio da vazão de topo, destes experimentos são apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Resultados dos experimentos da terceira coluna da série na separação de nafta sintética, contendo os valores médios da fração mássica do hexano na corrente de topo e vazão de topo.

Experimento	25	26	27	28	29	30
Q_t (kg·h ⁻¹)	1,67	0,41	7,60	1,86	0,44	0,40
$x_{\text{het,t}}$	0,79	0,82	0,76	0,79	0,81	0,81

Obs.: Q_t – vazão de topo; $x_{\text{het,t}}$ – fração mássica do hexano na corrente de topo.

Fonte: Autor (2018).

Os resultados da Tabela 4.9 permitem concluir que a maior fração mássica do hexano na corrente de topo está associada a menor vazão

desta. Este fato já foi constatado nas sequências anteriores da série. Desta forma, o experimento de melhor resultado foi o de número 26.

Na Figura B.3, no Apêndice B, são apresentados os valores dos termopares T_1 e T_{10} em função do tempo, as respectivas derivadas e a potência fornecida ao evaporador do experimento 26. Ressalta-se que inclusive este experimento apresentou uma dinâmica mais lenta para atingir o regime permanente quando comparado às colunas 1 e 2.

Os resultados da simulação deste experimento em uma coluna convencional usando-se os mesmos critérios das colunas anteriores da série são apresentados na Tabela 4.10. A separação foi realizada em uma coluna com 6 estágios, o estágio da alimentação foi o de número 4. A energia necessária para a separação da nafta sintética correspondeu a apenas 42 % do modo convencional de destilação, ou seja, houve uma redução no consumo do evaporador da coluna de filme. A simulação apresentou um valor menor para as frações mássicas do tolueno e xileno, e um leve aumento da fração mássica do ciclohexano.

Tabela 4.10 – Comparação dos resultados em modo perfil de temperatura da coluna 3 (experimento 26) e uma colunaconvencional de destilação simulada no Hysys®.

	Experimento 26	Simulado
Q_t (kg·h ⁻¹)	0,41	0,41
$x_{hex,t}$	0,82	0,82
$x_{cic,t}$	0,15	0,17
$x_{tol,t}$	0,02	0,01
$x_{xil,t}$	0,01	0,00
Pot (W)	105	220

Fonte: Autor (2018).

4.2.4 Considerações gerais dos experimentos com nafta sintética

Nesta seção são apresentadas as estimativas dos valores dos números de Reynolds e Nusselt, do coeficiente global de transferência de calor, do fluxo de calor e do ângulo de contato. Assim, é possível compreender melhor o comportamento da transferência de massa e calor na unidade. Também é discutida a determinação das eficiências energética e exergetica do tubo de destilação. Por fim, discutem-se as comparações de redução de consumo da energia necessária para que a fração mássica do hexano na corrente de topo seja incrementada.

4.2.4.1 Determinação dos números de Reynolds e Nusselt

Verificou-se que para todos os experimentos os valores no número de Reynolds indicaram um escoamento do tipo laminar, de acordo com Nusselt (1916). Os resultados referentes a todos os 30 experimentos são visualizados no Apêndice C na Figura C.1. O fato de Nu diminuir com o aumento de Re está de acordo com vários outros autores (CHUN; SEBAN, 1971; GROSS; PHILIPP, 2006; KRUPICZKA; ROTKEGEL; ZIOBROWSKI, 2003; STORCH et al., 2014). A partir de Re superior 1600, Nu passava a aumentar. A transferência de calor ao filme foi do tipo condutiva, e passa a ser convectiva quando se tem elevados valores de Re . Na Tabela 4.11 estão apresentados os valores de Re e Nu do melhores experimentos de cada série.

Tabela 4.11 – Valores estimados dos números de Reynolds e Nusselt para os melhores experimentos de cada série em coluna de filme descendente na destilação de nafta sintética.

Experimento	Re	Nu
16 (Primeira coluna)	647	0,095
21 (Segunda coluna)	562	0,099
26 (Terceira coluna)	642	0,095

Fonte: Autor (2018).

Os valores de Re e Nu dos melhores experimentos foram próximos entre si, e assim, uma hipótese para explicar a razão da fração mássica na corrente de topo não estar enriquecida com o componente chave estaria relacionada ao mecanismo de transferência de calor condutivo. Pois, caso fosse convectivo, haveria também uma maior transferência de massa originada pela formação de um escoamento turbulento. Porém, ressalta-se que nesta situação o tempo de residência da mistura multicomponente no duto de destilação seria menor. Portanto, seria necessário aumentar o comprimento do duto de destilação ou aumentar o número de dutos para compensar esta rivalidade.

4.2.4.2 Determinação do ângulo de contato do filme

Os valores obtidos do ângulo de contato, em graus, para os 30 experimentos de nafta sintética são apresentados na Figura C.2, no

Apêndice C. A determinação do ângulo de contato do filme é justificada de modo a garantir a molhabilidade da superfície interna do duto de destilação. De modo que houve a formação da película de filme descendente para todos os experimentos na separação de nafta sintética. Nos experimentos nos quais a vazão mássica era próxima a $22 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ (experimentos 1, 2, 3, 4, 9, 10, 11 e 12), o ângulo de contato foi maior, ou seja, a probabilidade de ruptura do filme líquida era reduzida.

Para as melhores condições (experimentos 16, 21 e 26), o valor médio do ângulo de contato foi de 16° , valor que está de acordo com os descritos na literatura (EICHINGER, et al, 2018; PARAMALINGAM; WINCHESTER; MARSH, 2000; SILVA; MOHAMED; BANNWART, 2006). Logo, a molhabilidade da mistura de nafta sintética na parte interna do tubo de destilação era garantida quando a vazão mássica do perímetro molhado era adequada. Deve-se mencionar que além da molhabilidade decorrente da vazão, outro fator que interfere na ruptura do filme é a temperatura da superfície do duto de destilação. Este fator aliás será agravado se ocorrer o efeito Marangoni, originado justamente nas alterações da tensão superficial do fluido em razão da alteração da temperatura (DING et al., 2018).

4.2.4.3 Determinação do coeficiente global de transmissão de calor

Os valores estimados de U são plotados em função da diferença entre a média aritmética das temperaturas da câmara de vapor e a temperatura do topo, ΔT , e o gráfico resultante é apresentado no Apêndice C na Figura C.3. Os experimentos realizados em modo isotérmico (experimentos 1 a 8) possuíam ΔT inferior a 15°C , e os experimentos realizados em perfil de temperatura na câmara que possuíam valores superiores de ΔT . A exceção foi o experimento 18 (isotérmico), no qual a energia fornecida ao evaporador foi a segunda mais elevada dentre todos os outros. Notou-se que nas melhores condições experimentais, o valor de ΔT foi superior a 30°C . Verificou-se que os valores do coeficiente global de transmissão de calor foram similares aos outros autores como demonstrado na Tabela 4.12.

Outro termo que pode ser associado ao desempenho da coluna de filme é a razão entre a potência fornecida ao evaporador, portanto à câmara de vapor, pela área externa do tubo de destilação. Este valor é representado pelo fluxo de calor, q , disponível na Tabela 4.13. Nesta também é realizada a comparação com outros trabalhos científicos de outros autores para escoamentos internos e externos ao tubo.

Tabela 4.12 – Comparação dos valores de coeficiente global de transmissão de calor obtidos em experimentos de filme descendente.

Referência	U (kW·m ⁻² ·°C ⁻¹)
Este trabalho – melhores experimentos	0,46 a 1,14
(CHEN; JEBSON, 1997)	2,10 a 3,70
(KARLSSON et al., 2013)	0,14 a 2,19

Fonte: Autor (2018).

Tabela 4.13- Comparação dos valores de fluxo de calor obtidos nos experimentos de nafta sintética.

Referência	q (kW·m ⁻²)
Este trabalho	0,9 a 13,4
¹ (AN; LI; JACKON; 1999)	0,70 a 2,6
¹ (FEDDAOUI; MIR; BELAHMIDI; 2003)	1,0 a 2,5
¹ (GROSS; PHILIPP; 2006)	10
¹ (KRUPICZKA; ROTKEGEL; ZIOBROWSKI; 2002)	4,1 a 31,0
² (ALHUSSEINI; TUZLA; CHEN; 1998)	7,8 a 19,5
² (KARLSSON et al.; 2013)	3,5 a 11,0

Obs.: ¹ escoamento interno ao tubo; ² escoamento externo ao tubo.

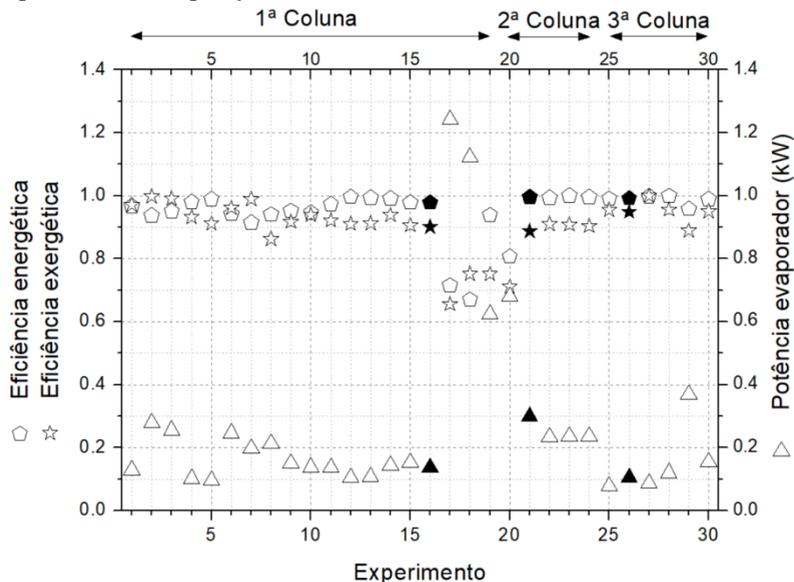
Fonte: Autor (2018).

Os valores de fluxo de calor dos experimentos, 16, 21 e 26 foram respectivamente iguais a 1,4, 3,2 e 1,1 kW·m⁻². No experimento 17 o valor foi igual a 13,4 kW·m⁻², sendo que este apresentou o segundo maior valor da vazão de topo dentre todos os experimentos. Tal característica indicou que a coluna de filme descendente comportou-se como um evaporador quando era fornecido um fluxo de calor elevado, uma vez os valores dos coeficientes globais de transmissão de calor da coluna de filme descendente foram iguais aos valores empregados em evaporadores industriais (MINTON, 1986). Por outro lado, nesta análise não estava considerada a temperatura de alimentação. Para o experimento 27, o de maior vazão, considerou-se também como um comportamento de evaporação. Neste, em especial, a temperatura de alimentação era superior a 3,2 °C ao ponto de bolha da mistura.

4.2.4.4 Determinação das eficiências energética e exergética

Os resultados obtidos para a determinação das eficiências energética e exergética para os 30 experimentos são apresentados na Figura 4.15. Para auxiliar a interpretação, são apresentados os valores de potência fornecidos ao evaporador.

Figura 4.15 – Resultados das eficiências energética e exergética dos experimentos de separação de nafta sintética em coluna de filme descendente.



Obs.: Os marcadores em negrito referem-se aos melhores experimentos de cada coluna da série.

Fonte: Autor (2018).

Nos experimentos com maiores potências (17, 18, 19, 20 e 29) houve, claramente, um prejuízo para as duas eficiências calculadas. Os valores das eficiências dos demais experimentos foram superiores a 85 %. Para o modo isotérmico (experimentos 1 a 8) observou-se que os valores da eficiência energética foram superiores aos experimentos em perfil de temperatura. Este fato foi corroborado pelos valores de U , apresentados na Figura C.3 do Apêndice C. Na maioria dos experimentos os valores de eficiência exergética foram menores do que os valores de eficiência energética. Tal característica é corroborada por outros estudos da literatura (AL-MUSLIM; DINCER, 2005; PIACENTINO, 2015). Mas, no presente estudo, os valores de exergia obtidos nos experimentos na coluna de filme descendente foram superiores aos mencionados. Este fato pode ser explicado devido à limitação do sistema em estudo, neste trabalho foi utilizado apenas o duto de destilação.

As menores eficiências exergéticas foram associadas aos experimentos de mais alta potência. Esse fato está compatível com a

maior irreversibilidade, portanto maior entropia, dos referidos experimentos. Verificou-se que o aumento da vazão de topo nestes experimentos, além de não promover a separação, comprometeu as eficiências energética e exergética dos mesmos.

4.2.5 Resultados globais dos melhores experimentos comparados aos simulados

Para concluir, são apresentados os resultados globais dos melhores experimentos de cada série indireta com as simulações no software Hysys[®]. Na Tabela 4.14 estão resumidas as principais informações.

Tabela 4.14 – Resumo da comparação dos melhores experimentos e as colunas convencionais de destilação simuladas.

Experimento	Pot (W)	Simulado	Pot (W)	NT
16	137,0	Coluna 1	172,5	5
21	299,0	Coluna 2	222,8	6
26	105,5	Coluna 3	220,5	6
Σ	541,5		615,8	17

Obs.: Pot – potência fornecida ao evaporador, NT – número total de estágios.

Fonte: Autor (2018).

Verificou-se que quanto menor a diferença entre a temperatura de bolha da alimentação e a temperatura empregada na corrente de alimentação, maior foi a economia de energia. Para os experimentos 16, 21 e 26, a diferença entre estas temperaturas foi igual a 5,47°C, 13,08°C e 4,88°C, respectivamente. O experimento 26 apresentou a maior diminuição no consumo de energia do evaporador, representando aproximadamente 42%. Neste experimento, a temperatura resultante no topo foi de 60,6°C, menor que a temperatura de ebulição do n-hexano. Neste regime permanente a unidade de destilação por filme descendente manteve-se estabilizada e permitiu o maior enriquecimento da fração mássica do hexano. Ou de outro modo, ocorre a formação de vapor da mistura multicomponente em temperaturas abaixo da ebulição do líquido. E nesta condição a coluna de filme descendente apresenta uma significativa redução no consumo de energia do evaporador.

