

OPERAÇÕES UNITÁRIAS EXPERIMENTAL II

Prof. Gerônimo

EMENTA:

- **Destilação Diferencial** - Descrição do processo e aplicações - Equacionamento do processo - Práticas em laboratório.
- **Filtração** - Princípios de filtração - Filtração contínua - Filtração descontínua a pressão constante - Filtração descontínua a vazão constante - Cálculos em filtração - Equipamentos - Práticas em laboratório

AVALIAÇÃO:

P = Prova teórica

R = Relatório experimental (Destilação e Filtração)

$$M = \frac{(P + MR)}{2}$$

BIBLIOGRAFIA:

- 1-Operações Unitárias Foust et. al Ed. Guanabara Dois.
- 2-Operações Básicas de Engenharia Química Mc Cabe/Smith Editorial Reverté S/A.
- 3-Ingenieria Química Brown, George G. Editorial Marín S/A.
- 4-Manual de Engenharia Química Perry/Chilton Ed. Guanabara Dois.

- Nas primeiras três semanas aulas teóricas depois, formação de grupos e aulas experimentais.

DESTILAÇÃO

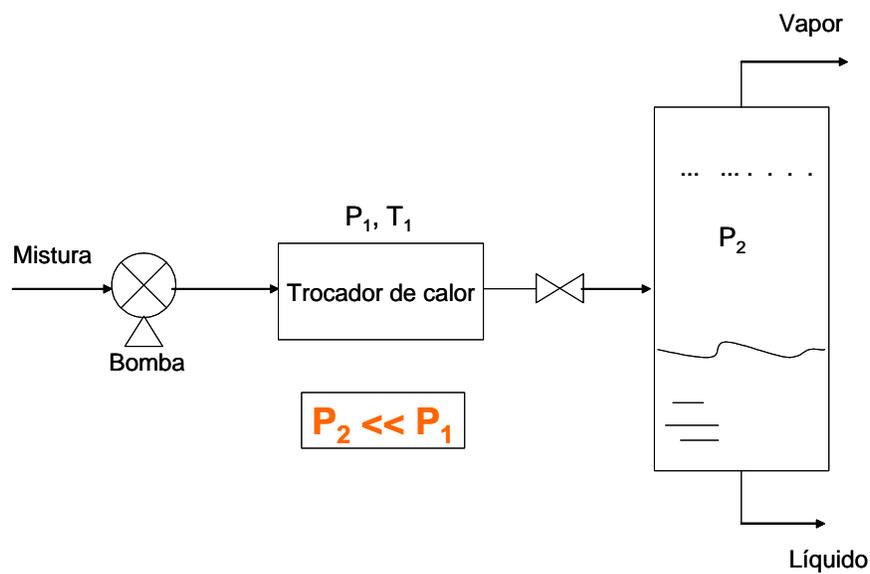
Operação baseada na separação de misturas homogêneas por volatilização parcial da mesma. A separação ocorre devido às diferenças de volatilidade.

O vapor gerado, em equilíbrio com o líquido, é mais “rico” (concentrado) no componente mais volátil em relação à mistura inicial.

Principais Modalidades:

- Destilação diferencial (batelada);
- Destilação flash;
- Destilação com retificação (Contínuo – multiestágio)
- Extração por solvente.

Ex.: Destilação Flash.



Conceitos necessários:

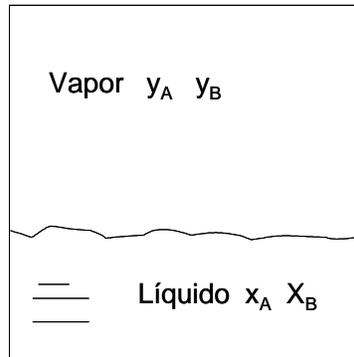
- Leis das pressões parciais de Dalton.

$$P_t = P_A + P_B$$

P_t Pressão total

P_A Pressão parcial de A

P_B Pressão Parcial de B



Na interface (L + V), temos:

$$P_A = P_A^0 \cdot x_A \quad P_B = P_B^0 \cdot x_B \quad (\text{Lei de Raul})$$

Sendo: P_A^0 e P_B^0 Pressões de (A) e (B) Puros

x_A e x_B Frações molares na fase líquida

- y_A e y_B ?? Frações molares de (A) e (B) na fase vapor

$$y_A = \frac{P_A}{P} \quad \text{e} \quad y_B = \frac{P_B}{P} \quad \text{mas:} \quad y_A = \frac{P_A^0 \cdot x_A}{P} \quad \text{e} \quad y_B = \frac{P_B^0 \cdot x_B}{P}$$

VOLATILIDADE RELATIVA (α)

