


Letícia Cotia dos Santos

The seal of the Universidade do Brasil is circular, featuring a central figure holding a book and a quill, surrounded by a laurel wreath. The text "UNIVERSIDADE DO BRASIL" is inscribed around the top edge of the seal.

# Estudo da Eficiência Global e de Estágio de uma Coluna de Destilação em Escala Piloto

Outubro, 2005

# ESTUDO DA EFICIÊNCIA GLOBAL E DE ESTÁGIO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO EM ESCALA PILOTO

Letícia Cotia dos Santos

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, UFRJ, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

---

Elliôni Maria de Arruda Nicolaiewsky – D. Sc.

---

Hellen Patrícia Moreira Carvalho – M. Sc.

---

Selma Gomes Ferreira Leite – D. Sc.

Orientado por:

---

Sílvia Maria Cruzeiro da Silva – D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil  
Outubro, 2005

**À Sílvia Maria Cruzeiro da Silva,**  
Pelo apoio, carinho e dedicação.  
**À você,**  
Que me fez enxergar que é  
importante acreditar nos sonhos.

## AGRADECIMENTOS

- Aos amigos conquistados na faculdade, pela ajuda nos momentos difíceis e pelos sorrisos em todas as conquistas.
- A equipe da “Joice”, pela supervisão de estágio realizado no CENPES/PETROBRAS.
- A equipe do Centro de Tecnologia Mineral, por todo aprendizado nos quase três anos de convivência.
- A equipe do Laboratório de Engenharia Química – Escola de Química/UFRJ, pela ajuda.
- A minha amada mãe, pela entrega por esses longos anos.
- A toda família, pelo apoio e carinho.
- Aos amigos: Leandro, Tony, Mário, Paula Motta, Juliana Motta, Pablo, Vanessa, Viviane, Alexandra, Gleucha, Carlos e Fernanda Lobo, pelos sorrisos, confidências e pelo apoio incondicional.

## RESUMO

O álcool etílico apareceu como sucessor do petróleo na época da crise por ser uma matéria-prima renovável.

No processo de produção e purificação do etanol destaca-se um processo de separação muito importante: A destilação. É um método que se baseia na diferença existente entre os pontos de bolha dos componentes da mistura e tem grande aplicação industrial.

Entre os métodos existentes para cálculo das variáveis de projeto de uma coluna de destilação existem problemas quanto ao cálculo do número de estágios reais visto que os métodos consideram que a mistura está localmente sob equilíbrio. O conceito de eficiência relaciona o número de pratos teóricos com o número de pratos reais e pode ser definido de três maneiras diferentes: Eficiência de prato ou estágio, Eficiência global ou de uma seção ou da coluna e Eficiência de ponto.

Foram calculadas, a partir de um modelo termodinâmico específico, a Eficiência Global e a Eficiência de Estágio (pela correlação de Bakowski) para uma coluna de destilação em batelada pertencente ao Laboratório de Engenharia Química da Escola de Química/UFRJ.

Os valores de eficiência global encontrados mantiveram-se na faixa de 80 e 90% e os valores de eficiência de estágio na faixa de 55 a 85% numa relação direta com a composição.

## ÍNDICE

	Página
<b>Nomenclatura</b>	x
<b>1– INTRODUÇÃO</b>	1
1.1 – ÁLCOOL	3
1.1.1 – Setor Energético	3
1.1.2 – Produção	4
1.1.2.1 – Matérias Primas Básicas	4
1.1.2.2 – Matérias Primas Auxiliares	5
1.1.2.3 – Microrganismos	5
1.1.2.4 – Preparação do Substrato para Fermentação	6
1.1.2.5 – Formação do Etanol	7
1.1.2.5.1 – Processo Clássico de Fermentação	7
1.2 – OBJETIVO	10
<b>2 – ESTUDO DE MODELOS PARA CÁLCULO DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO – VAPOR</b>	11
2.1 – INTRODUÇÃO	11
2.2 – EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR	11
2.2.1 – Propriedades Termodinâmicas de Soluções	12
2.2.1.1 – Fugacidade e Coeficiente de Fugacidade	13
2.2.1.2 – Coeficientes de Atividade	15
2.2.2 – Condição de Equilíbrio de Fases	17
2.2.2.1 – Modelos Termodinâmicos	18
2.2.2.1.1 – Coeficientes de Atividade – modelos de cálculo	18
2.2.2.1.2 – Coeficientes de Fugacidade – modelos de cálculo	22
2.2.2.2 – Modelo Escolhido	23
2.2.2.2.1 – Fase Vapor (Gás Ideal)	24
2.2.2.2.2 – Fase Vapor (Soave-Redlich-Kwong)	26
2.2.2.2.3 – Fase Vapor (Peng-Robinson)	27
2.2.2.2.4 - Comparação	29

<b>3 – DESTILAÇÃO</b>	30
<b>3.1 – INTRODUÇÃO</b>	30
<b>3.1.1 – Torre ou Coluna de Destilação</b>	33
<b>3.1.1.1 – Pratos</b>	34
<b>3.2 – CÁLCULO DO N° DE ESTÁGIOS TEÓRICOS (Método Mc Cabe Thiele)</b>	34
<b>3.2.1 – Condensador Total</b>	36
<b>3.2.2 – Seção de Esgotamento</b>	38
<b>3.2.2.1 – Determinação do lugar geométrico das interseções entre as retas de operação das seções de absorção e esgotamento.</b>	39
<b>3.2.2.1.1 - Carga líquida Saturada</b>	41
<b>3.2.3 – Refluxo Total</b>	42
<b>3.3 – EFICIÊNCIA</b>	43
<b>3.3.1 – Eficiência Global</b>	43
<b>3.3.2 – Eficiência de Ponto</b>	44
<b>3.3.3 - Eficiência de Murphee</b>	44
<b>3.3.4 – Correlação de Bakowski para Cálculo de Eficiência de prato</b>	45
<b>4 – MATERIAIS E MÉTODOS</b>	47
<b>4.1 – INTRODUÇÃO</b>	47
<b>4.2 – COLUNA DE DESTILAÇÃO</b>	47
<b>4.3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	49
<b>4.3.1 – Reagentes Utilizados/Composição Estudada</b>	49
<b>4.3.2 – Refluxo adotado</b>	49
<b>4.3.3 – Destilação em Batelada</b>	50
<b>4.4 – METODOLOGIAS ANALÍTICAS</b>	51
<b>4.4.1 – Construção da Curva de Calibração</b>	51
<b>4.4.2 – Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor</b>	51
<b>4.4.3 – Metodologia de Cálculo para Obtenção de Eficiência Global</b>	52

4.4.4 – Metodologia de Cálculo para Obtenção de Ef. de Bakowski	52
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
5.1 – INTRODUÇÃO	54
5.2 – CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO	54
5.3 – MODELO TERMODINÂMICO UTILIZADO	56
5.4 – DADOS OBTIDOS A PARTIR DA OPERAÇÃO DA COLUNA	56
5.5 – PERFIS DE TEMPERATURA	58
5.6 – EFICIÊNCIA	60
5.6.1 – Eficiência Global	60
5.6.2 – Eficiência de Bakowski	61
6 – CONCLUSÕES	63
ANEXO I – Gerando curvas de equilíbrio	65
ANEXO II – Cálculo de Eficiência de Prato – correlação de Bakowski	80
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82



## Índice de Figuras

	Página
Figura 1.1 – Processo clássico de fermentação	8
Figura 1.2 – “Fermentação Limpa”	9
Figura 1.3 – Curvas Típicas para alguns parâmetros na fermentação clássica	10
Figura 3.1 -Produção de aguardente no Brasil colônia	30
Figura 3.2 - Destilação Multi-Estágios com Refluxo	32
Figura 3.3 - envoltória na seção de absorção	35
Figura 3.4 - envoltória na seção de esgotamento	36
Figura 3.5 - Sistema de Topo (condensador total - $Y_1 = X_c = X_0 = X_D$ )	37
Figura 3.6 - Diagrama de equilíbrio com a reta de operação para o caso do condensador total	38
Figura 3.7 - Diagrama de equilíbrio exemplificando a construção da R. O. S. E.	39
Figura 3.8 - Prato de Carga com suas correntes de entrada e saída	40
Figura 3.9 - Reta q (carga líquido saturado)	42
Figura 3.11 - Eficiência de Ponto e de Murphree. (a) Ponto; (b) Murphree	45
Figura 4.1 (a) – Foto da Unidade de Destilação em batelada	48
Figura 4.1 (b) – Desenho esquemático da Unidade de Destilação em batelada	48
Figura 5.1 – Curva de Calibração	55
Figura 5.2 – Perfis de Composição ao longo da coluna	58
Figura 5.3 – Perfis de Temperatura ( $X_{b0} = 0,05$ molar)	59
Figura 5.4 – Perfis de Temperatura ( $X_{b0} = 0,10$ molar)	59
Figura 5.5 – Perfis de Temperatura ( $X_{b0} = 0,15$ molar)	60
Figura 5.6 – Cálculo do n° de estágios teóricos de equilíbrio	61

## Índice de Tabelas

	Página
Tabela 2.1 – Parâmetros Utilizados nas Simulações	24
Tabela 2.2 – Comparação (Simulação X Dados Experimentais – DECHEMA (1981))	29
Tabela 4.1 - Valores das constantes críticas	53
Tabela 5.1 – Curva de Calibração	55
Tabela 5.2 – Perfis de Composição ( $X_{b0} = 0,05$ )	57
Tabela 5.3 – Perfis de Composição ( $X_{b0} = 0,10$ )	57
Tabela 5.4 – Perfis de Composição ( $X_{b0} = 0,15$ )	57
Tabela 5.5 – Resultados dos cálculos de eficiência global (método Mc Cabe Thiele)	60
Tabela 5.6 – Resultados dos cálculos de eficiência de estágio ( $X_{b0} = 0,05$ )	61
Tabela 5.7 – Resultados dos cálculos de eficiência de estágio ( $X_{b0} = 0,10$ )	62
Tabela 5.7 – Resultados dos cálculos de eficiência de estágio ( $X_{b0} = 0,10$ )	62
Tabela 5.8 – Resultados dos cálculos de eficiência de estágio ( $X_{b0} = 0,15$ )	62

## NOMENCLATURA

$\hat{a}_i$	Atividade do componente "i" em solução
$a$	Constante empírica ( $cm^{-1}atui^{-1}$ )
$D$	Vazão do produto de topo
$E_{MV}$	Eficiência de Bakowski
$E_{oc}$	Eficiência global da coluna
$f_i$	Fugacidade do componente "i" puro
$\hat{f}_i$	Fugacidade do componente "i" em solução
$f_i^v$	Fugacidade do componente "i" na fase de vapor
$f_i^0$	Fugacidade de referência do componente "i"
$F$	Vazão da carga
$G_i$	Energia livre de Gibbs
$\bar{G}$	Energia livre de Gibbs parcial molar
$G^t$	Energia livre de Gibbs total do sistema
$\Delta\bar{G}_{mix}$	Delta de energia livre de Gibbs na mistura
$H_v$	Entalpia do vapor que deixa o prato de carga
$h_l$	Entalpia do líquido que deixa o prato de carga
$h_f$	Entalpia da carga (função do estado físico da mesma)
$h$	Submergência dos rasgos
$h_{ow}$	Altura do líquido sobre o vertedor
$h_{ss}$	Selo estático (função da geometria do prato)
$h_s$	Abertura dos rasgos
$K$	Constante de equilíbrio
$L_n$	Vazão de líquido que deixa o prato "n"

$L_o$	Vazão de saída do condensador que retorna a coluna
$M$	Peso molecular
$M^E$	Grandeza em excesso da solução
$M^{id}$	Grandeza numa solução ideal
$\bar{M}^E$	Grandeza parcial molar em excesso
$N_t$	Números de pratos teóricos
$N_a$	Números de pratos reais
$N_i$	Número de moléculas do componente “i”
$P$	Pressão
$P_i$	Pressão parcial do componente “i”
$P_i^s$	Pressão da saturação do componente “i” puro na temperatura do sistema
$P_{ri}$	Pressão reduzida
$Q_k$	Parâmetro de volume
$q$	Carga térmica
$R$	Constante universal dos gases
$R_k$	Parâmetro de área
$RR$	Razão de refluxo do topo
$S$	Entropia
$T_{ri}$	Temperatura reduzida do componente “i”
$V$	Volume
$V_n$	Vazão de vapor que deixa o prato “n”
$V_i^{sat}$	Volume molar do componente “i” no líquido saturado
$V_{ci}$	Volume molar crítico do componente “i” na fase líquida
$X_i$	Fração molar do componente “i” em solução na fase líquida
$X_n$	Composição do líquido que deixa o prato “n”
$X_D$	Composição do produto de topo

$X_B$	Composição do fundo
$Y_n$	Composição do vapor que se deixa o prato “n”
$Y_n^*$	Composição do vapor em equilíbrio com o líquido no ponto “n”
$Y_n$	Valor real da composição do vapor neste mesmo ponto
$Z_{ci}$	Fator de compressibilidade crítico (componente “i”)
$Z_i$	Fator de compressibilidade
$Z_f$	Composição de carga
$\alpha$	Fase $\alpha$
$\beta$	Fase $\beta$
$A_{21}, A_{12}$	Parâmetros de Margules
$(\lambda_{ij} - \lambda_{ii}), (\lambda_{ji} - \lambda_{jj})$	Parâmetros Wilson
$(g_{ji} - g_{ii}), (g_{ij} - g_{jj})$	Parâmetros de NRTL
$(U_{ij} - U_{ii}), (U_{ji} - U_{jj})$	Parâmetros de UNIQUAC
$\mu_i^\alpha$	Potencial químico do componente “i” na fase $\alpha$
$\rho_L$	Massa específica
$\gamma_i$	Coeficiente de atividade do componente “i”
$\theta_i$	Constante que só depende da temperatura
$\hat{\Phi}_i$	Coeficiente de fugacidade do componente “i” em solução
$\Phi_i$	Coeficiente de fugacidade do componente “i” puro
$\Phi_i^v$	Coeficiente de fugacidade do componente “i” na fase de vapor
$V_i^{(i)}$	Número de grupos funcionais de tipo “K” na molécula “i”
$\omega_i$	Fator acêntrico para o componente “i”

## **CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO**

Com o avanço da química orgânica sintética, na segunda metade do século XIX, o álcool tornou-se indispensável como combustível, solvente, anti-séptico ou como intermediário na produção de vários compostos orgânicos. A demanda pela indústria alcooleira aumentou consideravelmente e, para suprir essa necessidade, uma grande quantidade foi produzida sinteticamente, porém, a um preço não competitivo com o álcool produzido pelo processo fermentativo (BERLIM,1992).