A economia de energia proporcionada pela série indireta na coluna de filme descendente foi de 74,3 W comparada ao simulado, ou seja, 12 %. Portanto, justificou-se o uso da coluna de filme descendente na forma indireta para separar a mistura de nafta sintética.

São apresentados na Tabela 4.15 os valores das eficiências termodinâmicas dos melhores experimentos de cada série indireta comparados aos simulados.

Tabela 4.15 – Valores das eficiência termodinâmicas obtidos para os melhores experiemntos na coluna de filme descendente comparados aos valores simulados.

	Convencional	Filme descendente
Coluna 1	0,11	0,17
Coluna 2	0,30	0,25
Coluna 3	0,11	0,28

Fonte: Autor (2018).

Os valores das eficiências termodinâmicas obtidos nas colunas 1 e 3 foram superiores aos simulados, uma vez que nessas as potências necessárias para acionar o refeedor foram menores. Na coluna 2, como a potência é maior comparado ao simulado, houve um desvantagem na utilização nessa condição experimental. Os valores baixos para a eficiência termodinâmica são típicos para os sistemas de destilação em virtude da energia fornecida ao refeedor, necessária para promover a separação dos componentes da mistura.

4.3 EXPERIMENTOS COM NAFTA ALQUILADA

Uma amostra de nafta alquilada disponibilizada por uma empresa de Petróleo e Gás (P&G) foi processada na unidade de destilação por filme descendente. Nestes experimentos devido à presença de compostos com pontos de ebulição mais altos foi exigido uma maior potência do evaporador em média igual a 10 %. Isto refletiu na estabilidade no momento de retiradas das amostras no regime permanente, fato verificado pelas derivadas dos valores de temperatura medidos em cada ponto em função do tempo, do mesmo modo aos experimentos de nafta sintética. As condições experimentais dos experimentos 31 e 32 e as respostas são visualizadas na Tabela 4.16

Tabela 4.16 – Condições experimentais empregadas nos experimentos de separação de nafta alquilada na coluna de filme decendente e respostas obtidas.

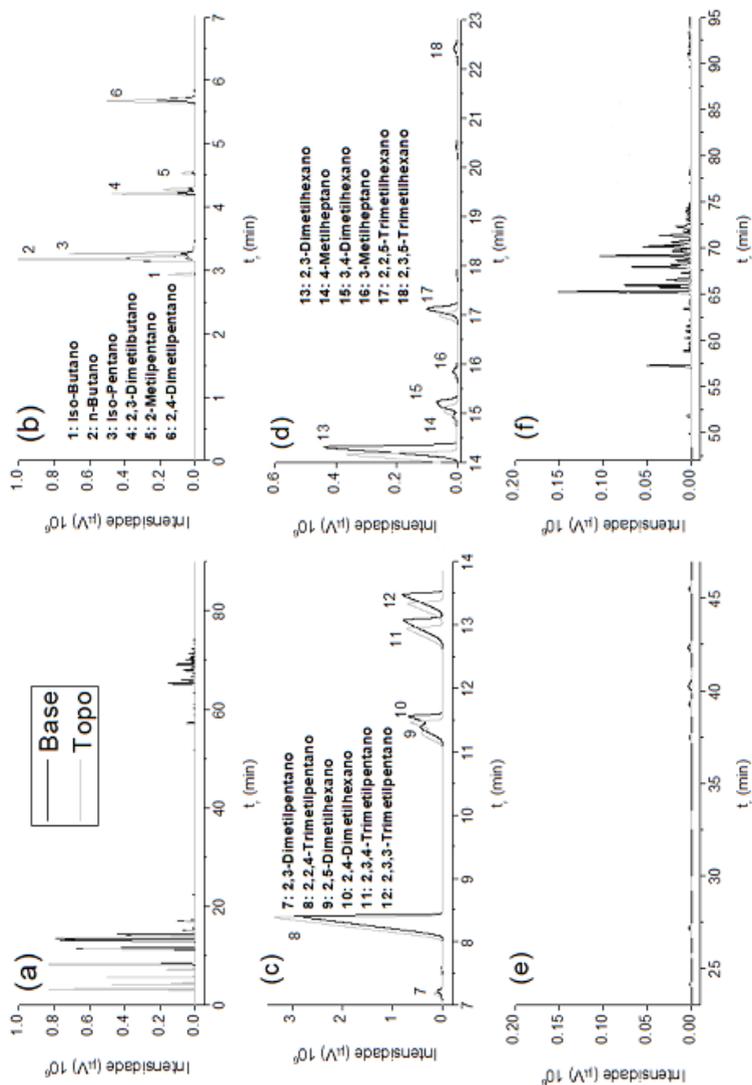
Experimento	31	32
Qa (kg·h ⁻¹)	28,02 ± 0,44	28,21 ± 0,59
Ta (°C)	79,00 ± 0,18	78,59 ± 0,23
T1 (°C)	107,07 ± 0,19	115,61 ± 0,58
Respostas		
Qt (kg·h ⁻¹)	0,77 ± 0,12	1,58 ± 0,20
Tb (°C)	102,90 ± 0,21	108,52 ± 0,21
Tt (°C)	91,39 ± 0,30	101,72 ± 0,30
P (bar)	1,35 ± 0,00	1,80 ± 0,03

Fonte: Autor (2018).

São inúmeros os compostos presentes na amostra conforme ilustrado na Figura 4.16. Nessa são apresentadas os cromatogramas das correntes de base e topo na separação realizada na unidade. Foram identificados 18 compostos químicos em ambas correntes. Não foi realizada a quantificação dos compostos, pois, a nafta alquilada caracteriza-se por apresentar maiores frações mássicas de compostos isômeros do iso-octano. Este fato é caracterizado pelo pico de número 8 visualizado na Figura 4.16 em (c).

Verificou-se que a corrente de topo foi enriquecida entre os compostos identificados pelos números 1 a 8. E esta não apresentou os compostos de maiores valores de ponto de ebulição, visualizado na Figura 4.16 em (f). Para a corrente de base prevaleceram os compostos de maiores pontos de ebulição a partir do composto identificado 9, em (c) na mesma figura.

Figura 4.16 – Cromatogramas das correntes de base e topo da separação de nafta alquilada realizadas na coluna de filme descendente.

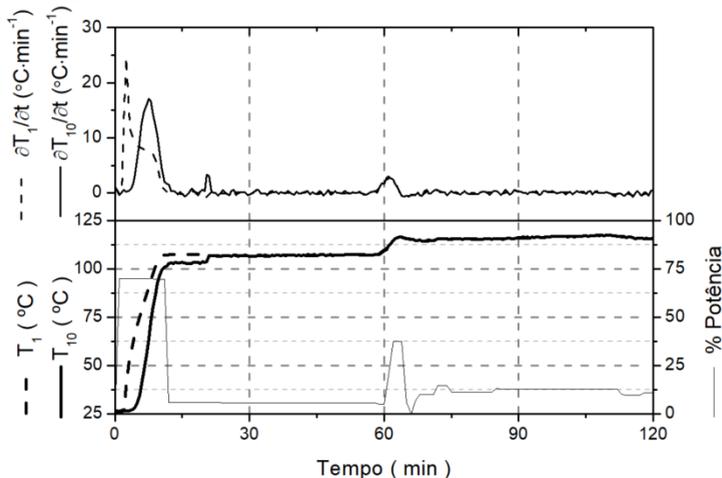


Fonte: Autor (2018).

Os experimentos realizados, somente em modo isotérmico de temperatura da câmara de vapor, são visualizados na Figura 4.17, que apresenta os valores dos termopares T_1 e T_{10} , as respectivas derivadas, e a

potência fornecida ao evaporador. A potência máxima correspondeu a 9600 W.

Figura 4.17 – Valores de temperaturas dos termopares 1 e 10 ao longo do tempo e respectivas derivadas, e potência fornecida ao evaporador para os experimentos da coluna de filme descendente na separação de nafta alquilada de uma empresa do ramo de P&G.



Fonte: Autor (2018).

Todos os compostos estavam presentes em ambas as correntes. Tal fato também ocorreu com a separação da nafta sintética. As forças de atração moleculares na fase líquida, por tratar-se de compostos apolares, e a baixa tensão superficial da mistura de nafta implicaram em uma maior facilidade para promover a destilação (BRACKBILL; KOTHE; ZEMACH, 1992). No aspecto hidrodinâmico, o tempo de residência da mistura no duto de destilação foi insuficiente para enriquecer a fração mássica do componente chave leve na corrente de topo. É provável que com o aumento do comprimento do duto de destilação ocorresse o incremento da fração mássica correspondente.

Porém, há um efeito antagônico entre, por exemplo, o favorecimento no aumento de transferência de massa e calor ocasionado pelo aumento do número de Reynolds e a redução do tempo de residência no duto de destilação. Salienta-se que a dinâmica das ondas na superfície de escoamento depende além da vazão de alimentação, da distância percorrida ao longo do tubo de destilação, e também da formação do filme líquido na parte superior do tubo (PARK et al.,

2004). Além de outras variáveis mencionadas por Chen e Jebson (1997) como diâmetro do tubo, tipo de material de construção, ou tipo de tratamento aplicado na superfície.

Contudo, para misturas multicomponentes nas quais os compostos são isômeros não é recomendável a utilização da coluna de filme descendente. Pois, tanto no presente caso, quanto na nafta sintética, verifica-se que os isômeros devem ser separados por outros processos. Tal fato pode ser constatado no gráfico (b) da Figura A.1 do Apêndice A. Onde dentre os três picos de maiores áreas dois são isômeros do n-hexano. É possível verificar a igual proporção destes componentes tanto na corrente de topo quanto na corrente da base. Uma possibilidade de separação de isômeros de hidrocarbonetos é a separação dos isômeros de xilenos (FISCHER; JANS, 1998). Esta é realizada industrialmente por cristalização, devido às diferenças de temperatura de fusão serem maiores que as de ebulição.

5 CONCLUSÃO

O desenvolvimento deste trabalho possibilitou a analisar a separação multicomponente de nafta sintética em uma coluna de destilação de filme descendente. Nesta análise concluiu-se a viabilidade em enriquecer a fração mássica do componente chave, hexano, em uma corrente específica, topo.

Quanto aos objetivos específicos propostos neste trabalho, os resultados obtidos permitiram:

1. propor as condições experimentais para processar a nafta sintética a partir das simulações no software Hysys®;
2. verificar que o enriquecimento pode ser realizado em dois modos operacionais de fornecimento de calor à câmara de vapor, isotérmico e perfil de temperatura. Quanto aos fatores analisados no planejamento experimental, o modo isotérmico, mostrou-se mais vantajoso para o enriquecimento da fração mássica do hexano na corrente de topo, conforme o teste de Tukey realizado;
3. utilizar a série indireta na segunda e terceira colunas, e assim, promover o enriquecimento da fração mássica do componente chave leve após as sucessivas etapas, aproximadamente igual a 0,82;
4. determinar os valores das eficiências energética e exergética do duto de destilação foram superiores a 95 % e 85 %, respectivamente. Desta forma demonstrou-se que a coluna de filme descendente é mais vantajosa quando comparada ao modo de destilação convencional simulado;
5. realizar a separação de misturas mais complexas, como a nafta alquilada. Recomenda-se que ao se definir o componente chave leve que a temperatura da corrente de topo seja a mais próxima possível do ponto de ebulição deste.

Como sugestões para trabalhos futuros sugere-se:

1. processar misturas multicomponentes com diversas composições, de modo que a fração mássica seja um fator no planejamento experimental;
2. alterar a quantidade de gás não condensável no interior da câmara de vapor, usando-o, também, como um novo fator, a fim de verificar a influência da variação do perfil de temperatura na separação;

3. implementar um sistema de controle em malha fechada para o acionamento das resistências elétricas, de modo a facilitar o controle do processo de destilação;
4. implementar retiradas laterais de amostras ao longo do tubo de destilação;
5. avaliar o desempenho de separação para valores do número de Reynolds na ordem de 10^4 , com o intuito de aumentar as transferências de calor e massa proporcionadas pelo escoamento turbulento.

REFERÊNCIAS

- ABDOLLAHI-DEMNEH, F. et al. Calculating exergy in flowsheeting simulators: A HYSYS implementation. **Energy**, v. 36, n. 8, p. 5320–5327, 2011.
- ABRAHAM, R.; MANI, A. Heat transfer characteristics in horizontal tube bundles for falling film evaporation in multi-effect desalination system. **Desalination**, v. 375, p. 129–137, 2015.
- ABUSHWIREB, F.; ELAKRAMI, H.; EMTIR, M. Recovery of aromatics from pyrolysis gasoline by conventional and energy-integrated extractive distillation. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 24, p. 1071–1076, 2007.
- AGRAWAL, R. More Operable Fully Thermally Coupled Distillation Column Configurations for Multicomponent Distillation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 77, n. 6, p. 543–553, 1999.
- AL-MUSLIM, H.; DINCER, I. Thermodynamic analysis of crude oil distillation systems. **International Journal of Energy Research**, v. 29, n. 7, p. 637–655, 2005.
- ALEKSEENKO, S. V.; NAKORYAKOV, V. Y.; POKUSAEV, B. G. Wave Formation on a Vertical Falling Liquid Film. **AIChE journal**, v. 31, n. 9, p. 1446–1460, 1985.
- ALHUSSEINI, A. A., TYZLA, K., CHEN, J. C. Falling film evaporation of single component liquids. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 41, n. 12, p. 1623-1632, 1998.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **Standard Test Method for Detailed Analysis of Petroleum Naphthas through n-Nonane by Capillary Gas Chromatography**. West Conshohocken ASTM International, , 2013.
- AN, P., LI, J., JACKSON, J. D. Study of the cooling of a uniformly heated vertical tube by an ascending flow of air and a falling water film. **International Journal of Heat and Fluid Flow**, v.20, p. 268-279, 1999.
- ANNEVELINK, M. P. J. A.; MEESTERS, J. A. J.; HENDRIKS, A. J. Environmental contamination due to shale gas development. **Science of The Total Environment**, v. 550, p. 431–438, 2016.
- ANTOS, G. J.; AITANI, A. M. **Catalytic Naphtha Reforming**. 2nd. ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 2004.