É a relação do mais volátil pelo menos volátil

$$\alpha_{A,B} = \frac{P_A^0}{P_B^0} \quad \text{A = etanol (HC)} \quad \text{e} \quad \text{B = água (H}_2\text{O)}$$

lbf/in². $A = P_{HC}^0 = 0,2 \text{ atm}$ ou $3,0 \text{ lbf/in}^2$ e $B = P_{H_2O}^0 = 0,034 \text{ atm}$ ou $0,5$

$$\alpha_{A,B} = 6,0$$

Podemos calcular a volatilidade relativa utilizando as frações molares da fase vapor ou líquida.

$$\alpha = \left[\frac{y_a}{1 - y_a} \right] \cdot \left[\frac{1 - x_a}{x_a} \right]$$
$$\alpha_{a,b} = \frac{P_a}{P_b} = \left[\frac{y_a x_b}{x_a y_b} \right] = \left[\frac{y_a}{x_a} \right] \cdot \left[\frac{1 - x_a}{1 - y_a} \right]$$

- EQUAÇÃO DE ANTOINE

Equação empírica que relaciona a pressão de vapor de uma substância pura em função da temperatura.

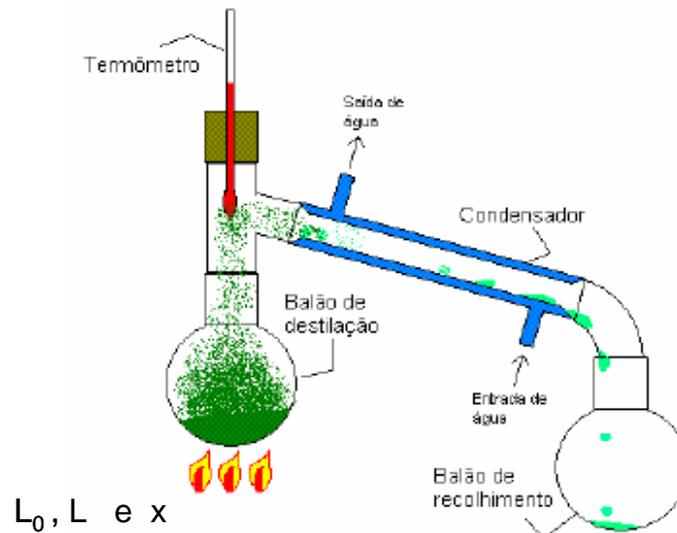
$$\text{Log}P_i^0 (\text{mmHg}) = A - \frac{B}{C + T(^{\circ}\text{C})}$$

Sendo as constantes A, B e C valores tabelados: Ver apêndice D2e pg 646 do livro Princípios de Op. Unitárias – Foust.

OBS: Destilação Flash ou diferencial não são aplicadas para baixas diferenças de volatilidade. Neste caso, pode ser aplicada a retificação ou ainda extração por solvente.

- Os métodos de separação diferem um do outro pelo modo de conduzir a operação e pelo tipo de equipamento utilizado, porém todos estão baseados por um mesmo princípio: o vapor produzido por uma dada mistura está geralmente mais concentrado do que o líquido.

DESTILAÇÃO DIFERENCIAL



L Número de moles da mistura no tempo “t” qualquer.

X.....Fração molar do componente mais volátil no tempo “t” qualquer.

Balanco de Massa no Processo

Entra - Sai = Acumula

$$0 - ydv = d(Lx)$$

Pelo balanço de massa temos: $dL = -dv$

Para o mais volátil temos:

$$y dL = L dx + x dL$$

$$(y - x) dL = L dx$$

Separando as variáveis, temos:

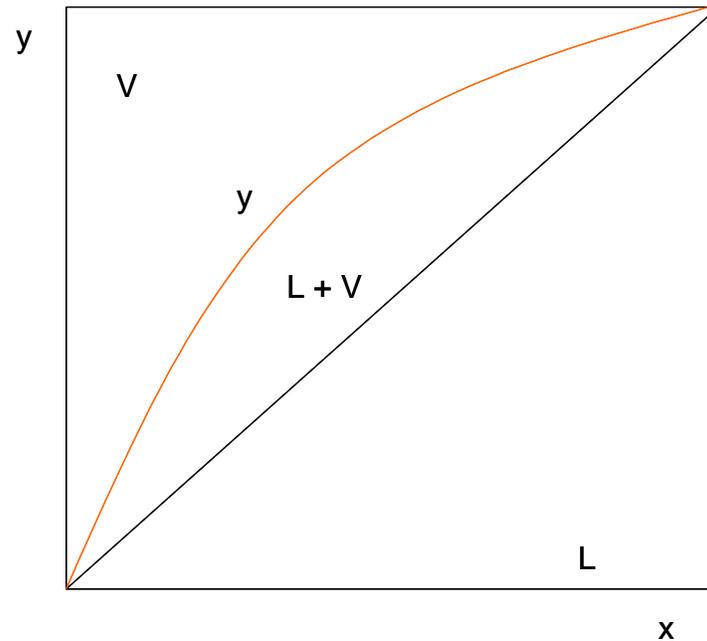
$$\int_{L_0}^L \frac{dL}{L} = \int_{x_0}^x \frac{dx}{(y - x)} \quad \text{equação de Rayleigh}$$