Com o passar do tempo, a indústria do álcool teve altos e baixos até que, na década de 70, foi atingida a fase do problema do abastecimento energético. O petróleo era o recurso energético mais usado mundialmente. Com a crise deste, todos temeram impactos em sua economia. O resultado foi a conscientização de que a euforia do petróleo cessaria, na tentativa de substituir, imediatamente, toda a infra-estrutura de produção e de transporte, montada sobre produtos e sub-produtos do petróleo (BERLIM,1992).

Neste cenário, despontou, então, o álcool etílico como sucessor, tendo em vista sua característica de matéria-prima renovável por ter origem vegetal.

O Governo Brasileiro, percebendo prontamente os efeitos negativos da crise, criou o PRÓALCOOL (Programa Nacional do Álcool), visando obter da indústria alcooleira uma resposta para enfrentar o problema.

O PRÓALCOOL foi instituído em novembro de 1975 e sua meta inicial era produzir álcool etílico para compor uma mistura carburante com a gasolina, na proporção de 20%, além de suprir a demanda das indústrias químicas. Com a invenção dos motores a álcool, a meta inicial teve que ser aumentada consideravelmente e, com pesquisas em andamento para promover a mistura álcool/óleo diesel, admitiu-se a necessidade desta meta ser elevada ainda mais. (ALMANAQUE ABRIL, 2000).

Na produção e na purificação do álcool etílico, destaca-se a aplicação de um dos processos de separação mais tradicionais: a destilação. É um método de separação que se baseia nas diferenças entre os pontos de ebulição dos componentes de uma mistura e possui grande aplicabilidade devido a grande possibilidade de integração com outros sistemas de plantas de processamento

podendo reduzir o consumo energético global do processo. Em face de tudo isso, este processo tem merecido extensivos estudos.

Muitas pesquisas são feitas no tocante à fermentação alcoólica, mas pouco é encontrado no que diz respeito à etapa de destilação do álcool produzido por este processo (ANDIAPPAN apud BERLIM,1992).

A destilação é um processo de vaporização e condensação usado para separar líquidos em várias frações de acordo com sua volatilidade. Durante o processo, o vapor entra em contato com o líquido onde ocorre transferência de massa dos constituintes da mistura. Este método é explicado no capítulo 3 com maiores detalhes. O importante, a saber, é que os componentes mais voláteis tendem a fase vapor, enquanto os menos voláteis tendem a permanecer na fase líquida.

Existem vários métodos para o cálculo do número de estágios de equilíbrio e das condições operacionais, visando o projeto de colunas de destilação. Contudo uma etapa importante ainda é difícil de ser concluída: a determinação do número de pratos reais da coluna.

Para determinação do número de pratos reais de uma coluna de destilação, é necessário o conhecimento de sua eficiência. A eficiência é um fator que relaciona o número de pratos reais com o número de estágios de equilíbrio e é definida de diferentes maneiras:

- Eficiência Global da coluna (ou de uma seção), que permite a obtenção do número total de pratos reais da coluna ou da seção em questão;
- Eficiência de prato (ou de estágio), que mede o desempenho de um prato isolado;
- Eficiência de ponto, que fornece a relação entre a variação efetiva da concentração e a que seria obtida na situação ideal, num dado ponto do prato.

O presente trabalho propõe-se a estudar a eficiência global e a de estágio na destilação de álcool etílico hidratado em uma coluna de pratos com borbulhadores usada na disciplina Laboratório de Engenharia Química, desta Unidade.

## 1.1. Álcool

Composto de fórmula  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ . O etanol puro, ou álcool absoluto, é o menos denso dos álcoois (0,79 a 20°C). É um líquido incolor, que tem o ponto de bolha igual 78,35°C, e é miscível com água em todas as proporções. Forma-se por fermentação da glicose ou por hidratação do etileno. Além de suas aplicações alimentares e farmacêuticas, é empregado como solvente, como combustível e/ou como intermediário para preparação do cloral, do clorofórmio, dos ésteres etílicos ou do éter comum, como fonte de ácido acético alimentar ou vinagre (LAROUSSE CULTURAL, 1998).

### 1.1.1. Setor Energético

Apesar de possuir uma grande diversidade de fontes de energia, o Brasil não gera o suficiente para atender à demanda interna. Em 1999, a produção foi de 202,7 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (tep) e o consumo final foi de 231 milhões. Isso gera um déficit energético de 28,3 milhões de tep, suprido por meio de importações. A produção nacional está concentrada na forma de energia primária renovável - como energia hidráulica, lenha e derivados de cana-de-açúcar, que correspondem a 66% do total. As fontes não renováveis, que incluem petróleo, gás natural, carvão e urânio (U308), são responsáveis por 34% (ALMANAQUE ABRIL, 2000).

● **Álcool combustível** - A produção de álcool etílico, que inclui o álcool anidro e o hidratado, usados como combustível, foi de 13 milhões de m<sup>3</sup> em 1999, quantidade 8,1% inferior à produzida em 1998. O consumo final - que inclui o uso também para outros objetivos que não gerar energia - se mantém estável, num nível um pouco acima de 14 milhões de m<sup>3</sup>. No decorrer do ano de 2000, o preço do álcool aumenta substancialmente. Isso é resultado, basicamente, do aumento internacional do preço do petróleo, que afeta o preço interno da gasolina e, por conseqüência, o do álcool. A maioria dos analistas acredita que o preço do álcool se manterá num nível elevado por algum tempo e, dessa forma, os usineiros devem aumentar, na próxima safra, a proporção de cana-de-açúcar destinada à produção do combustível. O mix de produção de cana-



de-açúcar é de 55,23% para álcool e 44,77% açúcar, de acordo com dados da União da Agroindústria Canavieira de São Paulo (Unica). Em março de 2000, os governadores de São Paulo, Mato Grosso do Sul, Alagoas e Pernambuco, reuniram-se no seminário “Álcool: o Combustível do Novo Milênio?” no qual lançaram uma proposta de coalizão para tentar reativar o Proálcool, mesmo sem contar com a ajuda do governo federal. Esses quatro estados respondem por cerca de 75% da produção nacional de álcool. Segundo os governadores, o setor deve ser incentivado, pois, além de empregar cerca de 1,2 milhão de pessoas, representa uma importante alternativa de energia (ALMANAQUE ABRIL, 2000).

### **1.1.2. Produção** (PRAVE *et al*,1987)

O Etanol (álcool etílico,  $C_2H_5OH$ ) surge como principal produto da fermentação do açúcar. A síntese do álcool a partir do etileno vem perdendo importância devido aos altos custos. Este composto forma um estimulante com uma ação psicológica definida e é constituinte de bebidas alcoólicas nas mais variadas proporções.

No campo é utilizado como matéria prima básica para algumas sínteses, como auxiliar (solvente, por exemplo) na indústria de cosméticos e farmacêutica e é também usado como fonte de energia em substituição ao petróleo, devido aos mais baixos custos e por ser uma matéria-prima renovável.

#### **1.1.2.1. Matérias-primas básicas**

Basicamente, todas as matérias-primas usadas na produção do álcool pelo processo de fermentação contêm açúcar ou constituintes que podem ser convertidos em açúcar através de um tratamento adequado, como amido e a celulose.

### **1.1.2.2. Matérias-primas auxiliares**

Existe a necessidade da adição de compostos químicos (ácidos, bases) ou bioquímicos (enzimas) para promover a hidrólise do amido ou da celulose nos açúcares. Enquanto a hidrólise do amido é toda feita por via enzimática, até o presente momento, a sacarificação da celulose exige compostos químicos auxiliares.

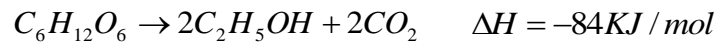
Como o amido, a celulose, o melão e os materiais frutíferos são deficientes em nutrientes para os microrganismos, eles são supridos pela adição de compostos nitrogenados, minerais e outras substâncias.

### **1.1.2.3. Microrganismos**

Os microrganismos utilizados na produção do álcool são fungos não filamentosos (eucariotas) com uma estrutura morfológica específica e tamanho na faixa de 4 a 7  $\mu m$ . A multiplicação ocorre por mitose e sob condições específicas formam-se esporos. Existe uma multiplicidade de espécies e variações com propriedades físicas e fisiológicas diferentes.

A propriedade metabólica e fisiológica especial das leveduras consiste na conversão rápida de açúcar em álcool. Quase todas as leveduras podem usar como substrato monossacarídeos, glicose, frutose e algumas espécies podem usar galactose.

Dependendo do suprimento de oxigênio, células de levedura são capazes de processar a respiração em condições aeróbicas (metabolismo para formação celular) ou a fermentação sob condições anaeróbicas (metabolismo para produção de energia). As células continuam se multiplicando em concentrações de álcool até cerca de 10% em volume e na fermentação até 18% de álcool é tolerado. Entretanto, a taxa específica de crescimento e a taxa específica de fermentação decrescem com o aumento da concentração do álcool. Outro ponto importante é o controle da temperatura (20 a 30°C) e do pH (3,6 a 6,0) no meio extracelular. A reação de transformação do açúcar em etanol e dióxido de carbono é uma reação exotérmica apresentada a seguir:



Parte do calor desta reação é convertido em energia disponível (ATP). Para a célula do microrganismo utilizado, o ATP (adenosina trifosfato) funciona como fonte de energia para diversas reações.

#### **1.1.2.4. Pré-tratamentos para matéria-prima**

O processo de fermentação é precedido pela produção de um substrato a partir de um tratamento adequado. É feita a transformação de estruturas maiores em pequenos fragmentos através de um caminho metabólico específico. Uma quebra mais ou menos satisfatória é conseguida através de meios mecânicos e térmicos combinados com tratamentos químicos e biológicos, dependendo das características iniciais do material. Para muitas matérias-primas um pré-tratamento faz-se necessário.

Açúcar em forma líquida, como o melado, necessita de um ajuste de concentração que seja favorável à condição ótima de fermentação, e se necessária, é feita adição de nutrientes e substâncias que favorecem o crescimento dos microrganismos. Se o pH não estiver favorável, também será corrigido.

São utilizados pré-tratamentos diferentes de acordo com a matéria-prima utilizada. A quebra da matéria-prima pode ser feita de forma térmica, mecânica ou uma combinação das duas. A hidrólise do amido é feita por método enzimático. Para favorecer a hidrólise enzimática do amido, o processo é precedido de uma hidratação na faixa de 65 a 80°C. Se o material for moído, o processo de hidratação pode ser feito antes ou depois da moagem.

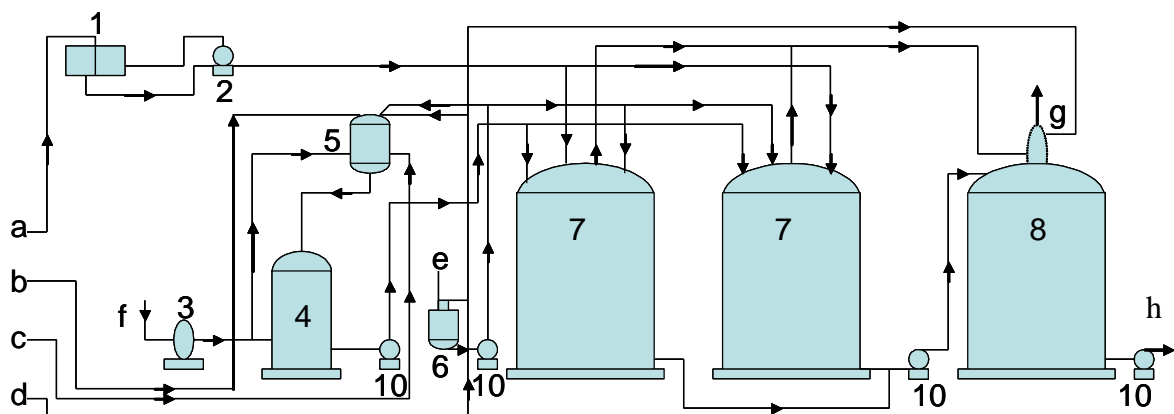
Até o presente momento, a hidrólise enzimática é o método usual para transformar celulose e hemicelulose em açúcar simples em larga escala. A hidrólise ácida exibe muitas desvantagens como custos altos e destruição de glicoses recém-formadas, devido à alta concentração de ácido, sem contar a poluição causada por este tipo de processo. Por razões econômicas e condições de engenharia de processos, poucos processos feitos com adição de ácido adquiriram grande importância nesta área.