- ASCHAUER, S. et al. Liquid-phase isobutane/butene-alkylation using promoted Lewis-acidic IL-catalysts. **Catalysis Letters**, v. 141, n. 10, p. 1405–1419, 2011.
- ASO, K. et al. **Heat integrated distillation column**. United StatesUS5783047 (A), 1998.
- ASPRION, N.; KAIBEL, G. Dividing wall columns: Fundamentals and recent advances. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 49, n. 2, p. 139–146, 2010.
- BEJAN, A. **Advanced Engineering Thermodynamics**. 3rd. ed. Hoboken, NJ,: Jhon Wiley & Sons, Inc., 2016.
- BRACKBILL, J. U., KOTHE, D. B., ZEMACH, C. A continuum method for modeling surface tension. **Journal of Computational Physics**. v. 100, n. 2, p. 335-354, 1992.
- BRITISH PETROLEUM. BP Statistical Review of World Energy June 2015. n. June, p. 48, 2015.
- BRITISH PETROLEUM. BP Statistical Review of World Energy 2017. **British Petroleum**, n. 66, p. 1–52, 2017.
- BRUINSMA, O. S. L. et al. The structured heat integrated distillation column. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 4, p. 458–470, 2012.
- BRUINSMA, O. S. L.; SPOELSTRA, S. **Heat Pumps in Distillation**. Disponível em: <http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/prost/proceedings/distillation10/DA2010_Conference_Proceedings/0_Plenary_Lectures/PL4_Bruinsma_Heat_Pumps_in_Distillation.pdf>. Acesso em: 2 out. 2015.
- BUDIMAN, A. G.; FLORIJANTO, C.; PALEN, J. W. Breakdown of evaporating falling films as a function of surface tension gradient. **Heat Transfer Engineering**, v. 17, n. 4, p. 72–81, 1996.
- CARRERA-RODRÍGUEZ, M. et al. A note on an extended short-cut method for the design of multicomponent reactive distillation columns. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 1, p. 1–12, 2014.
- CHEN, H.; JEBSON, R. S. Factors affecting heat transfer in falling film evaporators. **Food and Bioproducts Processing: Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part C**, v. 75, n. 2, p. 111–116, 1997.
- CHINNOV, E. A.; ABDURAKIPOV, S. S. Thermal entry length in falling

liquid films at high Reynolds numbers. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 50, n. 3, p. 400–406, 2012.

CHUN, K. R.; SEBAN, R. A. Heat Transfer to Evaporating Liquid Films. **Journal of Heat Transfer**, v. 93, n. 4, p. 391, 1971.

COLLINS, M.; DECKER, G. VAN; MURRAY, J. Characteristic Effectiveness Curves for Falling Film Drain Water Heat Recovery Systems. **HVAC&R Research**, v. 19, n. January 2014, p. 649–662, 2013.

CORMA, A.; MARTÍNEZ, A. Chemistry, Catalysts, and Processes for Isoparaffin-Olefin Alkylation: Actual Situation and Future Trends. **Catal. Rev. Sci. Eng.**, v. 35, n. 4, p. 483–570, 1993.

CRAUSE, J. C.; NIEUWOUDT, I. Mass Transfer in a Short Wetted-Wall Column. 1. Pure Components. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, n. 12, p. 4928–4932, 1999.

DE RIJKE, A. **Development of a Concentric Internally Heat Integrated Distillation Column (HIDiC)**. Technische Universiteit Delft, 2007.

DEJANOVIĆ, I.; MATIJAŠEVIĆ, L.; OLUJIĆ, Ž. Dividing wall column-A breakthrough towards sustainable distilling. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 49, n. 6, p. 559–580, 2010.

DEMIREL, Y. Thermodynamic Analysis of Separation Systems. **Separation Science and Technology**, v.39, n. 16, p. 3897-3942, 2004.

DHOLE, V.; LINNHOFF, B. Distillation Column Targets. **Computers and Chemical Engineering**, v. 17, n. 516, p. 549–560, 1993.

DING, Z. et al. Absolute instability induced by Marangoni effect in thin liquid film flows on vertical cylindrical surfaces. **Chemical Engineering Science**, v. 177, p. 261–269, 2018.

DRIBIKA, M. M.; SANDALL, O. C. Simultaneous heat and mass transfer for multicomponent distillation in a wetted-wall column. **Chemical Engineering Science**, v. 34, n. 5, p. 733–739, 1979.

EICHINGER, S. et al. Investigations of the spreading of falling films in inclined tubes. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 119, p. 586-600, 2018.

FEDDAOUI, M., MIR, A, BELAHMIDI, E. Cocurrent turbulent mixed convection heat and mass transfer in falling film of water inside a vertical heated tube. **International Journal of Heat and Mass Transfer**. v. 46, p. 3497-3509, 2003.

FELBAB, N. et al. Vapor recompression for efficient distillation. 1. A new

synthesis perspective on standard configurations. **AIChE Journal**, v. 59, n. 8, p. 2977–2992, 20 ago. 2013.

FISCHER, O., JANS, B. J. **Process for ultra-purification of paraxylene**. Disponível em: <<http://www.digitalrefining.com/article/1000442#.W4QPzfzFxpY>> Acesso em: 20 nov. 2017.

FONYO, Z.; BENKO, N. Comparison of various heat pump assisted distillation configurations. **Trans IChemE**, v. 76, n. March, p. 348–360, 1998.

FUJITA, T.; UEDA, T. Heat transfer to falling liquid films and film breakdown—I. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 21, n. 2, p. 97–108, 1978.

GATEAU, P. et al. Heavy oil dilution. **Oil and Gas Science and Technology**, v. 59, n. 5, p. 503–509, 2004.

GONZALO-ROJAS, G. et al. Rheological Behaviour of Extra Heavy Crude Oils from the Orinoco Belt. **Oil Sands**, p. 284–302, 1977.

GÓRAK, A.; OLUJÍČ, Ž. **Distillation: Equipment and Processes**. 1st. ed. Amsterdam: Elsevier Inc., 2014.

GROSS, U., PHILIPP, C. Conjugated shear stress and Prandtl number effects on reflu condensation heat transfer inside a vertical tube. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v.49, p. 144-153, 2006.

GUEVARA, E.; GONZALEZ, J.; NUIEZ, G. **Highly Viscous Oil Transportation Methods in the Venezuela Oil Industry**. Proceedings of the 15th World Petroleum Congress. Proceedings. London: 1998

GUTIÉRREZ-GUERRA, R. et al. Design and optimization of heat-integrated distillation column schemes through a new robust methodology coupled with a Boltzmann-based estimation of distribution algorithm. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 27, p. 11061–11073, 2014.

HAYDL, J. et al. Absorption in wetted-wall column with phase properties close to distillation conditions. **Chemical Engineering Science**, v. 144, p. 126–134, 2016.

HASHIM, A. R.; JASSIM, A. Improving the Performance of the Naphtha Stabilizer in the Refinery Plant. **Journal of Environmental Science , Computer Science and Engineering & Technology**, v. 3, n. 2, p. 1015–1034, 2014.

- HENLEY, E.; SEADER, J. **Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering**. 1st. ed. New York: Jhon Wiley & Sons, Inc., 1981.
- HIJIKATA, K.; CHEN, S.; TIEN, C. Non-condensable gas effect on condensation in a separate type two-phase closed thermosyphon. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 27, n. 8, p. 1319–1325, 1984.
- HOMAYUNI, F.; HAMIDI, A. A.; VATANI, A. An Experimental Investigation of Viscosity Reduction for Pipeline Transportation of Heavy and Extra-Heavy Crude Oils. **Petroleum Science and Technology**, v. 30, n. 18, p. 1946–1952, 2012.
- HORIUCHI, K.; NAKAIWA, M.; MATSUDA, K. **The Economical Estimation of Heat Integrated Distillation Column**. 8th World Congress of Chemical Engineering. Proceedings. Montreal: 2009
- HOU, H.; BI, Q.; ZHANG, X. Numerical simulation and performance analysis of horizontal-tube falling-film evaporators in seawater desalination. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 39, n. 1, p. 46–51, 2012.
- HUANG, K. et al. Design and control of an ideal heat-integrated distillation column (ideal HIDiC) system separating a close-boiling ternary mixture. **Energy**, v. 32, n. 11, p. 2148–2156, 2007.
- HUANG, K. et al. Adding rectifying/stripping section type heat integration to a pressure-swing distillation (PSD) process. **Applied Thermal Engineering**, v. 28, n. 8–9, p. 923–932, 2008.
- INCROPERA, F. et al. **Fundamentals of Heat and Mass Transfer**. 6th. ed. New York: Jhon Wiley & Sons, Inc., 2007.
- IWAKABE, K. et al. An internally heat-integrated distillation column (HIDiC) in Japan. **ICHEM E**, n. 152, p. 900–911, 2006.
- JACKSON, L.; CEAGLSKE, N. Distillation, vaporization, and gas absorption in a wetted-wall column. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. June, p. 1188–1198, 1950.
- JANA, A. K. Heat integrated distillation operation. **Applied Energy**, v. 87, n. 5, p. 1477–1494, 2010.
- JANSEN, H. et al. New horizons for a dividing wall columns. **Chemical Engineering**, v. August, p. 40–48, 2014.
- KAIBEL, B. et al. **Unfixed dividing wall technology for packed and tray distillation columns**. Distillation and Absorption. Proceedings. London:

2006

KALLIADASIS, S. et al. **Falling Liquid Films**. 1st. ed. London: Springer-Verlag, 2012.

KAPTIZA, P. Wave Flow of Thin Layers of a Viscous Fluid. In: **Collected Papers of P. L. Kaptiza**. 1st. ed. Oxford: Pergamon Press Ltd., 1965. p. 663–709.

KARIMI, G.; KAWAJI, M. An experimental study of freely falling films in a vertical tube. **Chemical Engineering Science**, v. 53, n. 20, p. 3501–3512, 1998.

KARIMI, G.; KAWAJI, M. Flow characteristics and circulatory motion in wavy falling films with and without counter-current gas flow. **International Journal of Multiphase Flow**, v. 25, n. 6–7, p. 1305–1319, 1999.

KARLSSON, E. et al. Heat transfer for falling film evaporation of black liquor up to very high Prandtl numbers. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 65, p. 907–918, 2013.

KATAOKA, K. et al. Boost to bioethanol distillation by internal heat-integrated distillation column (HIDiC). **Advanced Chemical Engineering Research**, v. 3, p. 48–57, 2014.

KLINE, S. J., MCCLINTOCK, F. A. Describing uncertainties in single sample experiments. **Mechanical Engineering**, v. 75, p. 3-8, 1953.

KIL, S. H.; KIM, S. S.; LEE, S. K. Wave characteristics of falling liquid film on a vertical circular tube. **International Journal of Refrigeration**, v. 24, n. 6, p. 500–509, 2001.

KIM, Y. H.; CHOI, D. W.; HWANG, K.-S. Industrial application of an extended fully thermally coupled distillation column to BTX separation in a naphtha reforming plant. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 4, p. 755–761, 2003.

KISS, A. A. **Advanced Distillation Technologies: Design, Control and Applications**. Chichester, England: John Wiley & Sons, Inc., 2013.

KISS, A. A. Distillation technology - still young and full of breakthrough opportunities. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 89, n. 4, p. 479–498, 3 abr. 2014.

KISS, A. A.; BILDEA, C. S. A control perspective on process intensification in dividing-wall columns. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 50, n. 3, p. 281–292, 2011.

KISTER, H. Z. **Distillation Operation**. New York: McGraw-Hill

Companies, Inc., 1990.

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

KISTLER, S.; SCHWEIZER, P. **Liquid Film Coating: scientific principles and their technological implications**. Glasgow: Springer Science + Business Media, 1997.

KOIZUMI, Y.; ENARI, R.; OHTAKE, H. Correlations of wave characteristics for a liquid film falling down along a vertical wall. **Journal of Heat Transfer**, v. 131, n. 8, p. 82901, 2009.

KRISHNAMURTHY, R. TAYLOR, R. A nonequilibrium stage model of multicomponent separation processes part I: model description and method of solution. **AIChE Journal**, v. 31, n. 3, p. 449–456, 1985.

KRUPICZKA, R.; ROTKEGEL, A. An experimental study of diffusional cross-effects in multicomponent mass transfer. **Chemical Engineering Science**, v. 52, n. 6, p. 1007–1017, 1997.

KRUPICZKA, R.; ROTKEGEL, A.; ZIOBROWSKI, Z. Heat Transfer to Evaporating Liquid Films Within a Vertical Tube. **Chemical Engineering and Processing**, v. 41, p. 23–28, 2003.

KUMAR, P. et al. Alkylation of raffinate II and isobutane on nafion silica nanocomposite for the production of isooctane. **Energy and Fuels**, v. 20, n. 2, p. 481–487, 2006.

LAORETANI, D. S.; IRIBARREN, O. A. Optimization of the recycle structure of multiple stages molecular distillation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 130, p. 35–41, 2018.

LAREDO, G. C. et al. Alternate use of heavy hydrotreatment and visbreaker naphthas by incorporation into diesel. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 9, p. 897–903, 2007.

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 and Processing: Process Intensification**, v. 43, n. 4, p. 495–501, abr. 2004.

LEE, M.; LONG, N. V. D. Review of Retrofitting Distillation Columns Using Thermally Coupled Distillation Sequences and Dividing Wall Columns to Improve Energy Efficiency. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 47, n. 2, p. 87–108, 2014.

LIU, Z. Y.; JOBSON, M. The Effect of Operating Pressure on Distillation

Column Throughput. **Computers and Chemical Engineering**, v. 23, n. SUPPL. 1, p. S831–S834, 1999.

LUCERO-ROBLES, E. et al. Petlyuk Columns in Multicomponent Distillation Trains: Effect of Their Location on the Separation of Hydrocarbon Mixtures. **Chemical Engineering and Technology**, v. 39, n. 12, p. 2207–2216, 2016.