Como:

$$\frac{y_A}{y_B} = \alpha_{A,B} \frac{x_A}{x_B} \quad \text{Relação de equilíbrio em sistema binários}$$

Isolando o y, temos:

$$\frac{y}{1-y} = \alpha \frac{x}{1-x} \quad \rightarrow \quad y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x}$$



Portanto, temos:

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx}{\left(\left[\frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \right] - x \right)} \quad \rightarrow \quad \int_{L_0}^L \frac{dL}{L} = \int_{x_0}^x \frac{dx}{\left(\left[\frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \right] - x \right)}$$

$$\frac{L}{L_0} = \left[\frac{x}{x_0} \left(\frac{1 - x_0}{1 - x} \right)^\alpha \right]^{\frac{1}{\alpha - 1}} \quad \text{Para mistura binária com relação ao mais volátil}$$

L_0 Moles totais de líquido da carga inicial no instante t_0 .

x_0 Fração molar na fase líquida do componente mais volátil no instante t_0 .

L Moles totais do líquido da carga em um instante "t" qualquer.

x Fração molar na fase líquida do componente mais volátil no instante “ t ” qualquer.

$$F = D + B \quad (\text{Balanço geral})$$

$$Fx_F = Dx_D + Bx_B \quad (\text{Balanço com relação ao mais volátil})$$

$F = L$... Carga inicial

D Carga do Destilado

B Resíduo do balão

y Fração molar na fase gasosa do componente mais volátil no instante “ t ” qualquer.

D Moles de líquido do destilado coletado desde o instante inicial t_0 até “ t ” qualquer.

x_D Fração molar do componente mais volátil no destilado D final.

Exercícios.

1) Uma mistura benzeno tolueno com 40 % em moles de benzeno é submetida à uma destilação diferencial até que 65 % dos moles iniciais sejam destilados. Pede-se: Dados $\alpha_{B,T} = 2,4$.

a) A concentração do benzeno no balão

b) A concentração do benzeno no destilado.

MISTURAS AZEOTRÓPICAS

A palavra azeótropo, de origem grega, pode ser traduzida como “aquele que não sofre mudança ao ferver” (Widagdo e Seader, 1996). Em misturas binárias, que exibem comportamento azeotrópico, existe um ponto em que a composição da fase líquida é igual à composição da fase vapor, conforme pode ser visualizado na Figura abaixo. Assim, destilando-se uma mistura azeotrópica, é impossível obter produtos com pureza acima da composição azeotrópica.

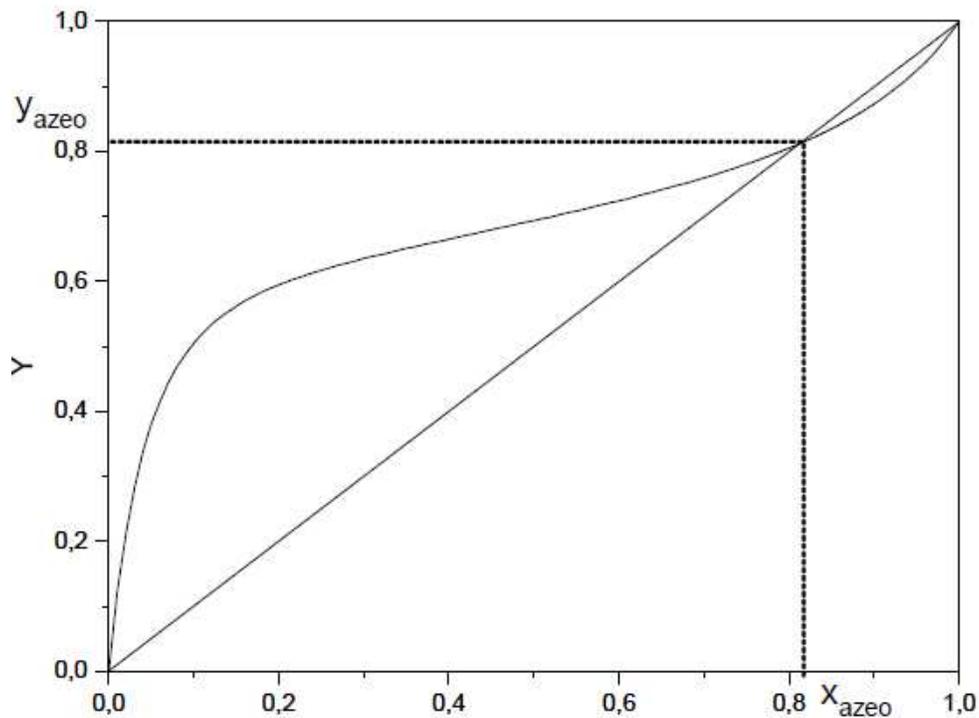
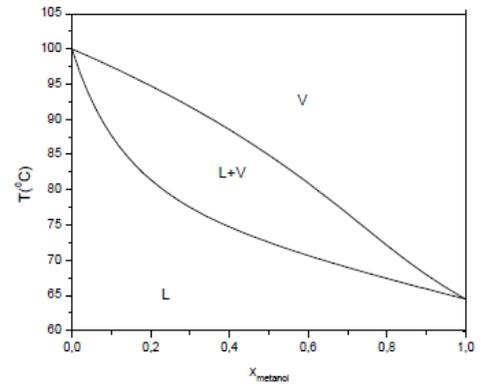
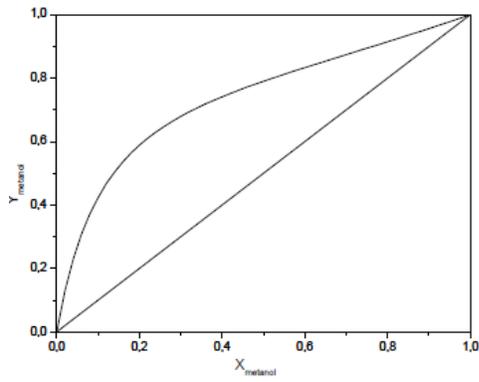
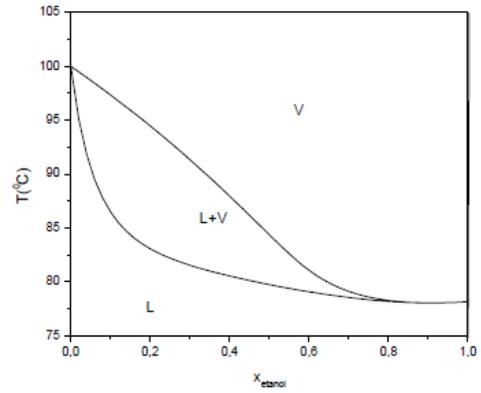
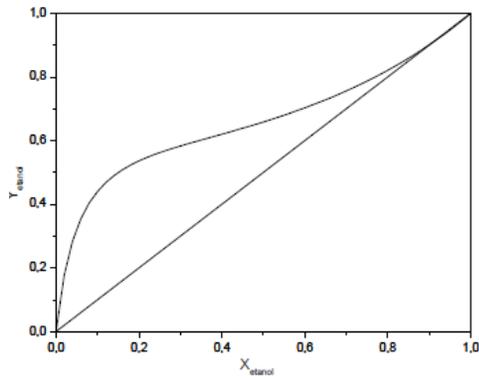