## **1.1.2.5. Formação do Etanol**

### **1.1.2.5.1. Processo Clássico de Fermentação**

A produção atual do etanol ocorre por meio de fermentação alcoólica. Em condições normais, 1Kg de açúcar gera 0,6L de etanol e 1Kg de amido gera 0.65L, o que corresponde a aproximadamente 90% do rendimento teórico.

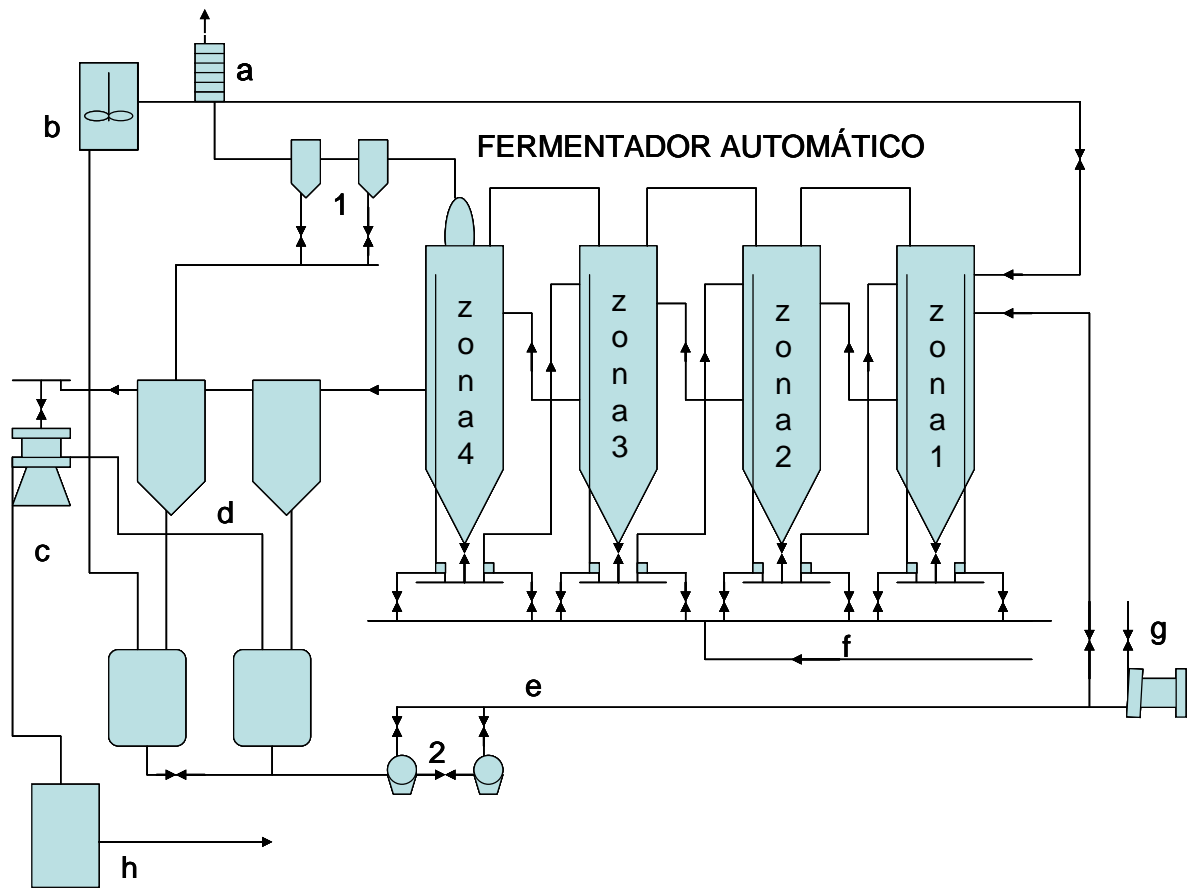
No processo clássico, a fermentação ocorre em vasos adequados em processos em batelada. O microrganismo requerido é cultivado separadamente. Na fermentação do melaço, a multiplicação das linhagens é feita continuamente em tanques e a quantidade necessária é enviada para tanques de fermentação. Depois da destilação, as células remanescentes voltam ao tanque inicial. (ver figura (1.1)). No caso da “fermentação limpa”, as células podem ser separadas antes da destilação e usadas para inocular o substrato usado na fermentação (ver figura (1.2)). Desta forma, altas concentrações e uma rápida fermentação podem ser alcançadas. Entretanto, esta forma de operação aumenta as chances de contaminação.



- |                                     |                                      |
|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 1 – misturador de meloço            | a) meloço                            |
| 2 – bomba                           | b) ácido sulfúrico                   |
| 3 – soprador                        | c) vapor                             |
| 4 – tanque de produção de biomassa  | d) água                              |
| 5 – container                       | e) nutrientes                        |
| 6 – preparação dos nutrientes       | f) ar                                |
| 7 – tanque de fermentação principal | g) dióxido de carbono                |
| 8 – container intermediário         | h) meloço fermentado para destilação |
| 9 – lavador de dióxido de carbono   |                                      |
| 10 – bomba                          |                                      |

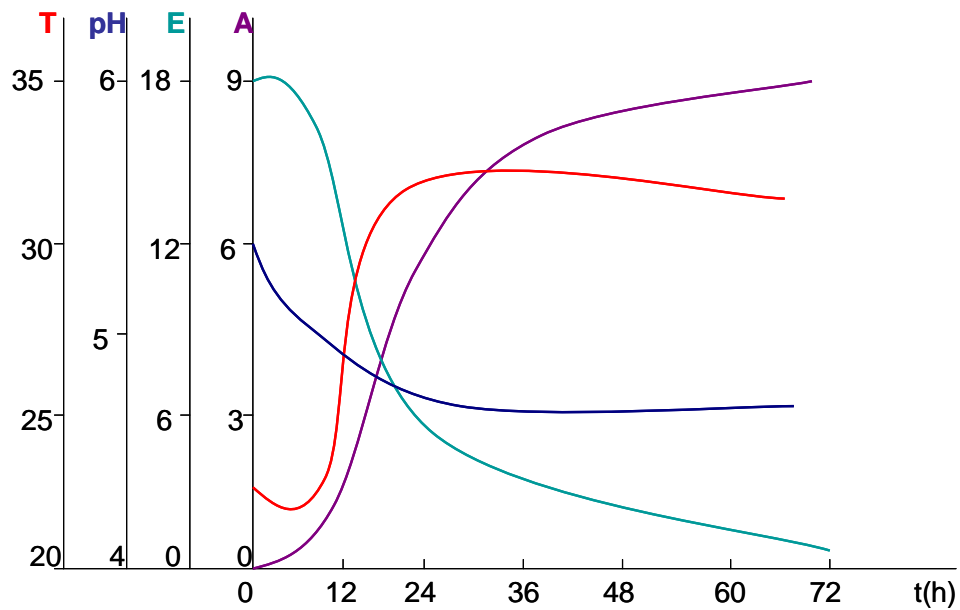
**Figura 1.1 – Processo clássico de fermentação**

O processo da fermentação é essencialmente caracterizado por três partes consecutivas. Durante as primeiras 12 a 24 horas, a multiplicação das leveduras é feita através do consumo do oxigênio presente. Na fase média (12 a 48 horas) ocorre a formação predominante de álcool e a multiplicação de células diminui. O último estágio (48 a 72 horas) é caracterizado pelo decréscimo na formação de álcool e uma insignificante multiplicação celular. O processo de fermentação libera calor, particularmente durante a fase de formação de álcool, portanto, quando a temperatura ultrapassa 40°C, existe a necessidade de resfriamento através de trocadores de calor. Curvas típicas para o processo de fermentação são mostradas na figura (1.3).



- a) Purificação do dióxido de carbono
- b) Nutrientes
- c) Centrífuga para células
- d) Separador de células
- e) Reciclo de células
- f) CO<sub>2</sub> para o compressor
- g) ar comprimido
- h) para destilação

**Figura 1.2 – “Fermentação Limpa”**



Temperatura (°C)  
 Álcool (% vol)  
 Extrato (% massa)

**Figura 1.3 – Curvas Típicas para alguns parâmetros na fermentação clássica**

## **1.2.Objetivo**

O presente trabalho tem dois objetivos principais, que são;

- 1 – Determinar um modelo para cálculo de equilíbrio líquido-vapor que melhor represente a mistura álcool-água utilizando parâmetros já determinados na literatura.
- 2 – A partir do modelo termodinâmico escolhido, determinar valores de eficiência global e de estágio para uma coluna de destilação em batelada pertencente ao Laboratório de Engenharia Química da Escola de Química/UFRJ.

## **Capítulo 2 – ESTUDO DE MODELOS PARA CÁLCULO DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO – VAPOR**

### **2.1. – Introdução**

Como já dito anteriormente, o presente trabalho propõe-se a estudar a Eficiência global e de Estágio na destilação de Álcool Etílico hidratado em uma coluna de pratos com borbulhadores. Para que este estudo seja viável, é necessário conhecer, a priori, um modelo para cálculo de equilíbrio que melhor represente a mistura em estudo. Este capítulo visa determinar o modelo de equilíbrio mais adequado para ser utilizado posteriormente nos cálculos de eficiência da coluna de destilação para mistura álcool-água.

### **2.2 – Equilíbrio líquido – vapor (SMITH & VAN NESS, 2000)**

Diversos processos que têm importância industrial, como a destilação, a absorção e a extração, colocam em contato duas fases que não estão em equilíbrio.

A velocidade com que uma espécie química é transferida de uma fase para outra depende do grau de afastamento do sistema em relação ao equilíbrio e, por isso, o tratamento quantitativo destes processos de transferência exige o conhecimento dos estados de equilíbrio do sistema. A relação entre os critérios de equilíbrio e a realidade física é feita principalmente mediante o coeficiente de fugacidade  $\Phi_i$  no caso de fases vapor, e o coeficiente de atividade  $\gamma_i$  no das fases líquidas.

O equilíbrio implica numa situação em que não ocorrem modificações macroscópicas em relação ao tempo. Significa dizer que, com o passar do tempo, não ocorrem modificações nas propriedades da substância.

É possível que nunca se atinja o estado de equilíbrio por causa de modificações constantes na vizinhança, no entanto, a velocidade com que o sistema evolui para este estado, é proporcional à diferença entre o valor do potencial no estado do sistema e o valor no estado de equilíbrio. Por isso, a velocidade de modificação se torna muito pequena na vizinhança deste. Na prática, admite-se que haja equilíbrio quando não se podem detectar alterações com os dispositivos disponíveis de medida.



A hipótese de equilíbrio justifica-se quando os resultados calculados, de acordo com os métodos de equilíbrio, têm uma exatidão satisfatória. Aceita-se comumente que ocorra o equilíbrio entre as fases líquida e vapor no prato de um sistema de destilação.

## **2.2.1 – Propriedades termodinâmicas de soluções**

A termodinâmica de soluções é aplicada a processos que envolvem misturas gasosas ou líquidas de vários componentes. Em virtude da composição destes sistemas modificarem-se em consequência da transferência de massa, ou de reação química, a descrição termodinâmica do sistema deve levar em conta a influência da composição sobre suas propriedades.

É um assunto complexo, mesmo quando se limita às soluções de não-eletrólitos.

O caso mais importante, entre os especiais, é a solução ideal que não representa adequadamente o comportamento de muitos sistemas de interesse prático para o engenheiro químico. Em contrapartida, a solução ideal é importante não só como caso especial com validade aproximada para alguns sistemas, mas também como uma referência.

No estudo rigoroso da termodinâmica de sistemas multicomponentes são fundamentais as diversas relações entre as propriedades básicas das fases de composição variável. As equações provêm da primeira e da segunda lei da termodinâmica.

As propriedades dos componentes de uma mistura ou de uma solução têm um papel importante na termodinâmica de soluções. Estas propriedades são denominadas grandezas parciais molares. Assim, por exemplo, numa solução líquida de etanol e água, referimo-nos ao volume parcial molar do etanol e ao volume parcial molar da água na solução, e os seus valores são, em geral, diferentes dos volumes do etanol puro e da água pura na mesma temperatura e pressão que a solução. Quando a solução é ideal, o volume parcial molar de um componente em solução é igual ao volume molar do componente puro na mesma temperatura e pressão.

Na grande maioria, os problemas industriais envolvem apenas as fases líquida e vapor, embora, às vezes, existam sistemas vapor-sólido, líquido-sólido, sólido-sólido, e vapor-líquido-sólido.