LUYBEN, W. L. Feed-stage multiplicity in multicomponent distillation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 8, p. 3980–3982, 2010.

MALETA, V. N. et al. Understanding process intensification in cyclic distillation systems. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 50, n. 7, p. 655–664, 2011.

MANOUCHEHRI, R.; BANISTER, C. J.; COLLINS, M. R. Impact of small tilt angles on the performance of falling film drain water heat recovery systems. **Energy and Buildings**, v. 102, p. 181–186, 2015.

MARANGONI, C. **Implementação de uma Estratégia de Controle com Ação Distribuída em uma Coluna de Destilação**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Tese de Doutorado, 2005.

MATSUDA, K.; IWAKABE, K.; NAKAIWA, M. Recent advances in internally Heat-integrated distillation columns (HIDiC) for sustainable development. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 45, n. 6, p. 363–372, 2012.

MCKEE, R. H. et al. Toxicological Assessment of Refined Naphthenic Acids in a Repeated Dose/Developmental Toxicity Screening Test. **International Journal of Toxicology**, v. 33, n. 1 suppl, p. 52S–67S, 2014.

MCMULLAN, A. **Industrial Heat Pumps for Steam and Fuel Savings**. Washington: [s.n.].

MIADONYE, A.; EVANS, L. The Solubility of Asphaltenes in Different Hydrocarbon Liquids. **Petroleum Science and Technology**, v. 28, n. 14, p. 1407–1414, 2010.

MINH, L. Q. et al. Retrofit and Debottlenecking of Naphtha Splitter Process to Thermally Coupled Distillation Sequence with a Side Reboiler. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 47, n. 8, p. 687–692, 2014.

MINTON, P. E. **Handbook of Evaporation Technology**. 1st. ed. new Jersey: [s.n.].

MODLA, G.; LANG, P. **Batch distillation with heat pump applying**

different working fluids 10th International Conference on Distillation & Absorption 2014. Proceedings. Friedrichshafen: 2014

MURILLO, R. et al. Process for the separation of gas products from waste tire pyrolysis. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 1734–1738, 2006.

NAITO, K. et al. Operation of a bench-scale ideal heat integrated distillation column (HIDiC): An experimental study. **Computers and Chemical Engineering**, v. 24, n. 2–7, p. 495–499, 2000.

NAKAIWA, M.; OHMORI, T. Innovation in Distillation Processes: process intensification for energy saving through concept of “detuning” from ideal state. **Synthesiology**, v. 2, n. 1, p. 55–63, 2009.

NIVARTHY, G. S. et al. Alkylation of isobutane with light olefins catalyzed by zeolite beta. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 35–36, p. 75–87, 2000.

OHE, S. **Energy-Saving Distillation through Internal Heat Exchange (HIDiC): Overview of a Japanese National Project**. Topical Conference on Distillation 2007. Proceedings. Houston, Texas: 2007

OLUJIC, Ž. et al. Equipment improvement trends in distillation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 48, n. 6, p. 1089–1104, 2009.

PANDEY, S. C. et al. Physicochemical characterization and applications of naphtha. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 63, n. March, p. 276–282, 2004.

PARAMALINGAM, S.; WINCHESTER, J.; MARSH, C. On the fouling of falling film evaporators due to film break-up. **Food and Bioproducts Processing: Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part C**, v. 78, n. 2, p. 79–84, 2000.

PARISOTTO, I. **Destilação por Película para Misturas Binárias**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Dissertação de Mestrado, 2013.

PARK, C. D. et al. Wave-augmented mass transfer in a liquid film falling inside a vertical tube. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 47, n.12, p. 2587-2598, 2004.

PARKASH, S. **Petroleum Fuels Manufacturing Handbook**. 1st. ed. New York: McGraw-Hill Companies, Inc., 2010.

PASETTI, G. **Instrumentação, controle e supervisão de uma coluna de**

destilação piloto utilizando tecnologia Foundation Fieldbus. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Dissertação de Mestrado, 2005.

PEHLIVAN, H.; OZDEMIR, M. Experimental and theoretical investigations of falling film evaporation. **Heat and Mass Transfer**, v. 48, p. 1071–1079, 2012.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7th. ed. Sydney: McGraw-Hill, 1998.

PERUZZO, T. **Avaliação da Desidratação de Trietilenoglicol Através do Processo de Destilação por Filme Descendente.** Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Dissertação de Mestrado, 2013.

PIACENTINO, A. Application of advanced thermodynamics, thermoeconomics and exergy costing to a Multiple Effect Distillation plant: In-depth analysis of cost formation process. **Desalination**, v. 371, p. 88–103, 2015.

PIRES, A. P. B. **Recuperação de monoetilenoglicol em coluna de destilação de película descendente.** Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Dissertação de Mestrado, 2016.

PLEȘU, V. et al. Minimum number of transfer units and reboiler duty for multicomponent distillation columns. **Applied Thermal Engineering**, v. 61, n. 1, p. 67–79, 2013.

POINTER, A. B. et al. The measurement of contact angles under conditions of heat transfer when a liquid film breaks on a vertical surface. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 10, n. 11, p. 1633–1636, 1967.

RAHIMI, R. et al. Efficiencies of sieve tray distillation columns by CFD simulation. **Chemical Engineering and Technology**, v. 29, n. 3, p. 326–335, 2006.

RAHIMPOUR, M. R.; JAFARI, M.; IRANSHAHI, D. Progress in catalytic naphtha reforming process: A review. **Applied Energy**, v. 109, p. 79–93, 2013.

RESETARITS, M.; REBEAU, T.; THURBER, T. Column Revamps : From Outside to Inside. **Chemical Engineering**, n. April, p. 38–47, 2015.

RONG, B. G.; ERRICO, M. Synthesis of intensified simple column configurations for multicomponent distillations. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 62, p. 1–17, 2012.

- SAIFUTDINOV, A. et al. **Compact rectifying unit for separation of mixed fluids and rectifying process for separation of such mixed fluids**, 2009.
- SCHULTZ, M. A. et al. Reduce costs with dividing-wall columns. **Chemical Engineering Progress**, v. 98, n. 5, p. 64–71, 2002.
- SEADER, J.; HENLEY, E.; ROPER, D. **Separation Process Principles: chemical and biochemical operations**. 3th. ed. New York: Jhon Wiley & Sons, Inc., 2011.
- SHENVI, A. A.; SHAH, V. H.; AGRAWAL, R. New multicomponent distillation configurations with simultaneous heat and mass integration. **AIChE Journal**, v. 59, n. 1, p. 272–282, 4 jan. 2013.
- SILVA, R. C. R., MOHAMED, R. S., BANNWART, A. C. Wettability alteration of internal surfaces of pipeline for use in the transportation of heavy oil via core-flow. **Journal of Petroleum Science Engineering**, v. 51, p. 17-25, 2006.
- SMITH, R. M. **Chemical Process: Design and Integration**. 1st. ed. Barcelona: John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Product Analysis**. Hoboken: Jhon Wiley & Sons, Inc., 2002.
- SPEIGHT, J. G. Visbreaking: A technology of the past and the future. **Scientia Iranica**, v. 19, n. 3, p. 569–573, 2012.
- STAAK, D. et al. Dividing wall column for industrial multi purpose use. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 75, p. 48–57, 2014.
- STORCH, T. et al. Near-zero shear stress experiments with heat flux effects on falling film evaporation inside a vertical tube. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 76, p. 137–146, 2014.
- STRANDBERG, J.; SKOGESTAD, S.; HALVORSEN, I. **Practical control of dividing wall columns**. 9th Distillation and Absorption. **Anais...**Eindhoven, The Netherlands: 2010
- SZARGUT, J., MORRIS, D. R., STEWARD, F. R. **Exergy Analysis of Thermal, Chemical, and Metallurgical Processes**. [s.l.] Springer-Verlag, 1988.
- TAVARES, E. G. **Análise térmica de uma câmara de vapor com vistas a aplicação em unidades de destilação**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Dissertação de Mestrado, 2010.

TELEKEN, J. **Modelagem Matemática e Análise Fluidodinâmica do Processo de Destilação por Filme Líquido Descendente**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Tese de Doutorado, 2013.

TU, C. J.; WANG, C. Y. Noncondensable gas effect on condensation in a separate type two-phase closed thermosyphon. **Wärme- und Stoffübertragung**, v. 23, n. 3, p. 153–158, 1988.

UOP. **UOP MaxEne™ Process _ Honeywell UOP**. Disponível em: <<http://www.uop.com/maxene-process-flow-scheme/>>. Acesso em: 13 fev. 2016.

VAN DE BOR, D. M.; INFANTE FERREIRA, C. A. Quick selection of industrial heat pump types including the impact of thermodynamic losses. **Energy**, v. 53, p. 312–322, 2013.

WAHEED, M. A. et al. Performance enhancement of vapor recompression heat pump. **Applied Energy**, v. 114, p. 69–79, 2014.

WAKABAYASHI, T.; HASEBE, S. **Higher Energy Saving with New Heat Integration Arrangement in Heat Integrated Distillation Column (HIDiC)**. In: 10th International Conference on Distillation & Absorption 2014. Proceedings. Friedrichshafen: 2014

WANG, F.; LUO, Y.; YUAN, X. A formulation methodology for multicomponent distillation sequences based on stochastic optimization. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 24, n. 9, p. 1229–1235, 2016.

WANG, K.; LUDVIKSSON, V.; LIGHTFOOT, E. Hydrodynamic Stability of Marangoni Films : Preliminary Analysis of the Effect of Interphase Mass Transfer. **AIChE Journal**, v. 17, n. 6, p. 1402–1408, 1971.

WANG, Q. et al. Heat transfer characteristics of falling film process on coated division tubes: Effect of the surface configurations. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 14, p. 6622–6629, 2010.

WEISE, F.; SCHOLL, S. Evaporation of pure liquids with increased viscosity in a falling film evaporator. **Heat and Mass Transfer**, v. 45, n. 7, p. 1037–1046, 2009.

WEITKAMP, J.; TRAA, Y. Isobutane/butene alkylation on solid catalysts. Where do we stand? **Catalysis Today**, v. 49, n. 1–3, p. 193–199, 1999.

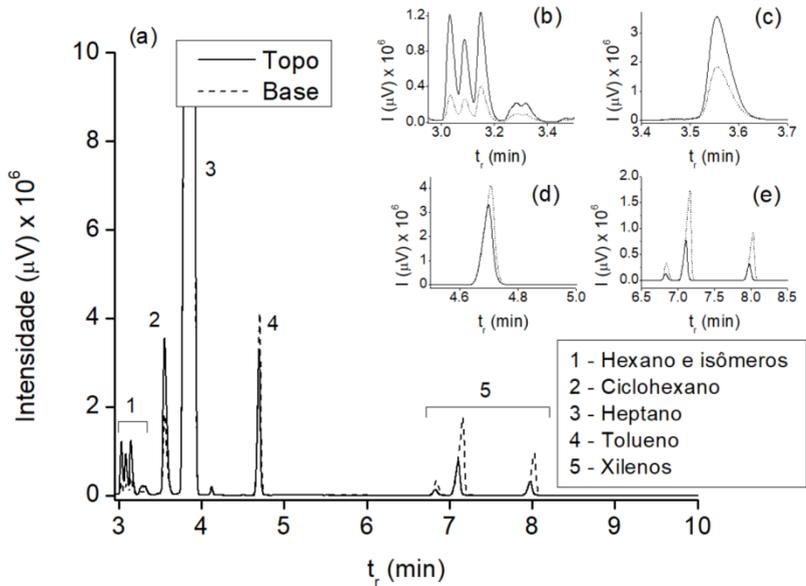
WERLE, L. O. **Analísadores virtuais baseados em modelo neural para monitoramento e controle de colunas de destilação com aquecimento distribuído**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Tese de Doutorado, 2012.

- WILLIAMS, P. T. et al. The pyrolysis of automotive tyre waste. **Fuel and Energy Abstracts**, v. 68, p. 11–21, 1995.
- XU, L. et al. Experimental investigation on heat exchange and separation performance of an annular structured internal heat-integrated distillation column. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 10, p. 1087–1091, 2014.
- XU, Z. P.; AFACAN, A.; CHUANG, K. T. Efficiency of dualflow trays in distillation. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 72, n. 4, p. 607–613, 1994.
- XUE, H. et al. Simultaneous determination of major characteristic parameters of naphtha by capillary gas chromatography. **Fuel Processing Technology**, v. 87, n. 4, p. 303–308, 2006.
- YILDIRIM, Ö.; KISS, A. A.; KENIG, E. Y. Dividing wall columns in chemical process industry: A review on current activities. **Separation and Purification Technology**, v. 80, n. 3, p. 403–417, ago. 2011.
- YOSHIOKA, K.; HASEGAWA, S. Frequency of Undulations a Falling Water Film. **Journal of Nuclear Science ad Technology**, v. 12, n. September, p. 543–549, 1975.
- YU, J.; YUAN, X.; ZENG, A. A novel purification process for dodecanedioic acid by molecular distillation. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 3, p. 499–504, 2015.
- YU, L.; ZENG, A.; YU, K. T. Effect of Interfacial Velocity Fluctuations on the Enhancement of the Mass-Transfer Process in Falling-Film Flow. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 3, p. 1201–1210, 2006.
- ZHANG, J. T.; WANG, B. X.; PENG, X. F. Falling liquid film thickness measurement by an optical-electronic method. **Review of Scientific Instruments**, v. 71, n. 4, p. 1883–1886, 2000.
- ZOU, C. et al. Formation, distribution, potential and prediction of global conventional and unconventional hydrocarbon resources. **Petroleum Exploration and Development**, v. 42, n. 1, p. 14–28, 2015.