Diagrama X – Y de uma mistura azeotrópica

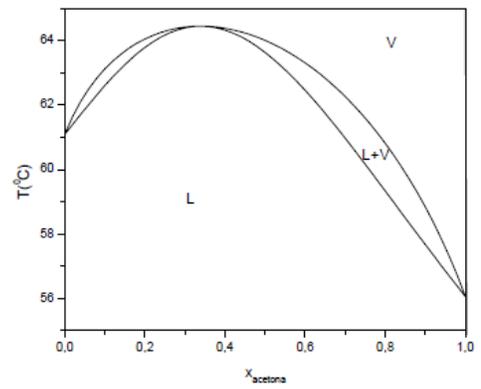
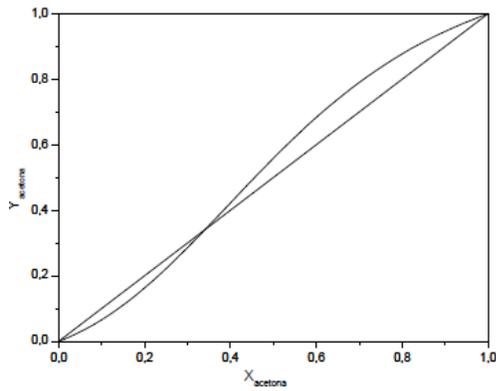
O comportamento azeotrópico de uma mistura ocorre devido às interações não ideais, isto é, desvios da Lei de Raoult, entre moléculas de duas ou mais espécies.



(a)



(b)

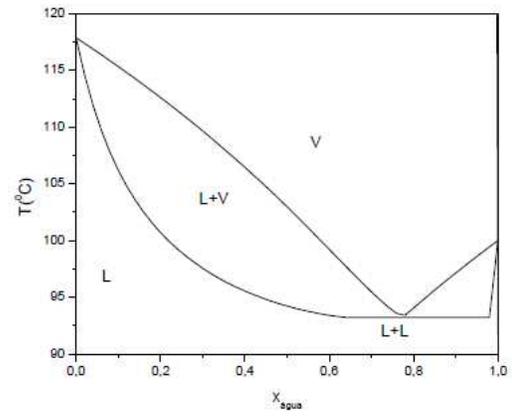
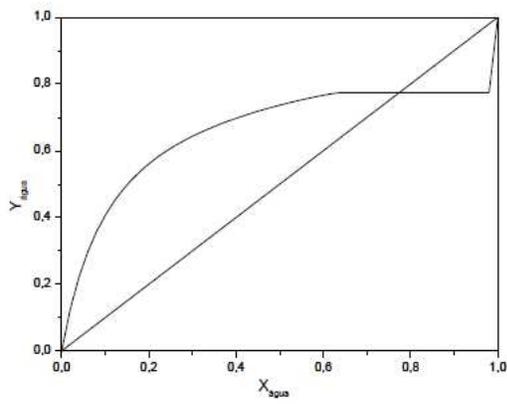