### 2.2.1.1 – Fugacidade e Coeficiente de Fugacidade

A energia livre de Gibbs é uma função de estado de importância especial na termodinâmica química em virtude da sua relação única com a temperatura e a pressão por intermédio da equação básica:

$$\partial G = -S\partial T + V\partial P \quad (2.1)$$

Esta equação, aplicada a 1 mol de um fluido  $i$  puro, a  $T$  constante, fica

$$\partial G = V_i \partial P \quad (2.2)$$

Para um gás ideal temos

$$V_i = \frac{RT}{P}$$

substituindo

$$\partial G = RT \frac{\partial P}{P}$$

$$\text{Ou } \partial G_i = RT \partial \ln P \quad (2.3)$$

Embora esta equação seja correta, apenas para um gás ideal, a simplicidade da sua forma sugere a conveniência de se substituir a pressão  $P$  por uma nova coordenada de maneira a torná-la, por definição, uma equação com validade universal, temos:

$$\partial G_i = RT \ln(f_i) \quad (T \text{ constante}) \quad (2.4)$$

onde  $f_i$ , a fugacidade do componente  $i$  puro, é uma coordenada de  $i$  com as unidades de pressão.

Define-se a fugacidade de modo que ela seja igual à pressão quando o gás for ideal. Em virtude de o único estado de um gás real, que se representa um estado de gás ideal, ser o estado de pressão nula, o enunciado formal que completa a definição de  $f_i$  é

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{f_i}{P} \right) = 1 \quad (2.5)$$

As equações (2.4) e (2.5) definem a fugacidade de uma substância pura. A fugacidade de um componente em solução  $\hat{f}_i$  é definida de forma semelhante.

A expressão análoga à equação (2.4) é

$$\partial \bar{G}_i = RT \ln(\hat{f}_i) \quad (2.6)$$

Esta definição completa-se pela exigência, análoga a equação (2.5), de que:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{\hat{f}_i}{X_i P} \right) = 1 \quad (2.7)$$

Para gases ideais, pode ser escrita da forma:

$$\hat{f}_i = X_i P \quad (2.8)$$

O produto  $X_i P$  é conhecido como a pressão parcial  $P_i$  do componente  $i$  na mistura gasosa e é frequentemente usado na análise dos equilíbrios de fase e químico. Uma vez que, por definição,  $P_i = X_i P$  podemos escrever:

$$\sum P_i = \sum X_i P = P \sum X_i = P \quad (2.9)$$

Isto é, a pressão de uma mistura gasosa é igual à soma das pressões parciais dos seus componentes individuais.

Para uma mistura de gases ideais, a pressão parcial é igual à pressão do componente puro. No entanto, para gases reais isto não se aplica e a pressão parcial não tem significado físico.

Quando a pressão se aproxima de zero, o volume molar de um gás se aproxima de infinito e a energia livre de Gibbs de menos infinito. Mas a fugacidade é definida de modo que ela se aproxime da pressão quando  $P$  tende a zero. O fato da fugacidade permanecer limitada constitui a principal razão de ter maior utilidade em muitas aplicações.

O coeficiente de fugacidade é definido como a razão entre a fugacidade de uma substância e sua pressão. Seguem as definições para Substância pura:

$$\Phi_i = \frac{f_i}{P} \quad (2.10)$$

Componente de uma solução:

$$\hat{\Phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{X_i P} \quad (2.11)$$

Os valores de  $\Phi_i$  e  $\hat{\Phi}_i$  são facilmente calculados a partir de dados ou de relações de  $P$ ,  $V$  e  $T$ .

Combinando as equações (2.2) e (2.6) com a derivada do logaritmo da expressão que define  $\Phi_i$  (2.10) têm-se:

$$\partial \ln(\Phi_i) = \frac{PV_i}{RT} \frac{\partial P}{P} - \frac{\partial P}{P} \quad (\text{T constante}) \quad (2.12)$$

Como  $Z_i = \frac{PV_i}{RT}$ , têm-se:

$$\partial \ln \Phi_i = (Z_i - 1) \frac{\partial P}{P} \quad (\text{T constante}) \quad (2.13)$$

Integrando do estado de pressão nula até o estado de pressão  $P$ , chega-se a equação desejada:

$$\ln(\Phi_i) = \int_0^P (Z_i - 1) \frac{\partial P}{P} \quad (\text{T constante}) \quad (2.14)$$

### 2.2.1.2 – Coeficientes de Atividade

Uma grandeza em excesso é definida como a diferença entre o valor da grandeza numa solução real e o valor que seria calculado, nas mesmas condições de  $T$ ,  $P$  e de  $X$ , pelas equações de uma solução ideal.

Por definição:

$$M^E = M - M^{id} \quad (2.15)$$

e

$$\Delta M^E = \Delta M - \Delta M^{id} \quad (2.16)$$

onde  $M^E$  é a grandeza em excesso da solução e  $\Delta M^E$  a grandeza de mistura em excesso.

Há também uma grandeza parcial molar em excesso definida como:

$$\overline{M}_i^E = \overline{M}_i - \overline{M}^{id} \quad (2.17)$$

A mais importante grandeza em excesso, das que representam funções novas e úteis, é a energia livre de Gibbs (entalpia livre), que tem a seguinte expressão:

$$G^E = \Delta G - RT \sum (X_i \ln X_i) \quad (2.18)$$

Os valores de  $G^E$  dependem das escolhas dos estados padrões de  $G_i^0$ . A divisão da eq.(2.18) por RT coloca-a numa forma adimensional:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{\Delta G}{RT} - \sum (X_i \ln X_i) \quad (2.19)$$

Sabendo que  $\frac{\Delta G}{RT} = \sum (X_i \ln \hat{a}_i)$ , a equação (2.19) fica:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum \left( X_i \ln \frac{\hat{a}_i}{X_i} \right) \quad (2.20)$$

e pode ser escrita como:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum (X_i \ln \gamma_i) \quad (2.21)$$

onde  $\gamma_i$  é denominado *coeficiente de atividade* e constitui uma importante função auxiliar nas aplicações da termodinâmica ao equilíbrio de fase.

Por definição  $\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^0}$ , então

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{X_i f_i^0} \quad (2.22)$$

Reescrevendo a equação (2.21) em termos da definição de grandeza parcial molar, têm-se que:

$$\ln \gamma_i = \left. \frac{\partial (nG^E / RT)}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_j} \quad (2.23)$$

As grandezas de excesso são usadas primordialmente com os líquidos, para os quais raramente se conhecem equações de estado adequadas. Na verdade, as equações de  $G^E$  fazem papel de equações de estado. Com os gases, o conhecimento das equações de estado torna inútil o tratamento com funções de excesso, pois se podem calcular diretamente as propriedades pertinentes à solução.

## 2.2.2 – Condição de Equilíbrio de Fases

No estado de equilíbrio, ocorrem variações diferenciais no sistema, a  $T$  e  $P$  constantes, não podendo produzir qualquer modificação em  $G^t$ . Por isto, um critério geral para o equilíbrio de um sistema é:

$$(\partial G^t)_{T,P} = 0 \quad (2.24)$$

Restringindo-se agora ao equilíbrio de fase, imaginemos um sistema fechado. A definição de  $\partial G$  pode ser escrita para cada fase:

$$\partial(nG)^\alpha = -(nS)^\alpha \partial T + (nV)^\alpha \partial P + \sum(\mu_i^\alpha \partial n_i^\alpha)$$

$$\partial(nG)^\beta = -(nS)^\beta \partial T + (nV)^\beta \partial P + \sum(\mu_i^\beta \partial n_i^\beta)$$

onde os índices  $\alpha$  e  $\beta$  indicam as duas fases. Observe que  $T$  e  $P$ , por hipótese, são uniformes nas duas fases. Somando as duas equações e impondo a condição de equilíbrio (eq. 2.24), o resultado é:

$$\partial(G^t)_{T,P} = \sum(\mu_i^\alpha \partial n_i) + \sum(\mu_i^\beta \partial n_i) = 0 \quad (2.25)$$

Como o sistema é fechado, o balanço de massa exige, então, que:

$$\partial n_i^\alpha = -\partial n_i^\beta$$

Por isto, temos:

$$\sum(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) \partial n_i^\alpha = 0$$

Podemos generalizar este resultado para mais que duas fases, considerando o equilíbrio aos pares. O resultado geral, expresso para  $\pi$  fases e  $N$  espécies químicas, é:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.26)$$

Uma outra forma de critério geral de equilíbrio, igualmente útil, se deduz facilmente uma vez que  $\mu_i = \bar{G}_i$  e é descrita a seguir:

$$\partial \mu_i = RT \partial \ln(\hat{f}_i) \quad (T \text{ constante})$$

A integração fornece

$$\mu_i = RT \ln(\hat{f}_i) + \theta_i \quad (2.27)$$

onde  $\theta_i$  é uma constante que só depende da temperatura. Uma vez que todas as fases estão na mesma temperatura, a substituição das expressões de  $\mu_i$  na equação (2.26) conduz a:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.28)$$

Para fase vapor:

$$\hat{f}_i^V = \hat{\Phi}_i^V Y_i P$$

E para fase líquida:

$$\hat{f}_i^L = X_i \gamma_i f_i^0$$

onde  $f_i^0$  é a fugacidade de referência (arbitrária). No presente trabalho, a fugacidade de referência é definida como a fugacidade do componente puro na temperatura do sistema a pressões baixas.

A equação (2.28) fica, então:

$$\hat{\Phi}_i^V Y_i P = X_i \gamma_i P_i^S \quad (2.29)$$

onde  $P_i^S$  é a pressão de saturação do componente puro na temperatura do sistema.

## 2.2.2.1 – Modelos Termodinâmicos

### 2.2.2.1.1 – Coeficientes de Atividade – modelos de cálculo

Nesta seção estamos interessados em misturas para as quais os modelos de equação de estado não se aplicam. Nestes casos é preciso estimar  $\bar{G}^E$  ou  $\Delta\bar{G}_{mix}$  de forma empírica ou semi-teórica. Falaremos de dois modelos empíricos a seguir.

#### • Modelo de Margules

Uma das mais simples representações de  $G^E$  (para misturas binárias) que satisfaz o critério da equação (2.18), segundo Sandler (1989), é:

$$\frac{G^E / RT}{X_1 X_2} = A_{21} X_1 + A_{12} X_2 \quad (2.30)$$

$$\text{Como } \ln \gamma_i = \left. \frac{\partial (nG^E / RT)}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_j},$$

$$\gamma_1 = \exp\left\{\frac{\bar{G}_1^E}{RT}\right\} = \exp\left\{X_2^2[A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})X_1]\right\}$$

e  $\gamma_2 = \exp\left\{X_1^2[A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})X_2]\right\}$  (2.31)

onde  $A_{21}$  e  $A_{12}$  são os parâmetros e  $X_1$  e  $X_2$  são as frações molares dos componentes da mistura.

• **Modelo de Van Laar**

Por causa de sua flexibilidade, simplicidade e habilidade na descrição de muitos sistemas, a equação de Van Laar é muito usada na prática. Esta equação também é derivada da expansão geral da energia de excesso e leva em consideração as frações efetivas de volume e as interações moleculares (HENLEY & SEADER, 1981).

$$\frac{G^E / RT}{X_1 X_2} = \frac{A_{12} A_{21}}{A_{12} X_1 + A_{21} X_2} \quad (2.32)$$

E os coeficientes são dados por:

$$\gamma_1 = \exp\left[\frac{A_{12}}{\left(1 + \frac{A_{12} X_1}{A_{21} X_2}\right)^2}\right]$$

$$\text{E } \gamma_2 = \exp\left[\frac{A_{21}}{\left(1 + \frac{A_{21} X_2}{A_{12} X_1}\right)^2}\right] \quad (2.33)$$

Uma outra classe de modelos para energia livre de Gibbs pode ser formulada a partir do conceito de “composição local”. Falaremos, a seguir, de três modelos advindos deste conceito que deriva da seguinte consideração: a concentração média de moléculas “j” em volta de uma molécula central “i” não será, em geral, a mesma concentração média de moléculas “j” em volta de uma molécula central “j”. A composição local na vizinhança das moléculas “i” ou “j” depende, do caminho especificado pelo modelo, do tamanho relativo das



interações energéticas moleculares “i-i”, “i-j” e “j-j” (FREDENSLEUND, A. et al,1969).

Os três modelos são descritos a seguir:

• **Modelo de Wilson**

$$\ln \gamma_k = 1 - \ln \sum_j X_j \Lambda_{kj} - \sum_i \frac{X_i \Lambda_{ik}}{\sum_j X_j \Lambda_{ij}} \quad i \text{ e } j = 1, 2, \dots, M \quad (2.34)$$

$$\Lambda_{ij} \equiv \frac{V_j}{V_i} \exp \left[ -\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right]$$

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ji}; \Lambda_{ij} \neq \Lambda_{ji}$$

A equação acima nos dá o coeficiente de atividade do componente  $K$  numa mistura com  $M$  componentes. Os parâmetros  $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$  podem ser obtidos a partir de dados binários. Para cada par “binário” possível em uma solução multicomponente, dois parâmetros são necessários. A equação de Wilson é, em geral, utilizada para representar o equilíbrio líquido-vapor e não deve ser usada para representar o equilíbrio líquido-líquido.