APÊNDICE

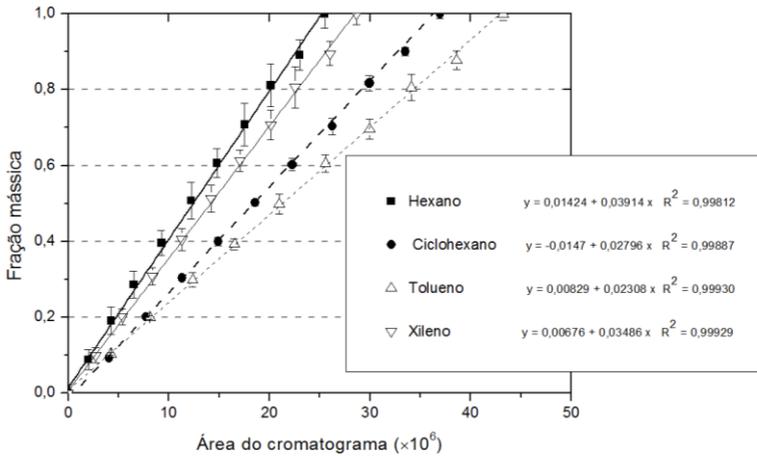
APÊNDICE A – Cromatogramas da nafta sintética

Figura A.1 – Cromatograma parcial das amostras de topo e base referentes à separação de nafta sintética em coluna de filme descendente.



Obs.: Representação do cromatograma parcial da mistura de nafta sintética (a), isômeros de hexano (b), ciclohexano (c), tolueno (d) e isômeros de xilenos (e).
Fonte: Autor (2018).

Figura A.2 – Curvas de calibração para determinação por cromatografia gasosa das amostras de alimentação, topo e base dos experimentos de nafta sintética realizadas na coluna de filme descendente.



Fonte: Autor (2018).

APÊNDICE B – Resultados experimentais

Tabela B.1– Resultados da coluna 1 operando na condição isotérmica para a separação da nafta sintética com vazão de alimentação de 22 kg·h⁻¹.

Condições de entrada	1	2	3	4
Q _a (kg·h ⁻¹)	21,78 ± 0,48	21,62 ± 0,52	21,33 ± 0,57	21,64 ± 0,38
T _a (°C)	85,08 ± 0,00	85,28 ± 0,27	90,02 ± 0,01	90,02 ± 0,13
T ₁ (°C)	90,35 ± 0,27	95,06 ± 0,19	95,17 ± 0,03	90,32 ± 0,09
Respostas				
T _{ev} (°C)	90,20 ± 0,31	94,89 ± 0,18	94,96 ± 0,04	90,13 ± 0,11
T _b (°C)	89,15 ± 0,20	91,89 ± 0,14	92,76 ± 0,03	89,89 ± 0,04
T _t (°C)	80,50 ± 0,00	86,99 ± 0,00	88,52 ± 0,05	86,38 ± 0,24
T _{mi} (°C)	25,09 ± 0,50	25,80 ± 0,03	25,83 ± 0,18	25,93 ± 0,33
T _{pu} (°C)	38,16 ± 0,79	42,60 ± 0,60	41,77 ± 1,47	42,32 ± 0,00
T _{ac} (°C)	24,59 ± 0,50	25,39 ± 0,18	25,46 ± 0,37	25,58 ± 0,67
T ₂ (°C)	90,38 ± 0,28	95,09 ± 0,19	95,18 ± 0,02	90,33 ± 0,09
T ₃ (°C)	90,42 ± 0,28	95,13 ± 0,19	95,22 ± 0,03	90,38 ± 0,11
T ₄ (°C)	90,41 ± 0,28	95,12 ± 0,19	95,20 ± 0,02	90,37 ± 0,10
T ₅ (°C)	90,42 ± 0,28	95,14 ± 0,18	95,22 ± 0,04	90,38 ± 0,10
T ₆ (°C)	90,46 ± 0,27	95,18 ± 0,18	95,27 ± 0,01	90,41 ± 0,10
T ₇ (°C)	90,38 ± 0,27	95,09 ± 0,19	95,18 ± 0,03	90,33 ± 0,09
T ₈ (°C)	90,43 ± 0,28	95,15 ± 0,18	95,24 ± 0,04	90,36 ± 0,04
T ₉ (°C)	90,38 ± 0,26	95,10 ± 0,19	95,19 ± 0,02	90,31 ± 0,04
T ₁₀ (°C)	90,39 ± 0,26	95,11 ± 0,20	95,18 ± 0,00	90,32 ± 0,04
P(bar)	0,73 ± 0,03	0,88 ± 0,02	0,87 ± 0,04	0,75 ± 0,03
Q _b (kg·h ⁻¹)	21,18 ± 0,49	19,51 ± 0,49	18,44 ± 0,55	20,33 ± 0,38
Q _t (kg·h ⁻¹)	0,59 ± 0,07	2,11 ± 0,12	2,88 ± 0,13	1,30 ± 0,06
Pot (W)	129 ± 47	278 ± 121	255 ± 46	102 ± 8

Obs.: Q_a – vazão de alimentação, T_a – temperatura da alimentação, T₁ – temperatura da câmara de vapor na posição 1, T_{ev} – temperatura do evaporador, T_b – temperatura da base, T_t – temperatura do topo, T_{mi} – temperatura do tanque de mistura, T_{pu} – temperatura do tanque pulmão, T_{ac} – temperatura do tanque acumulador, T_i – temperatura da câmara de vapor, onde i varia de 2 a 10, P - pressão da câmara de vapor, Q_b - vazão da base, Q_t – vazão do topo e Pot – potência fornecida ao evaporador.

Fonte: Autor (2018).

Tabela B. 2– Resultados da coluna 1 operando na condição isotérmica para a separação da nafta sintética com vazão de alimentação de 13 kg·h⁻¹.

Condições de entrada	5	6	7	8
Q _a (kg·h ⁻¹)	13,09 ± 0,43	13,59 ± 0,47	13,22 ± 0,42	13,38 ± 0,19
T _a (°C)	90,05 ± 0,03	90,10 ± 0,09	85,05 ± 0,06	85,12 ± 0,00
T ₁ (°C)	90,26 ± 0,08	95,12 ± 0,05	95,02 ± 0,10	90,08 ± 0,20
Respostas				
T _{ev} (°C)	90,07 ± 0,11	94,93 ± 0,06	94,81 ± 0,11	89,87 ± 0,22
T _b (°C)	89,78 ± 0,03	93,31 ± 0,04	92,73 ± 0,00	89,40 ± 0,09
T _t (°C)	85,00 ± 0,46	88,26 ± 0,04	86,71 ± 0,25	77,67 ± 0,01
T _{mi} (°C)	25,67 ± 0,99	25,51 ± 0,68	25,88 ± 0,67	25,02 ± 0,21
T _{pu} (°C)	39,61 ± 0,45	37,29 ± 0,45	36,40 ± 0,08	35,77 ± 1,64
T _{ac} (°C)	25,51 ± 1,17	25,30 ± 0,97	25,55 ± 0,79	24,84 ± 0,08
T ₂ (°C)	90,29 ± 0,11	95,13 ± 0,06	95,03 ± 0,11	90,09 ± 0,20
T ₃ (°C)	90,35 ± 0,10	95,18 ± 0,07	95,07 ± 0,13	90,13 ± 0,20
T ₄ (°C)	90,34 ± 0,12	95,18 ± 0,07	95,06 ± 0,12	90,11 ± 0,19
T ₅ (°C)	90,36 ± 0,12	95,20 ± 0,07	95,08 ± 0,13	90,14 ± 0,19
T ₆ (°C)	90,39 ± 0,14	95,23 ± 0,08	95,11 ± 0,12	90,16 ± 0,20
T ₇ (°C)	90,30 ± 0,16	95,15 ± 0,08	95,03 ± 0,13	90,09 ± 0,20
T ₈ (°C)	90,34 ± 0,19	95,21 ± 0,09	95,08 ± 0,12	90,05 ± 0,08
T ₉ (°C)	90,3 ± 0,20	95,12 ± 0,16	95,02 ± 0,09	90,03 ± 0,10
T ₁₀ (°C)	90,31 ± 0,20	95,15 ± 0,15	95,00 ± 0,03	90,05 ± 0,08
P(bar)	0,74 ± 0,00	0,87 ± 0,02	0,89 ± 0,04	0,70 ± 0,00
Q _b (kg·h ⁻¹)	12,18 ± 0,34	11,58 ± 0,37	11,87 ± 0,46	13,05 ± 0,24
Q _t (kg·h ⁻¹)	0,90 ± 0,14	2,01 ± 0,19	1,35 ± 0,13	0,32 ± 0,07
Pot (W)	96 ± 0	246 ± 76	198 ± 145	214 ± 103

Obs.: Q_a – vazão de alimentação, T_a – temperatura da alimentação, T₁ – temperatura da câmara de vapor na posição 1, T_{ev} – temperatura do evaporador, T_b – temperatura da base, T_t – temperatura do topo, T_{mi} – temperatura do tanque de mistura, T_{pu} – temperatura do tanque pulmão, T_{ac} – temperatura do tanque acumulador, T_i – temperatura da câmara de vapor, onde i varia de 2 a 10, P - pressão da câmara de vapor, Q_b - vazão da base, Q_t – vazão do topo e Pot – potência fornecida ao evaporador.

Fonte: Autor (2018).

Tabela B. 3 – Resultados dos experimentos da coluna 1 operando na condição isotérmica para a separação da nafta sintética contendo as médias e respectivos desvios padrão das frações mássicas dos componentes nas correntes de base e topo.

		Fração mássica			
		1	2	3	4
Base	H	0,210 ± 0,032	0,204 ± 0,030	0,194 ± 0,029	0,199 ± 0,022
	C	0,247 ± 0,003	0,242 ± 0,005	0,238 ± 0,006	0,245 ± 0,006
	T	0,262 ± 0,013	0,265 ± 0,015	0,269 ± 0,012	0,267 ± 0,012
	X	0,279 ± 0,013	0,287 ± 0,016	0,296 ± 0,013	0,288 ± 0,011
Topo	H	0,490 ± 0,046	0,445 ± 0,031	0,430 ± 0,026	0,447 ± 0,028
	C	0,338 ± 0,010	0,330 ± 0,001	0,329 ± 0,004	0,333 ± 0,002
	T	0,126 ± 0,020	0,153 ± 0,012	0,160 ± 0,012	0,151 ± 0,012
	X	0,045 ± 0,014	0,071 ± 0,012	0,079 ± 0,011	0,066 ± 0,011
		5	6	7	8
Base	H	0,199 ± 0,023	0,187 ± 0,022	0,197 ± 0,027	0,200 ± 0,024
	C	0,245 ± 0,007	0,239 ± 0,006	0,242 ± 0,005	0,245 ± 0,005
	T	0,266 ± 0,011	0,271 ± 0,011	0,267 ± 0,012	0,266 ± 0,011
	X	0,288 ± 0,014	0,301 ± 0,014	0,291 ± 0,013	0,287 ± 0,012
Topo	H	0,453 ± 0,022	0,428 ± 0,024	0,443 ± 0,028	0,495 ± 0,026
	C	0,338 ± 0,007	0,334 ± 0,005	0,334 ± 0,001	0,345 ± 0,005
	T	0,148 ± 0,011	0,161 ± 0,012	0,153 ± 0,013	0,118 ± 0,011
	X	0,059 ± 0,011	0,075 ± 0,012	0,068 ± 0,011	0,039 ± 0,011

Obs.: H – hexano, C – ciclohexano, T – tolueno, X – xilenos.

Fonte: Autor (2018).

Tabela B. 4 – Resultados dos experimentos da coluna 1 operando na condição de perfil de temperatura na câmara de vapor para a separação da nafta sintética com vazão de alimentação de $22 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

Condições de entrada	9	10	11	12
$Q_a(\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})$	$22,16 \pm 0,27$	$22,05 \pm 0,07$	$22,01 \pm 0,51$	$22,00 \pm 0,57$
$T_a (\text{°C})$	$85,16 \pm 0,11$	$85,15 \pm 0,03$	$89,97 \pm 0,04$	$90,18 \pm 0,10$
$T_1 (\text{°C})$	$89,61 \pm 0,41$	$94,20 \pm 0,35$	$94,65 \pm 0,64$	$90,51 \pm 0,20$
Respostas				
$T_{ev} (\text{°C})$	$105,9 \pm 1,32$	$108,4 \pm 1,37$	$109,3 \pm 1,43$	$106,7 \pm 0,98$
$T_b (\text{°C})$	$85,65 \pm 0,01$	$88,93 \pm 0,00$	$90,71 \pm 0,28$	$89,33 \pm 0,14$
$T_t (\text{°C})$	$70,78 \pm 0,38$	$74,13 \pm 0,08$	$85,71 \pm 0,60$	$85,53 \pm 0,09$
$T_{mi}(\text{°C})$	$22,78 \pm 0,19$	$23,51 \pm 0,54$	$24,60 \pm 0,50$	$25,75 \pm 1,19$
$T_{pu} (\text{°C})$	$41,70 \pm 1,45$	$42,03 \pm 0,88$	$42,32 \pm 0,76$	$38,07 \pm 0,55$
$T_{ac} (\text{°C})$	$23,04 \pm 1,68$	$23,41 \pm 0,57$	$24,27 \pm 1,12$	$24,57 \pm 0,62$
$T_2 (\text{°C})$	$90,21 \pm 0,11$	$95,85 \pm 0,15$	$95,75 \pm 0,53$	$90,35 \pm 0,70$
$T_3 (\text{°C})$	$88,18 \pm 0,00$	$93,82 \pm 0,03$	$93,79 \pm 0,32$	$88,40 \pm 0,94$
$T_4 (\text{°C})$	$85,65 \pm 0,19$	$90,48 \pm 0,06$	$91,43 \pm 0,13$	$86,63 \pm 0,89$
$T_5 (\text{°C})$	$84,25 \pm 0,28$	$88,63 \pm 0,15$	$90,17 \pm 0,12$	$85,63 \pm 0,89$
$T_6 (\text{°C})$	$82,86 \pm 0,37$	$87,06 \pm 0,03$	$88,89 \pm 0,08$	$84,28 \pm 1,07$
$T_7 (\text{°C})$	$81,26 \pm 0,44$	$85,28 \pm 0,05$	$87,36 \pm 0,03$	$82,94 \pm 0,94$
$T_8 (\text{°C})$	$80,23 \pm 0,52$	$83,97 \pm 0,12$	$86,36 \pm 0,04$	$82,00 \pm 0,92$
$T_9 (\text{°C})$	$78,85 \pm 0,57$	$82,52 \pm 0,04$	$85,00 \pm 0,17$	$80,74 \pm 0,93$
$T_{10} (\text{°C})$	$77,57 \pm 0,56$	$80,98 \pm 0,00$	$83,74 \pm 0,19$	$79,88 \pm 0,91$
$P(\text{bar})$	$1,21 \pm 0,01$	$1,34 \pm 0,02$	$1,36 \pm 0,00$	$1,28 \pm 0,00$
$Q_b(\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})$	$21,86 \pm 0,27$	$21,71 \pm 0,07$	$20,91 \pm 0,52$	$20,87 \pm 0,57$
$Q_t(\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})$	$0,29 \pm 0,04$	$0,34 \pm 0,02$	$1,10 \pm 0,21$	$1,13 \pm 0,09$
$Pot (W)$	151 ± 3	138 ± 8	137 ± 18	106 ± 2

Obs.: Q_a – vazão de alimentação, T_a – temperatura da alimentação, T_1 – temperatura da câmara de vapor na posição 1, T_{ev} – temperatura do evaporador, T_b – temperatura da base, T_t – temperatura do topo, T_{mi} – temperatura do tanque de mistura, T_{pu} – temperatura do tanque pulmão, T_{ac} – temperatura do tanque acumulador, T_i – temperatura da câmara de vapor, onde i varia de 2 a 10, P - pressão da câmara de vapor, Q_b - vazão da base, Q_t – vazão do topo e Pot – potência fornecida ao evaporador.