(c)

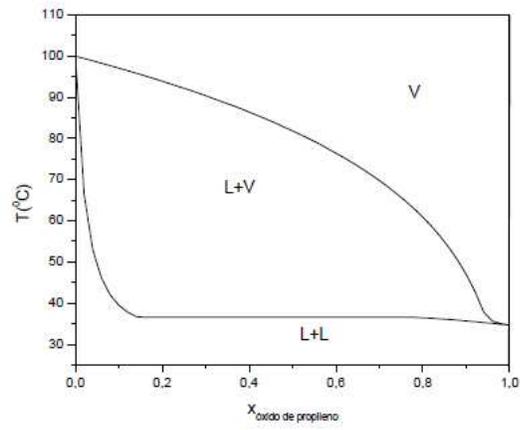
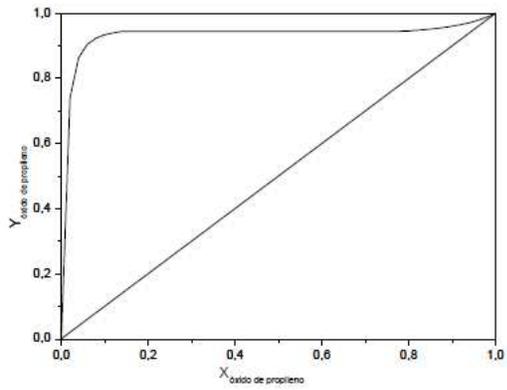
(a) Sistema não azeotrópico (Exemplo: Metanol- Água)

(b) Azeótropo de mínimo (Exemplo: Etanol- Água)

(c) Azeótropo de máximo (Exemplo: Acetona- Clorofórmio)



(d)



(e)

(d) Azeótropo heterogêneo (Exemplo: n-Butanol- Água)

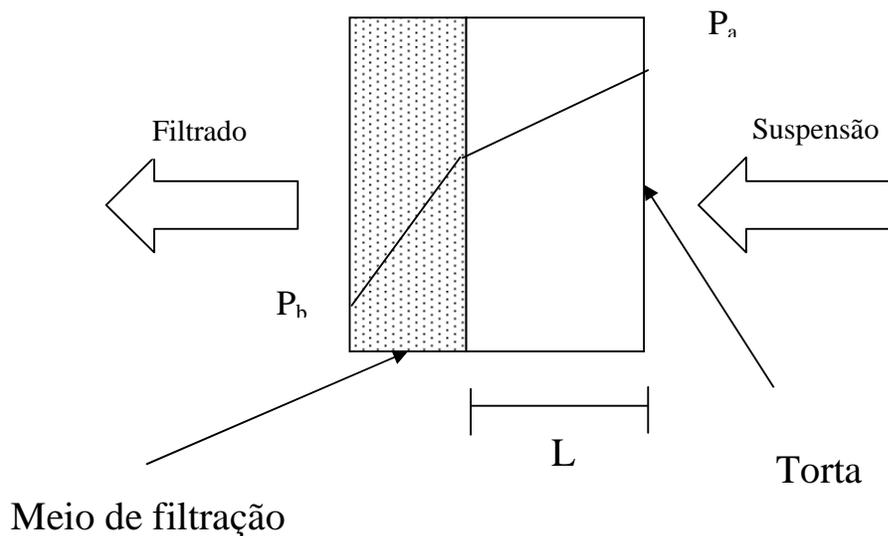
(e) Sistema não-azeotrópico heterogêneo (Exemplo: Óxido de Propileno- Água)

Exercícios

- 1) Uma mistura contendo 40 % molar de metanol e 60 % de água será submetida a destilação diferencial a 1 atm. Partindo de 150 mols de solução e dado o diagrama temperatura e composição. Determine a quantidade e composição no destilado (% molar) e no resíduo, considerando que a composição da água no resíduo não deverá ultrapassar 90 % molar. Considere que a volatilidade não seja constante e utilize um passo de 0,1 no valor da fração molar do metanol na fase líquida para a integração necessária.
- 2) Cem moles de uma mistura a 50 % de etanol e 50 % de água, em base molar, são destilados por um sistema de destilação diferencial e pressão atmosfera normal. A destilação é efetuada até que o resíduo atinja a composição de 0,1 em fração molar do etanol. Qual é a quantidade e composição média no destilado? Dado o diagrama $X - Y$ de uma mistura azeotrópica e utilize passo de 0,1 para a integração dos dados.
- 3) Cem moles de uma mistura 20 % de etanol e 80 % água, em base molar foram destilados por destilação diferencial a pressão atmosfera normal. A destilação foi efetuada até que o resíduo atinja a composição 0,05 em fração molar do etanol. Qual a quantidade e a composição média do destilado?