• **Modelo NRTL (Non-Randon, Two-Liquid)**

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} X_j}{\sum_l G_{lj} X_l} + \sum_j \frac{X_j G_{ij}}{\sum_l G_{lj} X_l} \left[ \tau_{ij} - \frac{\sum_r X_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_l G_{lj} X_l} \right] \quad i, j, l \text{ e } r = 1, 2, \dots, M \quad (2.35)$$

$$\tau_{ji} = \frac{(g_{ji} - g_{ii})}{RT}; \quad g_{ji} = g_{ij}; \tau_{ji} \neq \tau_{ij}$$

$$G_{ij} = \exp(\alpha_{ji} \tau_{ji}); \quad \alpha_{ji} = \alpha_{ij}$$

Os parâmetros  $(g_{ij} - g_{ii})$  e  $\alpha_{ji} (= \alpha_{ij})$  podem ser obtidos a partir de dados binários. Para cada par “binário” possível na mistura, três parâmetros são necessários. A equação NRTL pode ser usada para representar equilíbrio líquido-vapor ou líquido-líquido.

• **Modelo UNIQUAC**

No modelo UNIQUAC, a expressão para o coeficiente de atividade contém duas partes: a parte combinatória e a contribuição residual. O modelo é expresso como:

$$\ln \gamma_k = \ln \gamma_k^C + \ln \gamma_k^R$$

A contribuição combinatória é dada por:

$$\ln \gamma_k^C = \ln \frac{\phi_k}{X_k} + \frac{Z}{2} q_k \ln \frac{\theta_k}{\phi_k} + l_k \frac{\phi_k}{X_k} \sum_j X_j l_j \quad (2.36)$$

$$l_k = \frac{Z}{2} (r_k - q_k) - (r_k - 1); z = 10$$

$$\theta_k = \frac{q_k X_k}{\sum_j q_j X_j}; \quad \phi_k = \frac{r_k X_k}{\sum_j r_j X_j}; \quad j = 1, 2, \dots, M$$

As constantes  $r_k$  e  $q_k$  são, respectivamente medidas de volume molecular de Van der Waals e área superficial molecular, obtidas a partir de um método de contribuição de grupos (UNIFAC).

A contribuição residual é dada por:

$$\ln \gamma_k^R = q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{jk} \right) - \sum_j \left( \frac{\theta_j \tau_{kj}}{\sum_i \theta_i \tau_{ij}} \right) \right]; \quad i \text{ e } j = 1, 2, \dots, M \quad (2.37)$$

$$\tau_{ij} \equiv \exp \left[ - \frac{u_{ij} - u_{ii}}{RT} \right]$$

$$u_{ji} = u_{ij}; \quad \tau_{ji} = \tau_{ij}$$

Os parâmetros  $(u_{ji} - u_{ii})$  podem ser obtidos a partir de dados binários. Para cada par possível na solução, dois parâmetros são necessários. A equação do UNIQUAC pode representar tanto equilíbrio líquido-líquido quanto líquido-vapor.

• **Método de contribuição de grupos (UNIFAC)**

O método do UNIFAC para prever coeficientes de atividade para fase líquida é baseado na equação do UNIQUAC (2.36), onde o volume molar e o parâmetro de área superficial do termo combinatório são dados por:

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (2.38)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (2.39)$$

$v_k^{(i)}$  é o número de grupos funcionais do tipo “ $k$ ” na molécula “ $i$ ”,  $R_k$  e  $Q_k$  são os parâmetros de área e de volume, respectivamente (HENLEY & SEADER, 1981).

### 2.2.2.1.2 – Coeficientes de Fugacidade – modelos de cálculo

Foram muitas as tentativas de representação dos dados PVT mediante uma única equação. O objetivo era o de encontrar uma equação que se pudesse ajustar aos dados de quaisquer substâncias mediante a escolha apropriada de parâmetros pertencentes à equação. Não foi até agora encontrada uma equação que atinja esses objetivos. Existem várias, no entanto, convenientes para diversas aplicações da engenharia.

Para fins de cálculo de coeficientes de fugacidade, admite-se que a mistura está *localmente* sob equilíbrio termodinâmico, com comportamento volumétrico na fase vapor descrito por uma equação de estado do tipo cúbico como Peng-Robinson ou Soave-Redlich-Kwong (SMITH & VAN ESS, 2000).

#### • Soave-Redlich-Kwong

A equação de Soave-Redlich-Kwong é (HENLEY & SEADER, 1981):

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{2a}{V(V+b)}$$

que escrita em termos adimensionais ( $Z = pV/RT$ ) apresenta a seguinte forma:

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0 \quad (2.38)$$

As constantes  $A$  e  $B$  dependem de  $T_{r_i}$ ,  $P_{r_i}$  e  $\omega_i$  e são descritas a seguir:

$$A_i = 0.42747 a_i \frac{P_{r_i}}{T_{r_i}^2}, \quad B_i = 0.08664 \frac{P_{r_i}}{T_{r_i}}, \quad A = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C y_i y_j A_{ij}$$

$$A_{ij} = (A_i A_j)^{\frac{1}{2}}, \quad B = \sum_{i=1}^C y_i B_i$$

$$a = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad \text{e} \quad m = 0.480 + 1.574\omega + 0.176\omega^2$$

### • Peng-Robinson

A equação de Peng-Robinson possui a seguinte forma (WALAS, 1985):

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{af(T)}{V^2 + 2bV - b^2}$$

$$\text{onde } f(T) = \left[ 1 + h \left( 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \right]^2$$

E em termos adimensionais:

$$Z^3 - Z^2(B-1) + Z(A-2B-3B^2) + B^2(1+B) - AB = 0 \quad (2.39)$$

As constantes  $A$  e  $B$  também dependem de  $T_r, P_r, e \omega$  e são descritas a seguir:

$$A = 0.45726 \frac{P_r}{T_r^2} \left[ 1 + h \left( 1 - T_r^{\frac{1}{2}} \right) \right]^2$$

$$B = 0.07780 \frac{P_r}{T_r}$$

$$h = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

### 2.2.2.2 – Modelo Escolhido

Para a escolha do modelo dos coeficientes de fugacidade e de atividade, a serem usados nos cálculos de eficiência da coluna de destilação, foram feitas várias simulações usando o matlab 6.5.

Foram simulados o diagrama T-XY e a curva de equilíbrio para uma mistura binária (etanol-água). Para cálculo do coeficiente de fugacidade, utilizaram-se duas equações de estado: Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson. Para cálculo do coeficiente de atividade utilizaram-se os modelos: Margules, Van Laar, Wilson, NRTL e UNIQUAC. Os parâmetros utilizados estão na tabela (2.1).

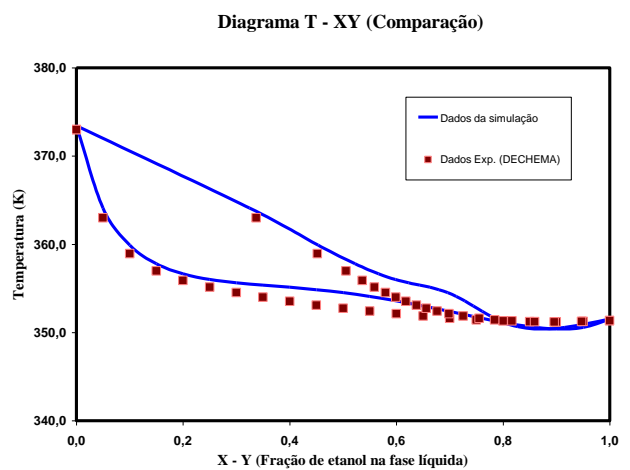
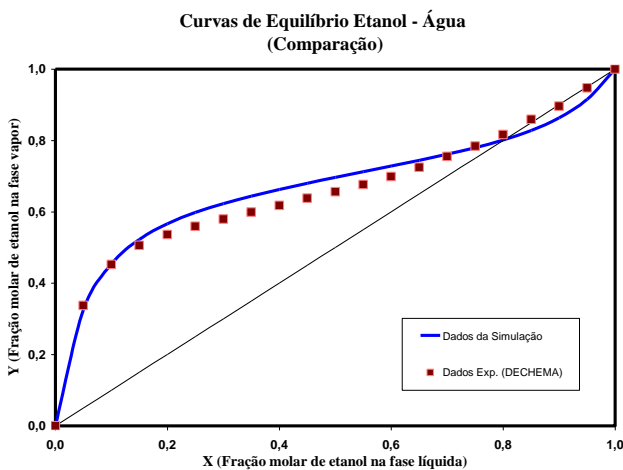
Os resultados obtidos através desses modelos foram comparados com dados experimentais do DECHEMA (1981) para o sistema álcool-água e estão apresentados a seguir:

Tabela 2.1 – Parâmetros Utilizados nas Simulações

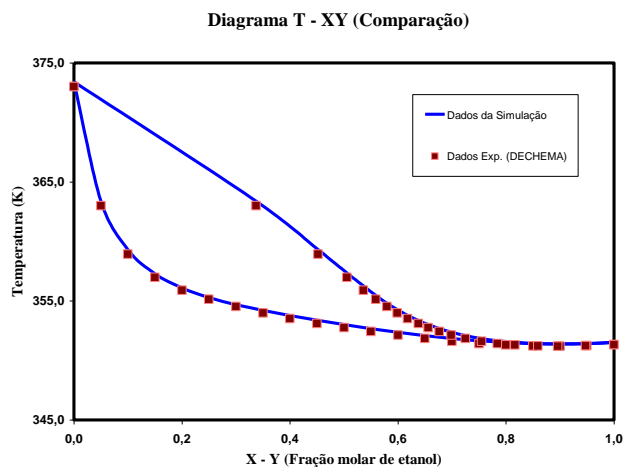
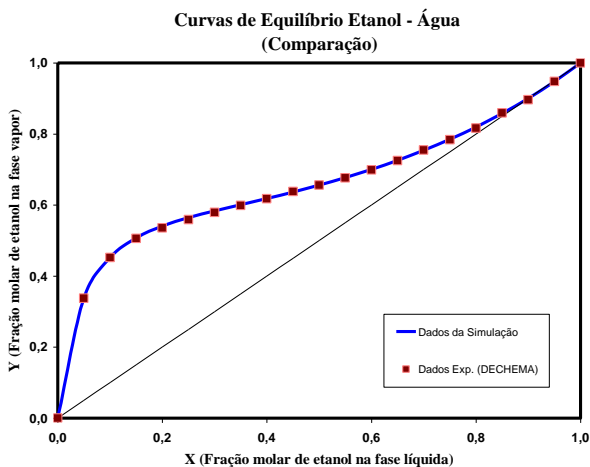
Parâmetros	A12	A21	Alpha12
MARGULES	1,6252	0,8610	
VAN LAAR	1,7693	0,9409	
WILSON	464,2336	926,2759	
NRTL	-114,8438	1376,3536	0,2983
UNIQUAC	6,5974	319,8115	

### 2.2.2.1 – Fase vapor (gás ideal)

#### ● Fase líquida –Margules



#### ● Fase líquida -Van Laar



● **Fase líquida – Wilson**

Curvas de Equilíbrio Etanol - Água  
(Comparação)

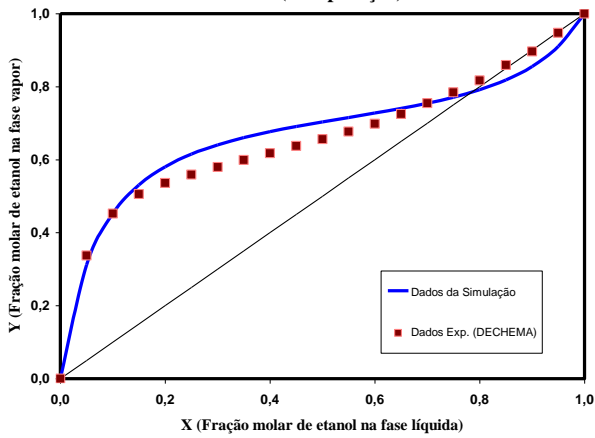
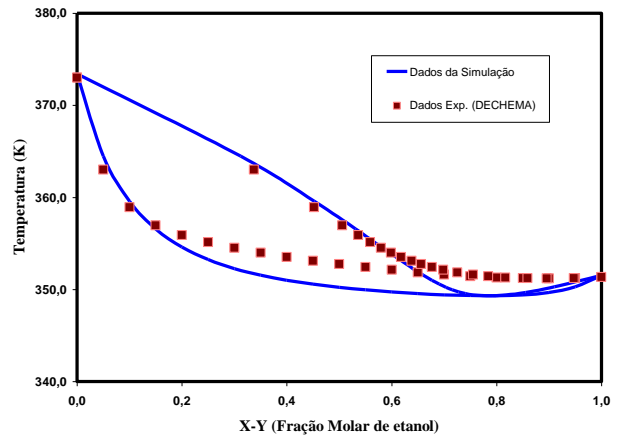


Diagrama T - XY (Comparação)



● **Fase líquida – NRTL**

Curvas de Equilíbrio Etanol - Água  
(Comparação)