Fonte: Autor (2018).

Tabela B. 5 – Resultados da coluna 1 operando na condição de perfil de temperatura na câmara de vapor para a separação da nafta sintética com vazão de alimentação de $13 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

Condições de entrada	13	14	15	16
$Q_a(\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})$	$13,58 \pm 0,35$	$14,05 \pm 0,15$	$13,84 \pm 0,13$	$13,61 \pm 0,21$
$T_a (\text{°C})$	$90,04 \pm 0,03$	$89,98 \pm 0,05$	$85,22 \pm 0,04$	$85,22 \pm 0,02$
$T_1 (\text{°C})$	$90,41 \pm 0,30$	$94,83 \pm 0,44$	$94,60 \pm 0,75$	$90,29 \pm 0,16$
Respostas				
$T_{ev} (\text{°C})$	$106,8 \pm 1,45$	$109,3 \pm 1,20$	$108,7 \pm 1,55$	$106,2 \pm 1,27$
$T_b (\text{°C})$	$89,06 \pm 0,12$	$90,87 \pm 0,19$	$89,43 \pm 0,36$	$86,45 \pm 0,35$
$T_t (\text{°C})$	$83,43 \pm 1,06$	$84,67 \pm 1,10$	$73,77 \pm 0,30$	$70,71 \pm 1,26$
$T_{mi}(\text{°C})$	$24,42 \pm 0,05$	$24,30 \pm 0,26$	$23,55 \pm 0,12$	$22,87 \pm 0,02$
$T_{pu} (\text{°C})$	$36,18 \pm 0,32$	$36,16 \pm 0,73$	$34,97 \pm 1,66$	$33,79 \pm 2,93$
$T_{ac} (\text{°C})$	$24,26 \pm 0,50$	$24,04 \pm 0,76$	$23,38 \pm 0,90$	$22,85 \pm 0,54$
$T_2 (\text{°C})$	$90,20 \pm 0,04$	$95,72 \pm 0,11$	$96,30 \pm 0,83$	$90,98 \pm 0,12$
$T_3 (\text{°C})$	$88,36 \pm 0,10$	$93,79 \pm 0,27$	$94,28 \pm 0,64$	$88,71 \pm 0,05$
$T_4 (\text{°C})$	$86,80 \pm 0,02$	$91,33 \pm 0,32$	$91,01 \pm 0,57$	$85,88 \pm 0,26$
$T_5 (\text{°C})$	$85,89 \pm 0,12$	$90,19 \pm 0,52$	$89,25 \pm 0,37$	$84,49 \pm 0,19$
$T_6 (\text{°C})$	$84,74 \pm 0,05$	$88,84 \pm 0,54$	$87,70 \pm 0,18$	$82,98 \pm 0,30$
$T_7 (\text{°C})$	$83,52 \pm 0,08$	$87,35 \pm 0,52$	$85,73 \pm 0,02$	$81,34 \pm 0,35$
$T_8 (\text{°C})$	$82,62 \pm 0,14$	$86,34 \pm 0,54$	$84,37 \pm 0,02$	$80,24 \pm 0,48$
$T_9 (\text{°C})$	$81,52 \pm 0,13$	$85,06 \pm 0,55$	$82,81 \pm 0,16$	$78,67 \pm 0,65$
$T_{10} (\text{°C})$	$80,59 \pm 0,05$	$83,75 \pm 0,67$	$81,22 \pm 0,31$	$77,38 \pm 0,69$
$P(\text{bar})$	$1,12 \pm 0,00$	$1,37 \pm 0,01$	$1,36 \pm 0,00$	$1,27 \pm 0,00$
$Q_b(\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})$	$12,88 \pm 0,40$	$13,03 \pm 0,19$	$13,58 \pm 0,17$	$13,53 \pm 0,21$
$Q_t(\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})$	$0,69 \pm 0,06$	$1,01 \pm 0,05$	$0,25 \pm 0,08$	$0,08 \pm 0,00$
$Pot (W)$	108 ± 0	143 ± 25	152 ± 4	137 ± 12

Obs.: Q_a – vazão de alimentação, T_a – temperatura da alimentação, T_1 – temperatura da câmara de vapor na posição 1, T_{ev} – temperatura do evaporador, T_b – temperatura da base, T_t – temperatura do topo, T_{mi} – temperatura do tanque de mistura, T_{pu} – temperatura do tanque pulmão, T_{ac} – temperatura do tanque acumulador, T_i – temperatura da câmara de vapor, onde i varia de 2 a 10, P - pressão da câmara de vapor, Q_b - vazão da base, Q_t – vazão do topo e Pot – potência fornecida ao evaporador.

Fonte: Autor (2018).

Tabela B. 6 – Resultados dos experimentos da coluna 1 operando na condição de perfil de temperatura na câmara de vapor para a separação da nafta sintética contendo as médias e respectivos desvios padrão das frações mássicas dos componentes nas correntes de base e topo.

		Fração mássica			
		9	10	11	12
Base	H	0,211 ± 0,002	0,211 ± 0,003	0,210 ± 0,003	0,213 ± 0,002
	C	0,236 ± 0,005	0,236 ± 0,005	0,234 ± 0,006	0,235 ± 0,006
	T	0,269 ± 0,004	0,269 ± 0,003	0,270 ± 0,004	0,269 ± 0,003
	X	0,282 ± 0,001	0,281 ± 0,001	0,284 ± 0,001	0,282 ± 0,001
Topo	H	0,531 ± 0,012	0,500 ± 0,012	0,454 ± 0,012	0,462 ± 0,009
	C	0,346 ± 0,012	0,337 ± 0,012	0,325 ± 0,008	0,326 ± 0,009
	T	0,095 ± 0,007	0,122 ± 0,009	0,154 ± 0,002	0,150 ± 0,001
	X	0,026 ± 0,002	0,039 ± 0,006	0,065 ± 0,004	0,060 ± 0,002
		13	14	15	16
Base	H	0,215 ± 0,003	0,216 ± 0,005	0,222 ± 0,002	0,223 ± 0,003
	C	0,236 ± 0,006	0,236 ± 0,006	0,239 ± 0,007	0,239 ± 0,007
	T	0,267 ± 0,003	0,267 ± 0,003	0,265 ± 0,005	0,264 ± 0,004
	X	0,280 ± 0,000	0,280 ± 0,003	0,273 ± 0,002	0,272 ± 0,002
Topo	H	0,475 ± 0,012	0,469 ± 0,012	0,533 ± 0,009	0,586 ± 0,040
	C	0,329 ± 0,008	0,327 ± 0,008	0,332 ± 0,010	0,323 ± 0,026
	T	0,142 ± 0,001	0,146 ± 0,001	0,104 ± 0,001	0,070 ± 0,012
	X	0,051 ± 0,002	0,056 ± 0,003	0,030 ± 0,000	0,019 ± 0,001

Obs.: H – hexano, C – ciclohexano, T – tolueno, e X – xilenos.

Fonte: Autor (2018).

Tabela B. 7 – Valores estimados pelo software Hysys[®] das propriedades físicas das misturas binárias processadas na coluna de filme descendente.

Fonte	Fração mássica	T_a (°C)	Q_a (kg·h ⁻¹)	ρ (kg·m ⁻³)	σ (N·m ⁻¹)	μ (cP)
Parisotto (2013)	0,92 água 0,08 etanol	78	16,62	955	0,0611	0,3914
Peruzzo (2013)	0,93 teg 0,07 água	100	19,16	1054	0,0397	3,022
Pires (2016)	0,66 meg 0,34 água	100	11,77	1031	0,0478	0,995

Obs.: T_a é a temperatura de alimentação, Q_a é a vazão de alimentação, ρ é a densidade da mistura, σ é tensão superficial da mistura e μ é a viscosidade da mistura.

Fonte: Autor (2018).

Tabela B. 8 – Resultados da coluna 1, experimentos 17, 18 e 19 e coluna 2, experimento 20 para a separação da nafta sintética com vazão de alimentação de $13 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

Condições de entrada	17	18 ¹	19	20
$Q_a(\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})$	$13,40 \pm 0,52$	$12,91 \pm 0,56$	$13,63 \pm 0,38$	$13,24 \pm 0,34$
$T_a (\text{°C})$	$85,01 \pm 0,04$	$85,07 \pm 0,53$	$42,71 \pm 0,03$	$32,96 \pm 0,14$
$T_1 (\text{°C})$	$129,3 \pm 0,15$	$123,9 \pm 0,05$	$106,5 \pm 0,26$	$91,10 \pm 0,21$
Respostas				
$T_{ev} (\text{°C})$	$129,0 \pm 0,16$	$123,6 \pm 0,08$	$108,6 \pm 0,05$	$108,6 \pm 0,01$
$T_b (\text{°C})$	$98,7 \pm 0,30$	$100,6 \pm 0,06$	$89,37 \pm 0,21$	$89,37 \pm 0,09$
$T_t (\text{°C})$	$95,61 \pm 0,36$	$98,07 \pm 0,07$	$68,35 \pm 0,80$	$68,35 \pm 0,25$
$T_{mi}(\text{°C})$	$21,50 \pm 0,28$	$24,37 \pm 0,34$	$22,75 \pm 0,25$	$24,37 \pm 0,04$
$T_{pu} (\text{°C})$	$32,62 \pm 0,07$	$32,03 \pm 0,07$	$40,49 \pm 0,06$	$34,58 \pm 0,34$
$T_{ac} (\text{°C})$	$25,96 \pm 0,05$	$25,5 \pm 0,09$	$24,94 \pm 0,03$	$28,01 \pm 0,22$
$T_2 (\text{°C})$	$129,3 \pm 0,15$	$123,9 \pm 0,06$	$106,8 \pm 0,33$	$90 \pm 0,25$
$T_3 (\text{°C})$	$129,0 \pm 0,18$	$124,0 \pm 0,05$	$104,1 \pm 0,30$	$87,33 \pm 0,08$
$T_4 (\text{°C})$	$127,8 \pm 0,32$	$124,0 \pm 0,05$	$101,3 \pm 0,34$	$82,99 \pm 0,17$
$T_5 (\text{°C})$	$126,4 \pm 0,30$	$124,0 \pm 0,05$	$98,6 \pm 0,36$	$79,55 \pm 0,22$
$T_6 (\text{°C})$	$124,0 \pm 0,19$	$124,0 \pm 0,06$	$95,50 \pm 0,24$	$77,79 \pm 0,08$
$T_7 (\text{°C})$	$121,5 \pm 0,30$	$123,9 \pm 0,05$	$91,43 \pm 0,16$	$76,81 \pm 0,13$
$T_8 (\text{°C})$	$119,4 \pm 0,33$	$124,0 \pm 0,05$	$88,30 \pm 0,28$	$75,02 \pm 0,11$
$T_9 (\text{°C})$	$117,0 \pm 0,38$	$123,9 \pm 0,07$	$84,55 \pm 0,18$	$74,38 \pm 0,08$
$T_{10} (\text{°C})$	$115,7 \pm 0,26$	$124,0 \pm 0,07$	$81,96 \pm 0,16$	$73,64 \pm 0,09$
P(bar)	$2,839 \pm 0,01$	$2,368 \pm 0,00$	$1,439 \pm 0,00$	$0,768 \pm 0,00$
$Q_b(\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})$	$7,22 \pm 0,49$	$6,97 \pm 0,55$	$13,16 \pm 0,38$	$10,06 \pm 0,34$
$Q_t(\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})$	$6,18 \pm 0,19$	$5,93 \pm 0,13$	$0,47 \pm 0,08$	$3,18 \pm 0,06$
Pot (W)	$1242 \pm 2,04$	$1123 \pm 0,14$	624 ± 0	$681 \pm 0,12$

Obs.: ¹ indica condição isotérmico, Q_a – vazão de alimentação, T_a – temperatura da alimentação, T_1 – temperatura da câmara de vapor na posição 1, T_{ev} – temperatura do evaporador, T_b – temperatura da base, T_t – temperatura do topo, T_{mi} – temperatura do tanque de mistura, T_{pu} – temperatura do tanque pulmão, T_{ac} – temperatura do tanque acumulador, T_i – temperatura da câmara de vapor, onde i varia de 2 a 10, P – pressão da câmara de vapor, Q_b – vazão da base, Q_t – vazão do topo e Pot – potência fornecida ao evaporador.

Fonte: Autor (2018).