FILTRAÇÃO

Filtrar consiste em separar mecanicamente as partículas sólidas de uma suspensão líquida com o auxílio de um leito poroso. Quando de força a suspensão através do leito, o sólido da suspensão fica retido sobre o **meio filtrante**, formando um depósito que se denomina **torta** e cuja espessura vai aumentando no decurso da operação. O líquido que passa através do leito é o **filtrado**.



P_a = pressão da suspensão

P_b = pressão do filtrado

L = espessura da torta

A escolha do equipamento filtrante depende em grande parte da economia do processo, mas as vantagens econômicas serão variáveis de acordo com o seguinte:

- 1) Viscosidade, densidade e reatividade química do fluido;
- 2) Dimensões da partícula sólida, distribuição granulométrica, forma da partícula, tendência a floculação e deformidade;
- 3) Concentração da suspensão de alimentação;
- 4) Quantidade do material que deve ser operado;
- 5) Valores absolutos e relativos dos produtos líquidos e sólidos;

- 6) Grau de separação que se deseja efetuar;
- 7) Custos relativos da mão-de-obra, do capital e de energia.

FILTRO PRENSA DE PLACA E QUADRO

- O mais comum.
- Baixo custo de projeto e de manutenção.
- Extrema flexibilidade na operação.
- Necessita da desmontagem manual e conseqüentemente, mão-de-obra.

É projetado para realizar diversas funções:

1. Permite a injeção da suspensão a filtrar até as superfícies filtrantes, por intermédio de canais apropriados.
2. Permite a passagem forçada da suspensão através das superfícies filtrantes.
3. Permite que o filtrado que passou pelas superfícies filtrantes seja expelido através de canais apropriados.
4. Retém os sólidos que estavam inicialmente na suspensão.

Cálculos de Filtração

O escoamento do filtrado através do bolo do filtro é passível de uma descrição analítica por qualquer das equações gerais de escoamento através de leitos compactos. Na realidade, em quase todos os casos práticos, o escoamento é laminar e usa-se a equação de Carman-Kozeny.

$$\frac{\Delta P}{L} = 180 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu v_s}{D_p^2} \quad (1)$$

Esta equação relaciona a queda de pressão através do bolo do filtro à vazão, à porosidade do bolo, e à sua espessura, e também ao diâmetro da partícula sólida.

Transformando a equação uma coordenada pertinente a filtração, isto é, em termo da área superficial específica, temos:

$$D_p = \frac{6}{\frac{A_p}{V_p}} = \frac{6}{S_0} \quad (2)$$

Sendo S_0 = área superficial específica, de material sólido. Então:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{5(1-\varepsilon)^2 \mu v_s S_0^2}{\varepsilon^3} \quad (3)$$

Resolvendo esta equação para a velocidade de escoamento se tem:

$$v_s = \frac{\Delta P \varepsilon^3}{5(1-\varepsilon^2) \mu S_0 L} = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} \quad (4)$$

Sendo: A = área de filtração

dV/dt = taxa de filtração, isto é, o volume de filtrado que passa pelo leito por unidade de tempo.

Para integrar a equação (4) e ter uma relação utilizável para todo o processo, é preciso que apenas duas variáveis apareçam na equação. As grandezas V , t , L , ΔP , S_0 e ε podem todas variar.

A espessura da torta (bolo) (L) pode ser relacionada ao volume do filtrado por um balanço de massa, pois a espessura é proporcional ao volume de alimentação fornecido ao filtro.

$$LA(1-\varepsilon)\rho_s = W(V + \varepsilon LA) \quad (5)$$

Sendo:

ρ_s = densidade dos sólidos no bolo do filtro.

W = peso dos sólidos na suspensão de líquido por unidade de volume do líquido nesta suspensão.

V = volume do filtrado que passou pela torta (bolo) do filtro.

O termo final da equação (5) (εLA) representa o volume do filtrado retido na torta (bolo) do filtro. Este volume normalmente é muito pequeno em relação a V, volume do filtrado que passou pelo leito. Admitindo que esta parcela seja desprezível e combinando as equações (4) e (5), temos:

$$\frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P \varepsilon^3}{5 \frac{wV}{A \rho_s} \mu (1-\varepsilon) S_o^2} = \frac{\Delta P A}{\alpha \mu w V} \quad (6)$$

Sendo: α = resistência específica da torta (bolo), definida como:

$$\alpha = \frac{5(1-\varepsilon) S_o^2}{\rho_s \varepsilon^3} \quad (7)$$

A equação (6) é a equação básica da filtração em termos da perda de pressão através da torta (bolo).

Cálculos de filtração, inclusão da resistência do meio filtrante (R_m)

A equação (6) é expressa na forma familiar de uma taxa proporcional a uma força motriz dividida por uma resistência. Neste caso, a força motriz e a resistência são pertinentes apenas à torta (bolo) do filtro.