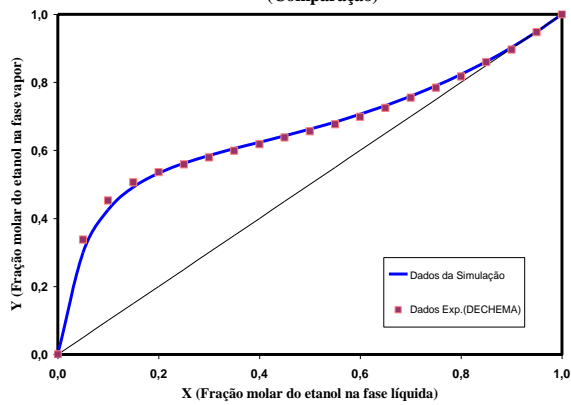
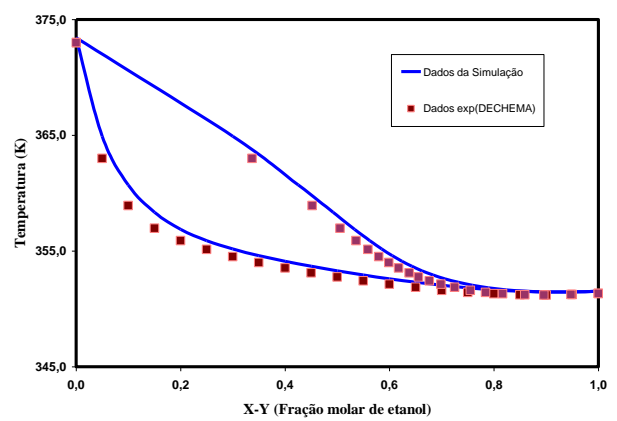


Diagrama T - XY (comparação)



● **Fase líquida – UNIQUAC**

Curvas de Equilíbrio Etanol - Água  
(Comparação)

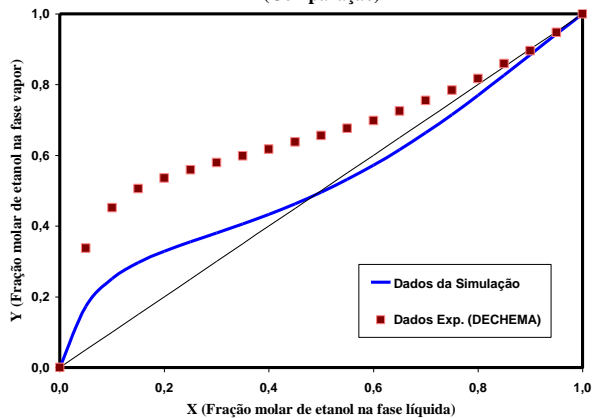
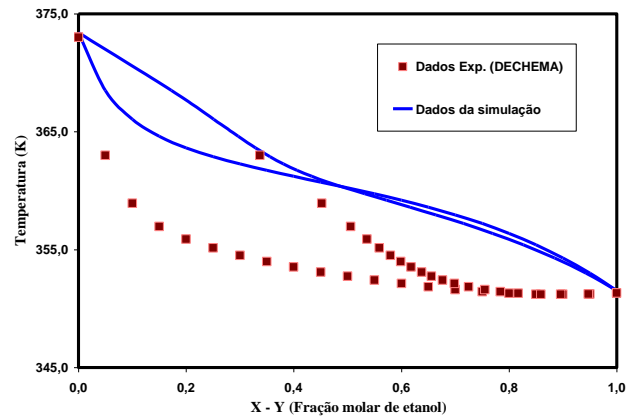
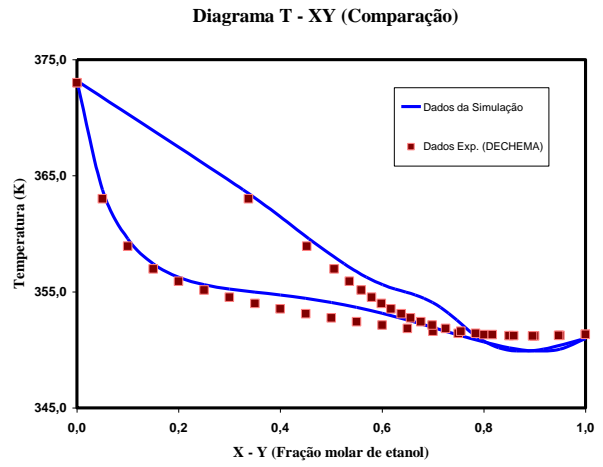
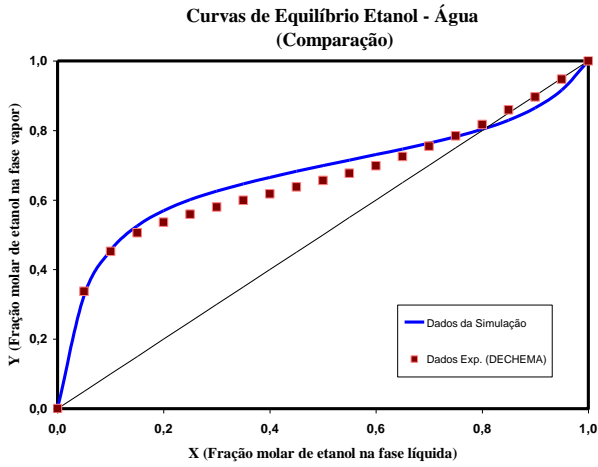


Diagrama T - XY (Comparação)

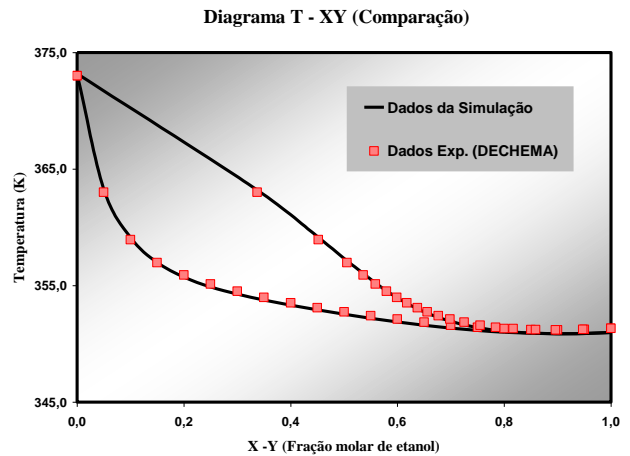
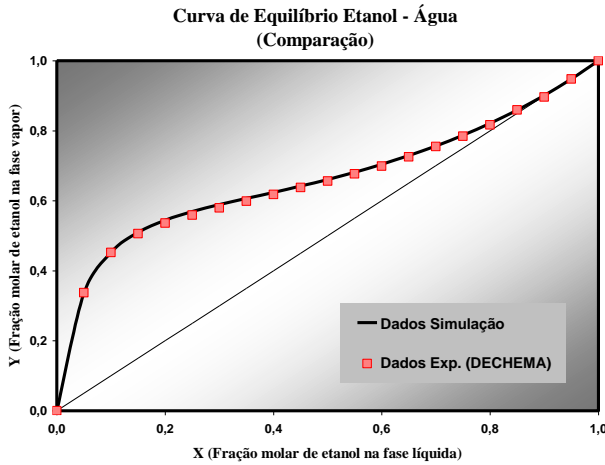


## 2.2.2.2 – Fase Vapor (Soave-Redlich-Kwong)

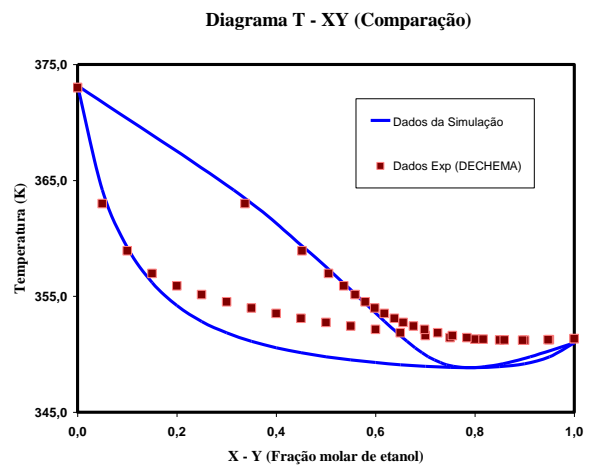
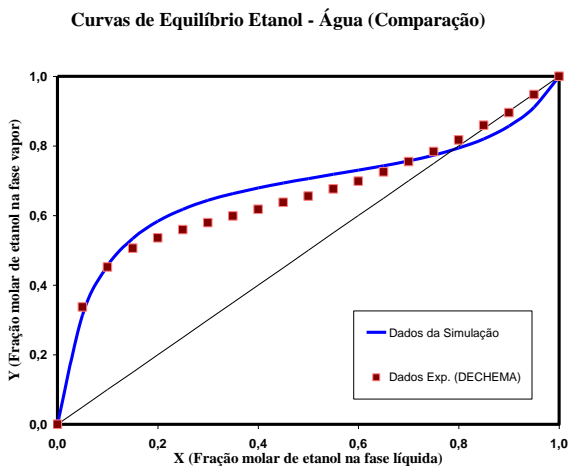
### ● Fase Líquida –Margules



### ● Fase Líquida -Van Laar



### ● Fase Líquida –Wilson



● **Fase líquida – NRTL**

Curvas de Equilíbrio Etanol - Água (Comparação)

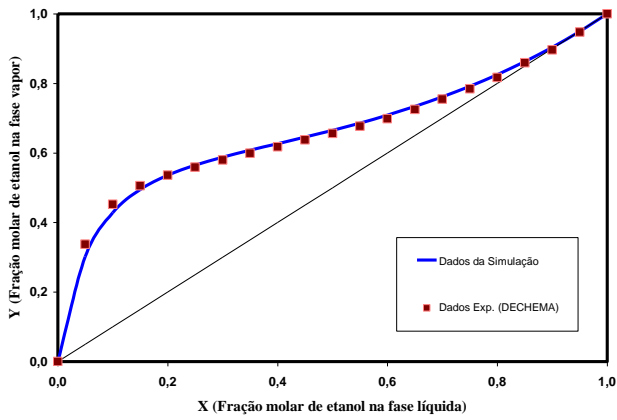
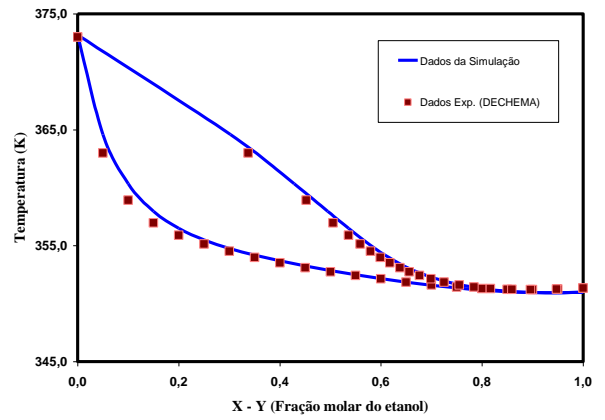


Diagrama T - XY (Comparação)



● **Fase líquida – UNIQUAC**

Curvas de Equilíbrio Etanol - Água (Comparação)

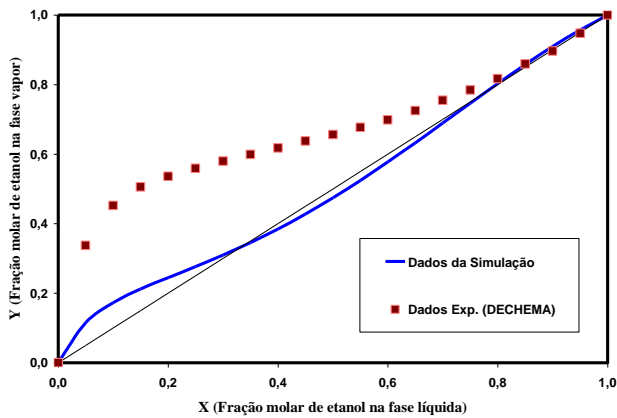
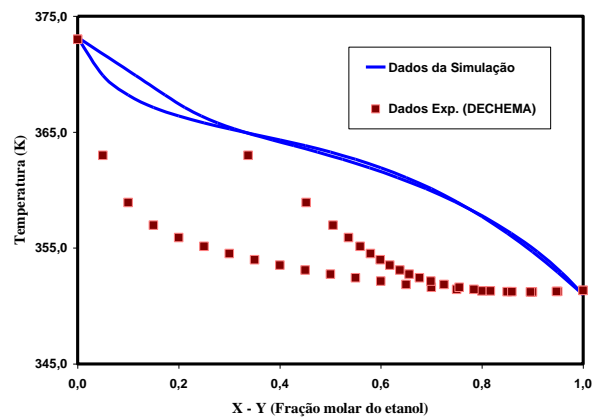


Diagrama T - XY (Comparação)



**2.2.2.3 – Fase Vapor (Peng-Robinson)**

● **Fase líquida – Margulês**

Curvas de Equilíbrio Etanol - Água (Comparação)