Tabela B.9 – Resultados da coluna 2 operando na condição perfil de temperatura para a separação da nafta sintética com vazão de alimentação de $12,5 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

Condições de entrada	21	22	23	24
$Q_a(\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})$	$12,32 \pm 0,52$	$12,46 \pm 0,40$	$12,46 \pm 0,19$	$12,55 \pm 0,17$
$T_a (\text{°C})$	$61,84 \pm 0,51$	$69,93 \pm 0,04$	$70,03 \pm 0,04$	$68,16 \pm 0,05$
$T_1 (\text{°C})$	$87,60 \pm 0,21$	$85,46 \pm 0,15$	$82,77 \pm 0,09$	$82,02 \pm 0,15$
Respostas				
$T_{ev} (\text{°C})$	$97,75 \pm 0,05$	$97,30 \pm 0,05$	$88,61 \pm 0,04$	$87,9 \pm 0,04$
$T_b (\text{°C})$	$72,06 \pm 0,12$	$73,43 \pm 0,13$	$73,41 \pm 0,04$	$72,08 \pm 0,05$
$T_t (\text{°C})$	$67,24 \pm 0,86$	$70,01 \pm 0,09$	$71,01 \pm 0,06$	$68,31 \pm 0,78$
$T_{mi}(\text{°C})$	$25,13 \pm 0,11$	$23,78 \pm 0,08$	$22,09 \pm 0,09$	$21,30 \pm 0,04$
$T_{pu} (\text{°C})$	$35,79 \pm 0,17$	$33,23 \pm 0,08$	$30,44 \pm 0,10$	$20,85 \pm 0,24$
$T_{ac} (\text{°C})$	$25,40 \pm 0,42$	$22,96 \pm 0,04$	$23,67 \pm 0,04$	$20,46 \pm 0,02$
$T_2 (\text{°C})$	$88,44 \pm 0,19$	$85,96 \pm 0,14$	$83,27 \pm 0,09$	$82,53 \pm 0,14$
$T_3 (\text{°C})$	$83,6 \pm 0,28$	$81,79 \pm 0,23$	$80,26 \pm 0,22$	$79,35 \pm 0,21$
$T_4 (\text{°C})$	$80,61 \pm 0,32$	$79,33 \pm 0,09$	$78,91 \pm 0,13$	$77,73 \pm 0,15$
$T_5 (\text{°C})$	$78,81 \pm 0,16$	$77,42 \pm 0,14$	$77,78 \pm 0,23$	$76,61 \pm 0,18$
$T_6 (\text{°C})$	$76,38 \pm 0,29$	$75,56 \pm 0,16$	$76,13 \pm 0,25$	$75,06 \pm 0,17$
$T_7 (\text{°C})$	$73,77 \pm 0,10$	$73,77 \pm 0,08$	$74,23 \pm 0,18$	$72,86 \pm 0,11$
$T_8 (\text{°C})$	$71,84 \pm 0,09$	$72,52 \pm 0,10$	$73,37 \pm 0,07$	$72,12 \pm 0,14$
$T_9 (\text{°C})$	$69,51 \pm 0,09$	$70,69 \pm 0,08$	$72,35 \pm 0,13$	$71,16 \pm 0,06$
$T_{10} (\text{°C})$	$67,53 \pm 0,06$	$69,25 \pm 0,04$	$71,05 \pm 0,05$	$69,42 \pm 0,14$
$P(\text{bar})$	$0,973 \pm 0,00$	$0,955 \pm 0,00$	$0,685 \pm 1,16$	$0,663 \pm 0,00$
$Q_b(\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})$	$11,36 \pm 0,52$	$9,463 \pm 0,4$	$8,874 \pm 0,19$	$11,17 \pm 0,17$
$Q_t(\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})$	$0,963 \pm 0,09$	$3,037 \pm 0,07$	$3,585 \pm 0,01$	$1,386 \pm 0,02$
$Pot (W)$	$298,5 \pm 0,04$	$234,4 \pm 0,04$	$235,2 \pm 9,72$	$235,2 \pm 0$

Obs.: Q_a – vazão de alimentação, T_a – temperatura da alimentação, T_1 – temperatura da câmara de vapor na posição 1, T_{ev} – temperatura do evaporador, T_b – temperatura da base, T_t – temperatura do topo, T_{mi} – temperatura do tanque de mistura, T_{pu} – temperatura do tanque pulmão, T_{ac} – temperatura do tanque acumulador, T_i – temperatura da câmara de vapor, onde i varia de 2 a 10, P - pressão da câmara de vapor, Q_b - vazão da base, Q_t – vazão do topo e Pot – potência fornecida ao evaporador.

Fonte: Autor (2018).

Tabela B. 10– Resultados dos experimentos da coluna 1 (experimentos 17 a 19) e coluna 2 (experimentos 20 a 24) para a separação da nafta sintética contendo as médias e respectivos desvios padrão das frações mássicas dos componentes nas correntes de base e topo.

		Fração mássica			
		17	18 ¹	19	20
Base	H	0,128 ± 0,026	0,148 ± 0,024	0,229 ± 0,025	0,391 ± 0,024
	C	0,204 ± 0,004	0,22 ± 0,005	0,238 ± 0,002	0,309 ± 0,003
	T	0,353 ± 0,015	0,34 ± 0,013	0,257 ± 0,016	0,219 ± 0,014
	X	0,312 ± 0,016	0,292 ± 0,013	0,276 ± 0,017	0,078 ± 0,015
Topo	H	0,23 ± 0,027	0,214 ± 0,042	0,518 ± 0,024	0,62 ± 0,025
	C	0,365 ± 0,003	0,353 ± 0,002	0,319 ± 0,005	0,273 ± 0,005
	T	0,283 ± 0,011	0,297 ± 0,013	0,12 ± 0,012	0,089 ± 0,011
	X	0,119 ± 0,011	0,134 ± 0,012	0,042 ± 0,012	0,016 ± 0,011
		21	22	23	24
Base	H	0,566 ± 0,024	0,553 ± 0,023	0,536 ± 0,023	0,557 ± 0,025
	C	0,305 ± 0,004	0,310 ± 0,006	0,318 ± 0,005	0,310 ± 0,003
	T	0,096 ± 0,013	0,102 ± 0,012	0,108 ± 0,013	0,100 ± 0,014
	X	0,031 ± 0,014	0,033 ± 0,013	0,036 ± 0,015	0,032 ± 0,015
Topo	H	0,722 ± 0,026	0,687 ± 0,025	0,683 ± 0,040	0,717 ± 0,038
	C	0,230 ± 0,005	0,252 ± 0,005	0,256 ± 0,003	0,233 ± 0,002
	T	0,037 ± 0,012	0,048 ± 0,010	0,048 ± 0,018	0,038 ± 0,019
	X	0,009 ± 0,014	0,011 ± 0,011	0,011 ± 0,018	0,009 ± 0,014

Obs.: ¹ – indica modo isotérmico, H – hexano, C – ciclohexano, T – tolueno, X – xilenos.

Fonte: Autor (2018).

Tabela B. 11 – Resultados dos experimentos da coluna 3 operando na condição de perfil de temperatura na câmara de vapor para a separação da nafta sintética com vazão de alimentação de $12 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

Condições de entrada	25	26	27	28
$Q_a(\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})$	$12,03 \pm 0,21$	$12,01 \pm 0,25$	$11,81 \pm 0,17$	$12,10 \pm 0,24$
T_a (°C)	$68,65 \pm 0,04$	$66,53 \pm 0,12$	$72,79 \pm 0,06$	$68,18 \pm 0,06$
T_1 (°C)	$61,75 \pm 0,03$	$76,84 \pm 0,18$	$80,69 \pm 0,07$	$72,18 \pm 0,05$
Respostas				
T_{ev} (°C)	$88,2 \pm 2,98$	$95,83 \pm 0,15$	$98,73 \pm 0,05$	$97,06 \pm 0,06$
T_b (°C)	$67,35 \pm 0,04$	$67,87 \pm 0,15$	$74,11 \pm 0,08$	$68,36 \pm 0,07$
T_t (°C)	$66,8 \pm 0,04$	$60,68 \pm 0,17$	$70,68 \pm 0,06$	$66,97 \pm 0,10$
T_{mi} (°C)	$23,67 \pm 0,09$	$27,59 \pm 0,31$	$22,54 \pm 0,08$	$18,58 \pm 0,14$
T_{pu} (°C)	$31,41 \pm 0,05$	$37,49 \pm 0,23$	$38,88 \pm 0,09$	$30,01 \pm 0,17$
T_{ac} (°C)	$28,66 \pm 0,03$	$26,53 \pm 0,14$	$25,79 \pm 0,10$	$29,18 \pm 0,06$
T_2 (°C)	$61,11 \pm 0,06$	$77,38 \pm 0,17$	$81,05 \pm 0,08$	$73,98 \pm 0,08$
T_3 (°C)	$60,64 \pm 0,07$	$75,01 \pm 0,22$	$78,60 \pm 0,20$	$74,28 \pm 0,11$
T_4 (°C)	$59,47 \pm 0,05$	$71,71 \pm 0,16$	$75,65 \pm 0,14$	$71,62 \pm 0,23$
T_5 (°C)	$57,94 \pm 0,04$	$69,46 \pm 0,15$	$74,25 \pm 0,16$	$69,12 \pm 0,13$
T_6 (°C)	$56,23 \pm 0,05$	$67,61 \pm 0,17$	$72,70 \pm 0,06$	$67,04 \pm 0,12$
T_7 (°C)	$55,52 \pm 0,04$	$65,62 \pm 0,24$	$71,13 \pm 0,10$	$65,17 \pm 0,08$
T_8 (°C)	$55,29 \pm 0,04$	$64,22 \pm 0,20$	$69,61 \pm 0,11$	$63,52 \pm 0,07$
T_9 (°C)	$55,23 \pm 0,04$	$62,56 \pm 0,17$	$68,06 \pm 0,06$	$61,86 \pm 0,08$
T_{10} (°C)	$55,46 \pm 0,03$	$61,24 \pm 0,17$	$67,17 \pm 0,06$	$60,71 \pm 0,06$
P(bar)	$0,672 \pm 0,00$	$0,890 \pm 0,00$	$1,018 \pm 0,00$	$0,958 \pm 1,16$
$Q_b(\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})$	$10,35 \pm 0,21$	$11,60 \pm 0,24$	$4,220 \pm 0,17$	$10,24 \pm 0,21$
$Q_t(\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})$	$1,671 \pm 0,06$	$0,406 \pm 0,08$	$7,595 \pm 0,04$	$1,861 \pm 0,12$
Pot (W)	$77,67 \pm 0,04$	$105,6 \pm 4,65$	$86,4 \pm 0$	120 ± 0

Obs.: Q_a – vazão de alimentação, T_a – temperatura da alimentação, T_1 – temperatura da câmara de vapor na posição 1, T_{ev} – temperatura do evaporador, T_b – temperatura da base, T_t – temperatura do topo, T_{mi} – temperatura do tanque de mistura, T_{pu} – temperatura do tanque pulmão, T_{ac} – temperatura do tanque acumulador, T_i – temperatura da câmara de vapor, onde i varia de 2 a 10, P - pressão da câmara de vapor, Q_b - vazão da base, Q_t – vazão do topo e Pot – potência fornecida ao evaporador.

Fonte: Autor (2018).

Tabela B. 12 – Resultados da coluna 3 operando na condição de perfil de temperatura na câmara de vapor para a separação da nafta sintética com vazão de alimentação de $12 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

Condições de entrada	29	30
$Q_a(\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})$	$12,08 \pm 0,33$	$12,37 \pm 0,21$
$T_a (\text{°C})$	$36,88 \pm 0,02$	$60,14 \pm 0,20$
$T_1 (\text{°C})$	$85,92 \pm 0,12$	$75,81 \pm 0,12$
Respostas		
$T_{ev} (\text{°C})$	$96,16 \pm 0,05$	$89,59 \pm 0,04$
$T_b (\text{°C})$	$68,64 \pm 0,19$	$67,89 \pm 0,14$
$T_t (\text{°C})$	$57,83 \pm 0,54$	$56,83 \pm 0,12$
$T_{mi}(\text{°C})$	$22,22 \pm 0,13$	$24,45 \pm 0,13$
$T_{pu} (\text{°C})$	$33,58 \pm 0,05$	$30,53 \pm 0,09$
$T_{ac} (\text{°C})$	$29,31 \pm 0,03$	$25,13 \pm 0,33$
$T_2 (\text{°C})$	$87,11 \pm 0,11$	$75,38 \pm 0,15$
$T_3 (\text{°C})$	$81,73 \pm 0,35$	$71,98 \pm 0,12$
$T_4 (\text{°C})$	$78,49 \pm 0,19$	$69,39 \pm 0,12$
$T_5 (\text{°C})$	$75,96 \pm 0,13$	$67,77 \pm 0,24$
$T_6 (\text{°C})$	$72,76 \pm 0,15$	$66,02 \pm 0,18$
$T_7 (\text{°C})$	$69,05 \pm 0,15$	$63,96 \pm 0,10$
$T_8 (\text{°C})$	$66,47 \pm 0,19$	$62,40 \pm 0,09$
$T_9 (\text{°C})$	$63,59 \pm 0,17$	$60,65 \pm 0,08$
$T_{10} (\text{°C})$	$60,10 \pm 0,07$	$59,23 \pm 0,08$
$P(\text{bar})$	$0,917 \pm 0,00$	$0,716 \pm 0,00$
$Q_b(\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})$	$11,64 \pm 0,3$	$11,97 \pm 0,2$
$Q_t(\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})$	$0,437 \pm 0,14$	$0,4 \pm 0,09$
$Pot (W)$	$369,6 \pm 1,86$	$154,4 \pm 4,65$

Obs.: Q_a – vazão de alimentação, T_a – temperatura da alimentação, T_1 – temperatura da câmara de vapor na posição 1, T_{ev} – temperatura do evaporador, T_b – temperatura da base, T_t – temperatura do topo, T_{mi} – temperatura do tanque de mistura, T_{pu} – temperatura do tanque pulmão, T_{ac} – temperatura do tanque acumulador, T_i – temperatura da câmara de vapor, onde i varia de 2 a 10, P - pressão da câmara de vapor, Q_b - vazão da base, Q_t – vazão do topo e Pot – potência fornecida ao evaporador.