Uma queda (ΔP) no sistema significa incluir também as resistências de escoamento em série.

$$\frac{dV}{Adt} = \frac{\Delta P}{\mu \left(\frac{\alpha w V}{A} + R_m \right)} \quad (8)$$

Sendo R_m – representa a resistência ao meio filtrante e da tubulação de escoamento do filtrado.

Separando as variáveis e integrando a equação (8) para tortas incompressíveis ($\alpha = \text{constante}$) e para operação de ΔP constante, temos:

$$\int_0^t dt = \frac{\mu}{\Delta P} \int_0^V \left(\frac{\alpha w V}{A^2} + \frac{R_m}{A} \right) dV$$
$$t = \frac{\mu}{\Delta P} \left(\frac{\alpha w}{2} \left(\frac{V}{A} \right)^2 + R_m \frac{V}{A} \right) \quad (9)$$

A equação (9) representa o tempo necessário para filtrar-se qualquer volume do filtrado.

A resolução da equação (9) requer uma estimativa de duas constantes α e R_m . A resistência específica da torta (α) pode ser calculada, possivelmente, a partir das propriedades da torta (bolo) do filtro quando se conhecem ε e S_o para uma condição particular de filtração. No entanto, a resistência específica do meio filtrante (R_m) tem que ser determinado a partir de dados provenientes de uma instalação de filtração piloto.

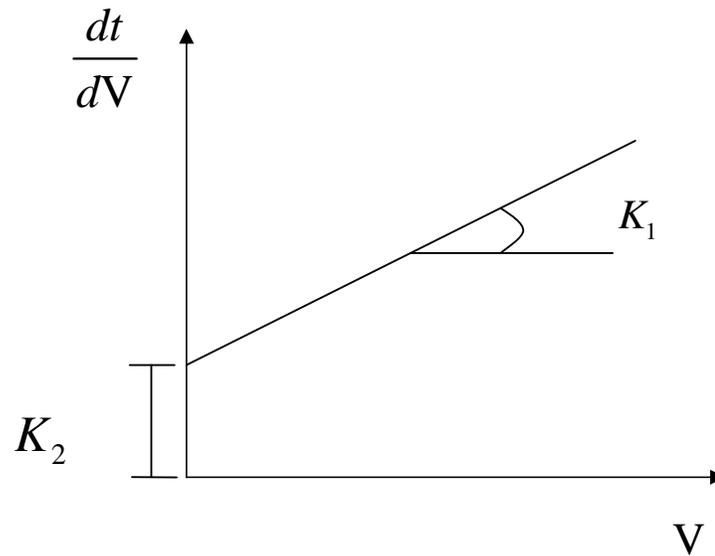
Derivando a equação (9) em relação a V, temos:

$$\frac{dt}{dV} = \frac{\mu}{\Delta P} \left[\frac{\alpha w V}{A^2} + \frac{R_m}{A} \right]$$

$$\frac{dt}{dV} = \frac{\mu \alpha w V}{\Delta P A^2} + \frac{\mu R_m}{A \Delta P}$$

$$y = K_1 x + K_2$$

$$K_1 = \frac{\mu \alpha w}{\Delta P A^2} \quad \text{e} \quad K_2 = \frac{\mu R_m}{A \Delta P}$$



EXPERIMENTAL – FILTRAÇÃO

A operação à pressão constante (constant-pressure operation) é, em geral, realizada transportando-se a suspensão para o filtro através de uma bomba centrífuga e mantendo-se a pressão selecionada no filtro por duas válvulas, a de entrada do filtro e a do reciclo da suspensão para o tanque de alimentação.

Os valores de K_1 e K_2 para um dada suspensão que forma uma torta incompressível podem ser calculados integrando a equação (1) abaixo obtida da equação de Koseny-Carman para escoamento laminar em tortas incompressíveis. Estas constantes com as conseqüentes resistências específicas da torta e do meio filtrante, são necessárias para a ampliação de escala e análise de filtros industriais e pilotos.

$$\int_0^t dt = \int_0^V \frac{(K_1 V + K_2)}{P} dV \quad (1)$$

$$t_{final} = \frac{K_1}{2P} V_{final}^2 + \frac{K_2}{P} V_{final} \quad (2)$$

$$\frac{t_{final}}{V_{final}} = \frac{K_1}{2P} V_{final} + \frac{K_2}{P} \quad (3)$$

Sendo:

t_{final} = Tempo de filtração (min).

V_{final} = Volume do filtrado (L).

$K_1 = \frac{\alpha \mu S \rho_\ell}{(1 - mS)A^2}$ Constante que depende da torta (g/min.cm^7).

$K_2 = \frac{R_m \mu}{A}$ Constante que depende do meio filtrante (g/min.cm^4).

α = resistência específica da torta (cm/g).

μ = viscosidade do fluído (g/cm.s).