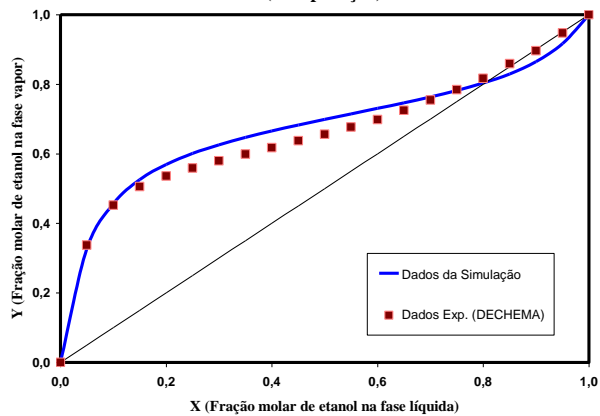
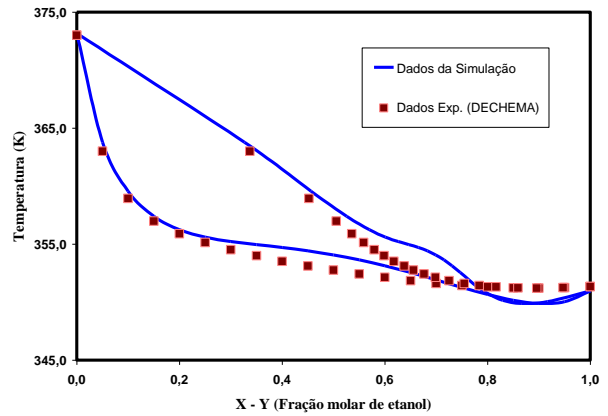


Diagrama T - XY (Comparação)





● **Fase líquida - Van Laar**

Curvas de Equilíbrio Etanol - Água (Comparação)

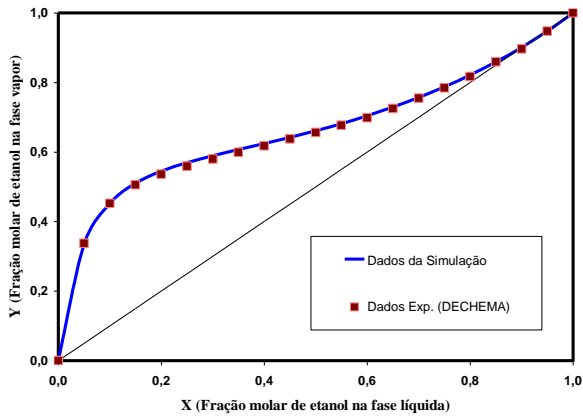
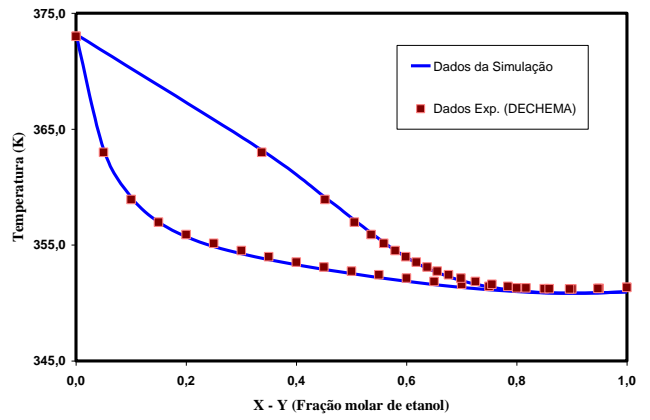


Diagrama T - XY (Comparação)



● **Fase líquida - Wilson**

Curvas de Equilíbrio Etanol - Água (Comparação)

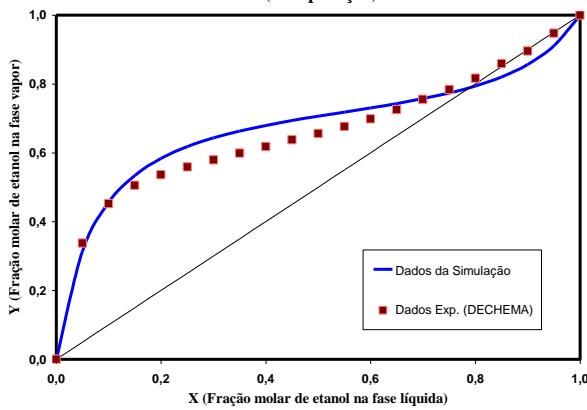
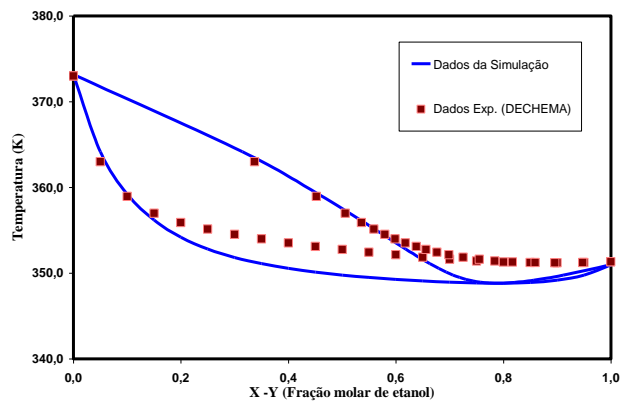


Diagrama T - XY (Comparação)



● **Fase líquida - NRTL**

Curvas de Equilíbrio Etanol - Água (Comparação)

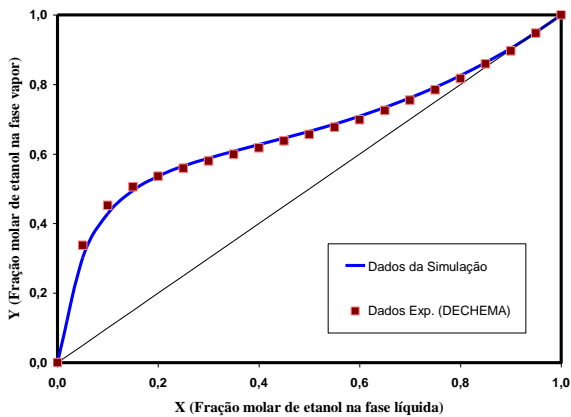
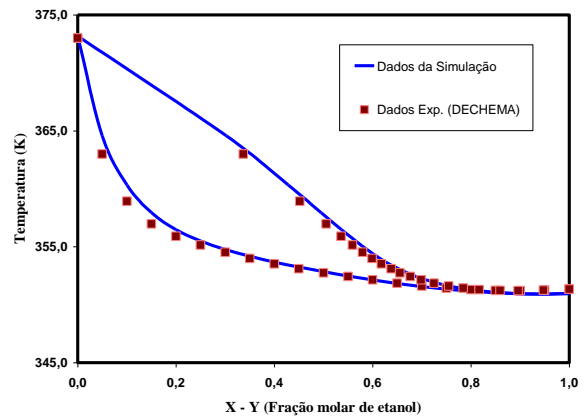
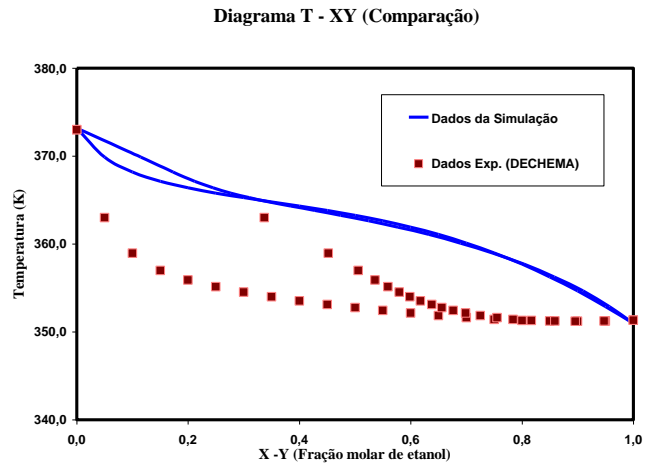
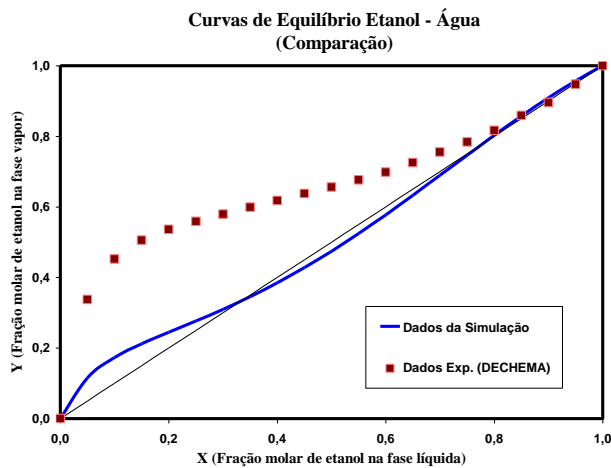


Diagrama T - XY (Comparação)



● **Fase líquida – UNIQUAC**



**2.2.2.4 – Comparação**

Tabela 2.2 – Comparação (Simulação X Dados Experimentais – DECHEMA (1981))

		Temperatura		Y (Fração molar de etanol na fase vapor)	
F. Vapor	F. Líq	Desvio máximo	Desvio médio	Desvio máximo	Desvio médio
Gás Ideal	Margules	1,7633	0,7604	0,0453	0,0128
	van Laar	0,3985	0,2465	0,0054	0,0013
	Wilson	-2,5258	-1,4658	0,0616	0,0149
	NRTL	1,9081	0,6528	0,0373	0,0007
	UNIQUAC	7,7546	5,8136	-0,2087	-0,1204
SRK	Margules	1,3336	0,3380	0,0480	0,0150
	van Laar	-0,3579	-0,1764	0,0102	0,0039
	Wilson	-2,9665	-1,8984	0,0645	0,0171
	NRTL	0,9924	0,2294	0,0240	0,0022
	UNIQUAC	10,8128	7,7561	-0,2937	-0,1417
PR	Margules	1,3199	0,3247	0,0481	0,0150
	van Laar	-0,3747	-0,1895	0,0103	0,0040
	Wilson	-2,9800	-1,9188	0,0646	0,0172
	NRTL	1,5806	0,2161	-0,0351	0,0023
	UNIQUAC	10,8028	7,7441	-0,2937	-0,1417

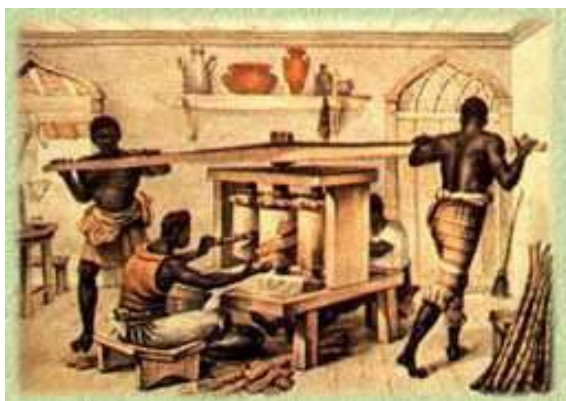
Baseando-se nos resultados acima foi escolhido, para cálculos dos coeficientes de atividade, o modelo de Van Laar e para cálculos dos coeficientes de fugacidade, Soave Redlich Kwong.



## Capítulo 3 – DESTILAÇÃO

### 3.1 – Introdução

A destilação é um processo de separação e purificação muito antigo. Pelos escritos de historiadores, como Kopp e Bertholet, sabe-se que a primeira descrição registrada de uma destilação em batelada (não contínua) ocorreu na época de Cleópatra, no Egito; embora seja possível deduzir que, de alguma forma, a destilação já era conhecida 1000 a 2000 anos antes, devida a existência, nesta época, de produtos como óleos essenciais, remédios, perfumes, bebidas alcoólicas, etc [PETROBRAS, 2005].



Ainda no Brasil Colônia, um processo bastante conhecido (e apreciado) de destilação era largamente empregado. A aguardente de cana, produto obtido após a destilação do caldo de cana de açúcar fermentado, servia até como moeda para a compra de escravos [MUSEU DA CACHAÇA, 2005].

**Figura 3.1 – Produção de aguardente no Brasil colônia**

A destilação é um processo de separação dos componentes de uma mistura de líquidos miscíveis, baseado na diferença dos pontos de ebulição dos seus componentes individuais.

As primeiras tentativas da destilação do petróleo utilizaram métodos bem rudimentares. Os equipamentos usados eram conhecidos como destiladores ou alambiques. O processo era descontínuo ou também conhecido como "em batelada". Na época, além do desconhecimento das diferentes propriedades do petróleo, a utilização comercial não exigia uma boa qualidade para os produtos destilados. As primeiras refinarias eram, na realidade, destilarias. É claro que, no início da indústria do petróleo, não se tinha interesse em produzir todos os

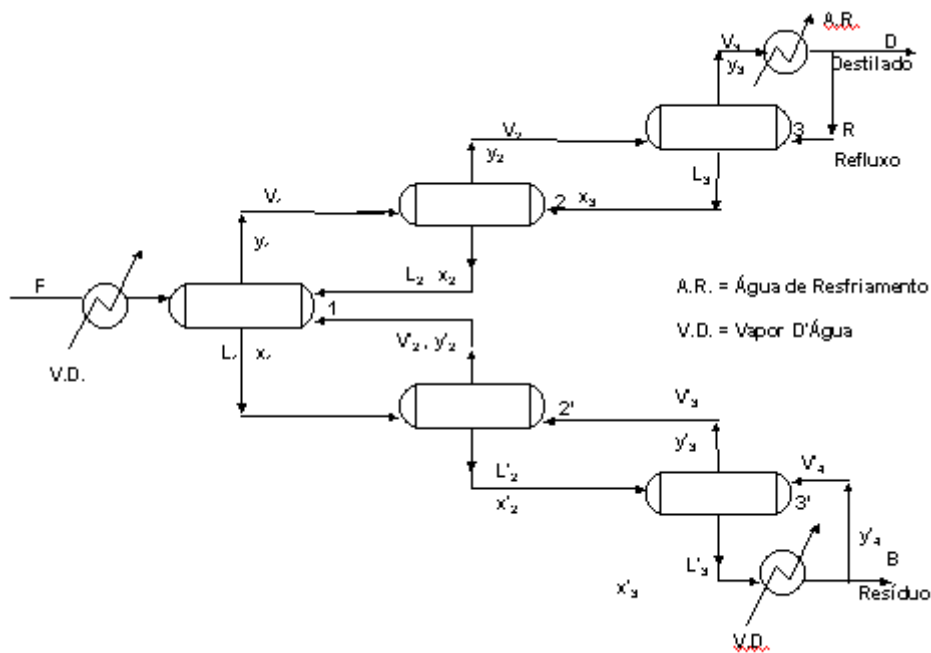
derivados existentes nos dias atuais, nem na qualidade exigida atualmente. O processo de destilação passou por um forte procedimento evolutivo, em função de pesquisas e busca de melhor qualidade dos produtos acabados.