Fonte: Autor (2018).

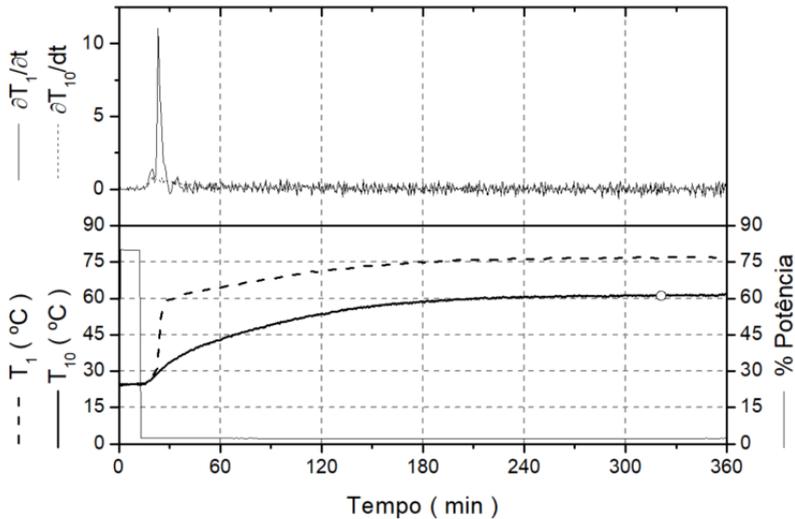
Tabela B. 13– Resultados dos experimentos da coluna 3 operando na condição de perfil de temperatura na câmara de vapor para a separação da nafta sintética contendo as médias e respectivos desvios padrão das frações mássicas dos componentes nas correntes de base e topo.

		Fração mássica			
		25	26	27	28
Base	H	0,693 ± 0,026	0,712 ± 0,025	0,707 ± 0,015	0,693 ± 0,013
	C	0,242 ± 0,005	0,230 ± 0,005	0,234 ± 0,015	0,243 ± 0,014
	T	0,046 ± 0,012	0,042 ± 0,010	0,042 ± 0,012	0,045 ± 0,005
	X	0,017 ± 0,014	0,015 ± 0,011	0,015 ± 0,014	0,016 ± 0,013
Topo	H	0,794 ± 0,026	0,825 ± 0,024	0,763 ± 0,025	0,793 ± 0,023
	C	0,174 ± 0,004	0,149 ± 0,005	0,201 ± 0,002	0,176 ± 0,002
	T	0,021 ± 0,015	0,017 ± 0,013	0,026 ± 0,016	0,021 ± 0,013
	X	0,008 ± 0,016	0,007 ± 0,013	0,008 ± 0,017	0,008 ± 0,012
		29	30	-	-
Base	H	0,680 ± 0,016	0,696 ± 0,014		
	C	0,252 ± 0,013	0,239 ± 0,015		
	T	0,048 ± 0,002	0,045 ± 0,003		
	X	0,017 ± 0,016	0,018 ± 0,014		
Topo	H	0,811 ± 0,023	0,813 ± 0,025		
	C	0,161 ± 0,005	0,161 ± 0,003		
	T	0,018 ± 0,013	0,016 ± 0,014		
	X	0,007 ± 0,015	0,008 ± 0,015		

Obs.: H – hexano, C – ciclohexano, T – tolueno, e X – xilenos.

Fonte: Autor (2018).

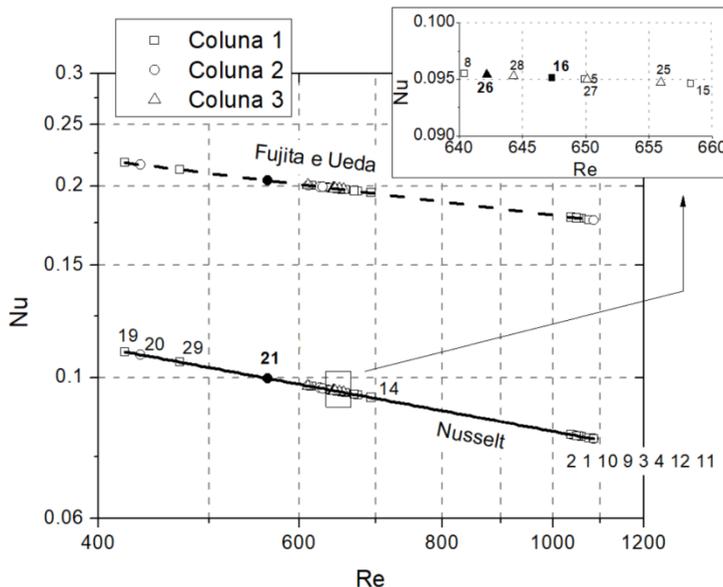
Figura B.3 – Valores de temperaturas dos termopares 1 e 10 ao longo do tempo e respectivas derivadas, e potência fornecida ao evaporador para o experimento 26 da coluna 3 em modo perfil de temperatura na câmara de vapor.



Obs.: O círculo representa o momento de coleta de amostra de topo e base.
 Fonte: Autor (2018).

APÊNDICE C – Estimativas de parâmetros dos experimentos de nafta sintética

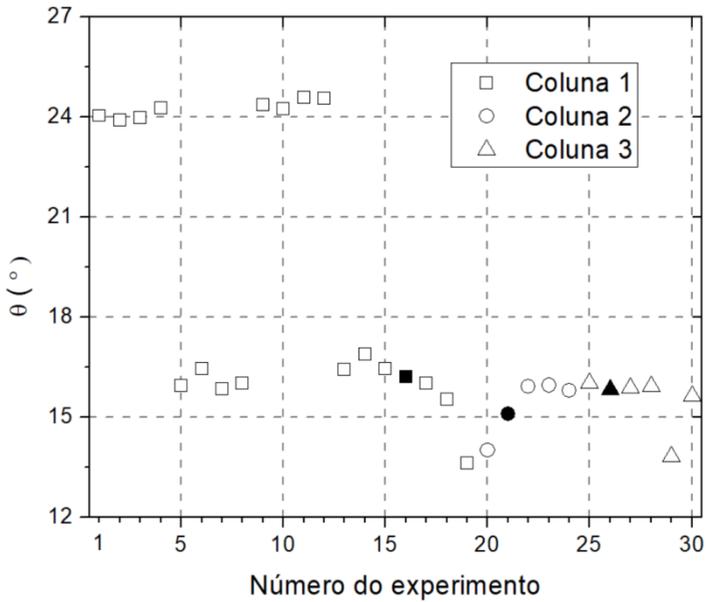
Figura C.1 – Valores de Reynolds e Nusselt dos experimentos de separação de nafta sintética em coluna de filme descendente.



Obs.: Os marcadores em negrito referem-se aos melhores experimentos de cada coluna da série.

Fonte: Autor (2018).

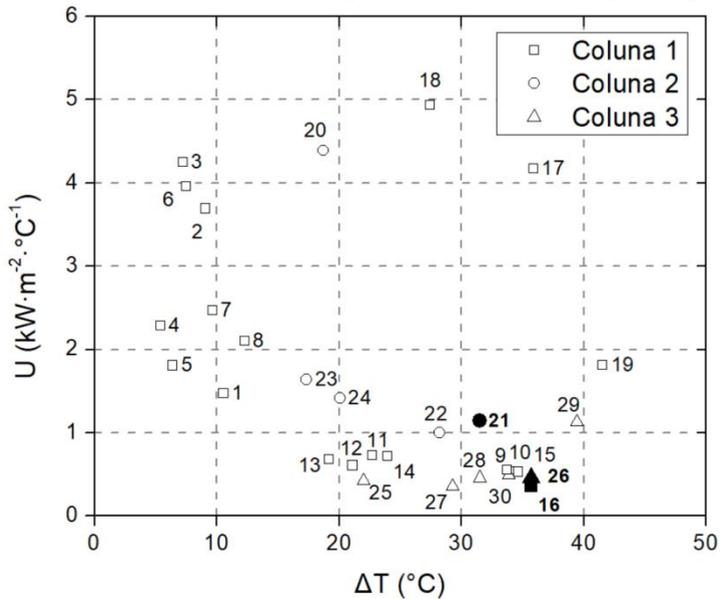
Figura C.2– Valores do ângulo de contato do filme no duto de destilação.



Obs.: Os marcadores em negrito referem-se aos melhores experimentos de cada coluna da série.

Fonte: Autor (2018).

Figura C.3 – Valores do coeficiente global de transmissão de calor em função da diferença entre a média das temperaturas da câmara de vapor e topo.



Obs.: Os marcadores em negrito referem-se aos melhores experimentos de cada coluna da série.

Fonte: Autor (2018).

ANEXO

ANEXO A – Determinação do erro experimental

Para a determinação do erro experimental foi utilizado o método de Kline e McClintock (1953). Logo, se uma variável y é função de n variáveis independentes, $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ temos:

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$$

E se há uma pequena mudança nos valores das variáveis independentes, a expansão em Série de Taylor para esta aproximação torna-se:

$$\Delta y \approx \frac{\partial f}{\partial x_1} \cdot \Delta x_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} \cdot \Delta x_2 + \frac{\partial f}{\partial x_3} \cdot \Delta x_3 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n} \cdot \Delta x_n$$

As derivadas parciais correspondem à sensibilidade das mudanças particulares de x sobre a variável y .

Se os valores de Δx são considerados como incertezas u_{xi} de cada valor medido x_i , então o valor correspondente à incerteza da variável y é dado por U_y , conforme a equação:

$$U_y \approx \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \cdot u_{x1}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \cdot u_{x2}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_3} \cdot u_{x3}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n} \cdot u_{xn}\right)^2}$$

Esta relação é denominada como fórmula do somatório das raízes quadradas ou método de Kline e McClintock.

Por exemplo, para o fator de separação, dado pela equação

$$\text{Fator de separação} = \frac{x_{hex,t}/x_{xil,t}}{x_{hex,b}/x_{xil,b}}$$

A incerteza torna-se:

$$U_{\text{fator de separação}} \approx \sqrt{\left(\frac{x_{xil,b}}{x_{xil,t} \cdot x_{hex,b}} \cdot u_{x_{hex,t}}\right)^2 + \left(\frac{x_{hex,t}}{x_{xil,t} \cdot x_{hex,b}} \cdot u_{x_{xil,b}}\right)^2 + \dots}$$

$$\sqrt{\dots + \left(\frac{-x_{hex,t} \cdot x_{xil,b}}{(x_{xil,t})^2 \cdot x_{hex,b}} \cdot u_{xil,t} \right)^2 + \left(\frac{-x_{hex,t} \cdot x_{xil,b}}{x_{xil,t} \cdot (x_{hex,b})^2} \cdot u_{xhex,b} \right)^2}$$

ANEXO B

EXEMPLO DE ESTIMATIVA DE EXERGIA DO EXPERIMENTO 1

As variáveis de entrada corresponderam as composições das correntes de alimentação, topo e base, portanto, temperatura, vazão mássica e fração mássica dos componentes. Além disso, para realizar o balanço de energia e exergia foram necessários os valores da potência do evaporador e da pressão da câmara de vapor. Para o experimento 1, estes valores de entrada são encontrados nas Tabelas A1 e A3 do Apêndice.

O primeiro passo foi realizar a os balanços de massa global e por componente, por meio da equação 3.8. E na sequência os balanços de energia (equação 3.9), de entropia (equação 3.10) e de exergia (equação 3.11). Em todos os balanços, o volume de controle utilizado correspondeu ao duto de destilação. Não há trabalho, e portanto W é nulo. O valor de Q refere-se à potência fornecida ao evaporador, neste caso assume-se que as perdas de energia para o ambiente são desprezíveis, por conta do isolamento térmico. Os valores das variáveis dependentes, entalpia, entropia e exergia física, para as equações 3.9, 3.10 e 3.11 foram obtidos via simulação no software Hysys[®].

Os valores de exergia molar padrão $\epsilon_{q,i}$ estão disponíveis em Bejan (2016). Os valores em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, para o hexano, ciclohexano, tolueno e m-xileno são 4106, 3901, 3939 e 4591 respectivamente. Estes valores foram utilizados para determinar a exergia química das correntes, conforme a equação 3.12, na qual se utiliza a fração molar. Utilizou-se as seguintes massas molares para o hexano, ciclohexano, tolueno e m-xileno, iguais a 86,17, 84,16, 92,14 e 106,16, respectivamente.

Os resultados da simulação para a condição de regime permanente das correntes de alimentação, topo e base do experimento 1 são apresentados na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1 – Resultados da simulação para a condição de regime permanente das correntes de alimentação, topo e base do experimento 1.

Corrente	Alimentação	Topo	Base
Entalpia ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	-891,92	-1411,12	-847,28
Entropia ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$)	-0,2273	0,59594	-0,2587
Exergia física ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	10,4130	43,2046	11,7729
Exergia química* ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	46,0282	66,1638	45,3385

Obs.: * não é calculado pelo software Hysys[®].

Fonte: Autor (2018).

Ao aplicar as equações apresentadas na seção 3.4 foi possível determinar os balanços de energia e exergia, e as eficiências energéticas e exergéticas, conforme apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados referentes aos balanços de energia e exergia do experimento 1.

Balanço de energia		Balanço de exergia	
$\sum_{en} \dot{m} \cdot H \text{ (kJ} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	-5,396	$\sum_{en} \dot{\epsilon} \text{ (kJ} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	0,341
$\sum_{sai} \dot{m} \cdot H \text{ (kJ} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	-5,216	$\sum_{sai} \dot{\epsilon} \text{ (kJ} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	0,354
$Q_{v.c.} \text{ (kJ} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	0,129	$\sum_{en} \left(1 - \frac{T_0}{T_{v.c.}}\right) Q_{v.c.} \text{ (kJ} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	0,023
η	0,96	$I_{v.c.} \text{ (kJ} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	0,010
		ψ	0,97

Fonte: Autor (2018).

Para os demais experimentos com nafta sintética, o procedimento foi igual ao demonstrado neste Anexo.