$S = \frac{M_s}{M_s + M_\ell}$ Fração mássica de sólido (adimensional).

M_s = Massa de sólido (g).

M_ℓ = Massa de líquido (g).

ρ_ℓ = densidade de líquido (g/cm³).

$$m = \frac{M_{úmida}}{M_{seca}} = \frac{(1-\varepsilon)\rho_s + \varepsilon\rho_\ell}{(1-\varepsilon)\rho_s} \quad (\text{adimensional}).$$

A = área de filtração (cm²)

$$R_m = \alpha(1-\varepsilon)\rho_s \ell_h = \frac{K_2 A}{\mu} (2 \text{ quadros}) \left(\frac{2 \text{ meios filtrantes}}{1 \text{ quadro}} \right) \text{ Resistência específica do meio filtrante (cm}^{-1}\text{)}.$$

$$\varepsilon = \text{fração de vazios} = \frac{\text{volume de vazios}}{\text{volume total da torta}} = \frac{\frac{M_{úmida} - M_{seca}}{\rho_\ell}}{\frac{V_{torta}}{2 \text{ quadros}}}$$

$M_{úmida}$ = massa úmida da torta (g).

M_{seca} = massa seca da torta (g).

V_{torta} = volume da torta (cm³).

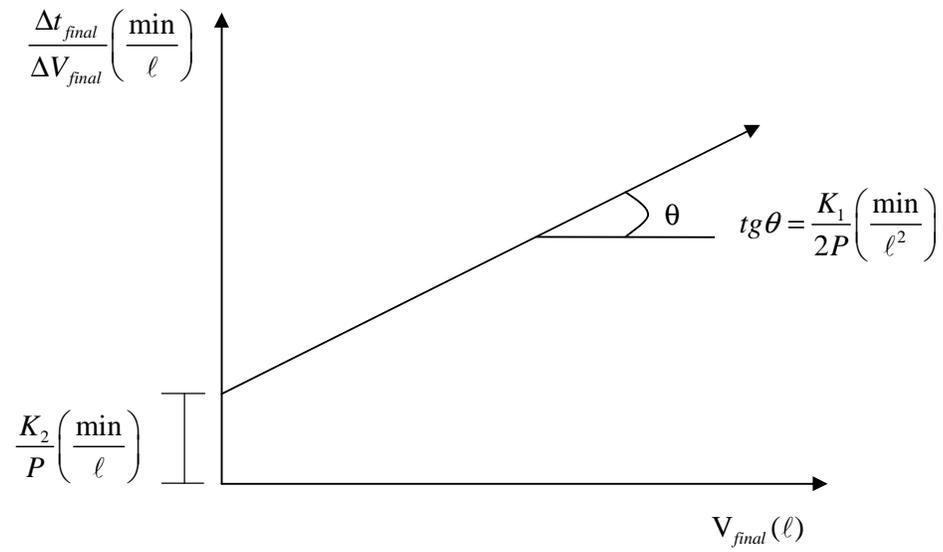
ρ_s = densidade do sólido (g/cm³).

ℓ_h = espessura da torta de resistência equivalente ao meio filtrante (cm).

t_d = tempo de retirada da torta, limpeza e remontagem.

$$C = \frac{V_{final}}{t_{final} + t_d} \text{ Capacidade do filtro (mL/min)}$$

Com os dados obtidos durante o experimento, construa o seguinte gráfico e determine os seguintes parâmetros K_1 , K_2 , R_m , α , ε , e ℓ_h .



Exercícios:

1) Um filtro prensa, com placas e quadros de 16 cm por 16 cm, tem 20 quadros, cada qual com uma espessura de 2,0 cm, e é usado para filtrar a suspensão de CaCO_3 . A filtração foi feita a 25 °C, com uma suspensão em que fração ponderal do carbonato era de 0,0723. A densidade da torta era de 1601,8 kg/m³. Os resultados da filtração estão abaixo, sendo a pressão constante e igual a 2,81 kgf/cm².

Volume do filtrado (l)	Tempo (min)
0,2	0,03
0,4	0,07
0,6	0,125
0,8	0,187
1,0	0,257
1,2	0,342
1,4	0,445
1,6	0,557
1,8	0,683
2,0	0,813
2,2	0,962
2,4	1,12
2,6	1,288
2,8	1,478

Determinar a resistência específica da torta (α) e do meio filtrante R_m e a espessura da torta equivalente ao meio filtrante ℓ_h .

2) Empregou o mesmo processo de filtração do exercício 1 porém o volume do quadro era 16,2 cm x 16,2 cm x 1,19 cm. A massa de carbonato foi de 1,5 kg em 30 l de água. Número de quadros 2 e número de placas 3. $M_{um} = 830$ g e $M_{sec} = 335$ g. A pressão foi constante e igual a 0,5 kgf/cm². Determine as constantes α e R_m .

Volume (l)	Tempo (min)
1,0	0,12
2,5	0,46
3,0	0,63
4,0	0,89
4,5	1,32
5,5	1,67