Este processo de separação de componentes por intermédio de vaporizações e condensações sucessivas, devido às diferentes volatilidades das substâncias, torna possível a obtenção de dois produtos, um com teor elevado dos componentes mais voláteis e outros nos menos voláteis.

O processo de condensações e vaporizações parciais e sucessivas é capaz de obter dois produtos de alta pureza, porém em quantidades muito pequenas. Ao mesmo tempo, haveria um grande número de produtos de composição intermediária sem uma aplicação específica. Além disso, são necessários muitos permutadores, condensadores ou vaporizadores intermediários entre os estágios de equilíbrio.

Uma melhoria óbvia do processo seria remover esses permutadores intermediários, colocando apenas um condensador de maior capacidade no último estágio de equilíbrio da seção de purificação, para condensar total ou parcialmente o vapor desse estágio, e assim devolver ao estágio inferior parte do líquido condensado, que vai servir como fonte de resfriamento dos vapores. Analogamente, seria colocado um único vaporizador de maior capacidade no último estágio da seção de purificação para vaporizar total ou parcialmente o líquido desse estágio. O vapor formado seria devolvido àquela seção para servir como fonte de aquecimento dos líquidos.

Paralelamente, os líquidos formados nos estágios intermediários da seção de purificação do componente mais volátil seriam devolvidos aos estágios anteriores bem como os vapores formados na seção de purificação do componente menos volátil. O esquema está mostrado na figura (3.2) a seguir.



**Figura 3.2 - Destilação Multi-Estágios com Refluxo**

O que se observa da figura é que em cada estágio um vapor saturado entra em contato com um líquido saturado, o que resulta em:

- 1) uma temperatura final intermediária entre as temperaturas do vapor e do líquido, devida a troca de calor entre eles;
- 2) um vapor e um líquido de composições diferentes dos originais devido à condensação preferencial do mais pesado presente no vapor e uma vaporização preferencial do mais leve presente no líquido.

Como conseqüência disto, o vapor formado sai do estágio a uma temperatura menor do que o vapor original e mais enriquecido no componente mais volátil. O líquido, que está em equilíbrio com esse vapor formado, sai do estágio a uma temperatura maior e mais enriquecido no componente menos volátil (i.e. mais empobrecido no componente mais leve) do que o líquido original.

Essas mesmas ações de vaporização e condensação parciais ocorrerão nos outros estágios da seqüência. Em outras palavras, revaporização preferencial dos mais leves e recondensação parcial dos mais pesados ocorre dentro de cada estágio.

Como conclusão final desta solução, tem-se:

- 1) quanto maior for o número de estágios empregados na seqüência, maior será o grau de pureza dos produtos;
- 2) quanto maior a quantidade de condensado que retorna, melhor será o grau de separação, pois maior será o grau de enriquecimento do vapor no componente mais volátil. Este retorno de condensado é conhecido como refluxo.

Estas duas variáveis, número de estágios e a vazão de refluxo, são as variáveis consideradas em um projeto a fim de obter o grau de separação desejado.

É claro que, embora possa se idealizar um sistema de separação conforme apresentado na figura (3.2), não é muito fácil implementá-lo de uma forma industrial. Esta mesma idéia pode ser utilizada em um equipamento com uma capacidade de processar maiores volumes de carga, sem afetar a qualidade dos produtos. Este equipamento é conhecido como **Torre ou Coluna de Destilação** ou também **Torre ou Coluna de Fracionamento** [PETROBRAS, 2005].

### **3.1.1 – Torre ou Coluna de Destilação**

As torres de destilação funcionam de acordo com os princípios da destilação fracionada e de forma idêntica ao sistema descrito no item anterior, quando os vasos são substituídos por um dispositivo de contato líquido-vapor. Ou seja, cada estágio da destilação fracionada é constituído fisicamente por uma chapa especial metálica, denominada de bandeja ou prato. Nestes pratos, teremos que dar condições ao vapor proveniente de um prato inferior para borbulhar no líquido em ebulição, que escoar pelo prato considerado, e ao líquido para escoar horizontalmente através de um gradiente hidráulico, ou seja, um desnível entre o ponto de chegada e de descida do líquido. A torre, então, deve ser dotada de dispositivos que permitam este escoamento do vapor e do líquido, o que garantirá o contacto entre eles e a conseqüente transferência de calor e massa. Estes dispositivos podem ser pratos, chicanas ou recheios [PETROBRAS,2005].

### 3.1.1.1 – Pratos

O prato é uma chapa metálica especial de forma circular com uma área central (dotada de perfurações) por onde passa o vapor. Os pratos podem ser de três tipos: pratos perfurados, pratos com borbulhadores e pratos valvulados. Possuem uma calha também conhecida como "downcomer" que descarrega o líquido para a bandeja inferior. O nível do líquido nos pratos é controlado pela altura do vertedor acima do prato e pela perda de carga no escoamento do prato superior para o prato em consideração.

Se tiverem como acessório adicional, um pequeno cilindro (chaminé) ao redor das perfurações cobertas por uma campânula ligeiramente afastada, de maneira a formar um canal entre a chaminé e a campânula, o prato é dito com borbulhadores. As campânulas possuem aberturas laterais na sua parte mais baixa [PETROBRAS,2005].

### 3.2 - Cálculo do nº de estágios (método Mc Cabe Thiele)

O método Mc Cabe Thiele, aplicado ao cálculo do número de estágios de equilíbrio em destilação de misturas binárias, baseia-se na representação das equações de balanço de massa através de retas no diagrama X-Y, transformando a solução de um problema num simples exercício de geometria analítica.

Essas equações são obtidas a partir de balanços por componente em determinadas partes da coluna de destilação. Como exemplo, o balanço de um dado componente numa envoltória é mostrado na figura (3.3), a seguir:

$$V_n Y_n = L_{n+1} X_{n+1} + DX_D$$

(3.1)



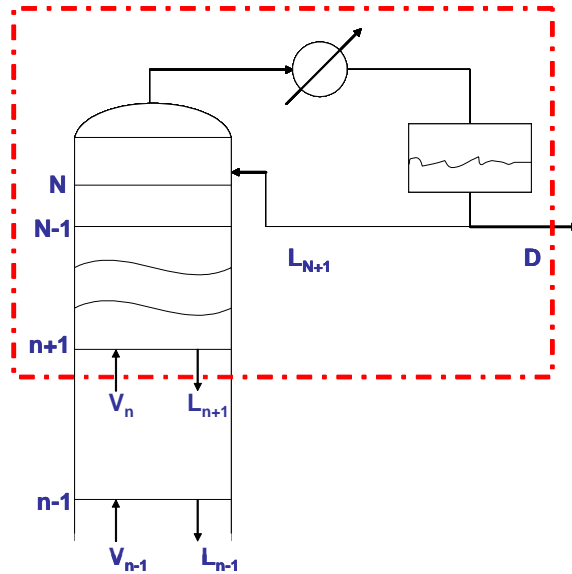


Figura 3.3 – Envoltória na Seção de Absorção

Dividindo a equação por  $V_n$ , o balanço por componente assume a forma de uma equação de reta:

$$Y_n = \frac{L_{n+1}}{V_n} X_{n+1} + \frac{DX_D}{V_n} \quad (3.2)$$

onde  $\frac{L_{n+1}}{V_n}$  é o coeficiente angular e  $\frac{DX_D}{V_n}$ , o coeficiente linear da reta.

Se assumirmos que:

- O calor latente de vaporização da mistura é igual à média dos calores latentes de cada espécie (constante ao longo de cada seção);
- Todos os efeitos térmicos iguais a zero.

A partir dessas suposições resulta a hipótese de fluxos molares de líquido e de vapor constantes ao longo de qualquer seção da coluna, onde nem massa nem energia é adicionada ou retirada, pois para cada mol de líquido que vaporiza, haverá um mol de vapor que se condensa em cada estágio.

Nessas condições, os índices da equação (3.2) podem ser omitidos e escrevemos uma equação geral para aquela seção da coluna.

$$Y_n = \frac{L}{V} X_{n+1} + \frac{DX_D}{V_n} \quad (3.3)$$

Analogamente, podemos escrever o balanço material para uma envoltória no fundo da coluna, exemplificado na figura (3.4) a seguir:

$$V'Y_m = L'X_{m-1} + BX_B \quad (3.4)$$

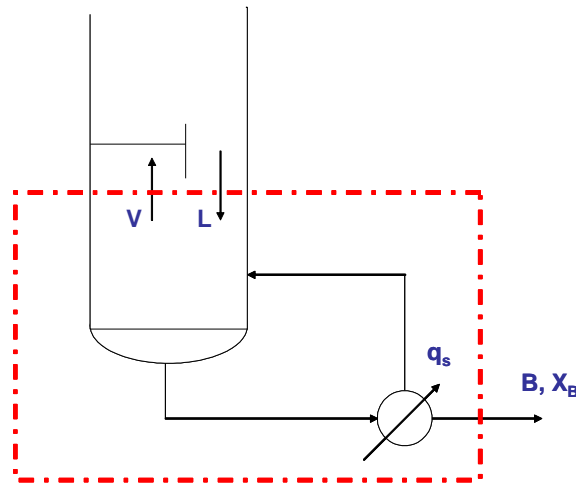


Figura 3.4 – envoltória na seção de esgotamento

Ao plotar as equações (3.3) e (3.4) num diagrama  $X$ - $Y$  são geradas retas denominadas retas de operação; onde cada ponto relaciona a composição de duas correntes que se cruzam.

### 3.2.1 - Condensador Total

Existem vários sistemas de topo, mas vamos nos limitar, no presente trabalho, ao condensador total.

Um condensador é denominado total quando todo o vapor do topo é condensado ao estado líquido. As condições do condensado variam de acordo com a carga térmica do condensador que poderá ser igual ou maior que o calor latente de vaporização do vapor de topo. A figura (3.5) mostra um exemplo de sistema de topo.

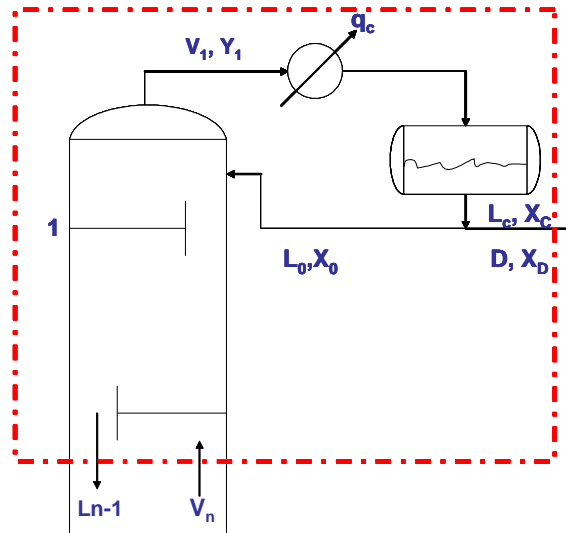


Figura 3.5 – Sistema de Topo (condensador total -  $Y_1 = X_c = X_0 = X_D$ )

Fazendo um balanço na envoltória e considerando  $L$  e  $V$  constantes ao longo da seção de absorção, têm-se:

$$Y_n = \frac{L}{V} X_{n-1} + \frac{DX_D}{V}$$

que expressa em função da razão de refluxo externa de topo ( $L_0/D$ ) assume a seguinte forma:

$$Y_n = \frac{RR}{RR+1} X_{n-1} + \frac{X_D}{RR+1}$$

que é chamada equação da Reta de Operação da Seção de Absorção (R.O.S.A).

Para traçar a R.O.S.A. no diagrama  $X$ - $Y$ , precisa-se de, no mínimo, dois pontos:

1 - Interseção da reta com a diagonal ( $Y=X$ ):

$$Y = \frac{L}{V} Y + \frac{DX_D}{V}$$

$$Y \left( 1 - \frac{L}{V} \right) = \frac{DX_D}{V}$$

$$Y \left( \frac{V-L}{V} \right) = \frac{DX_D}{V}$$

$$Y = X_D$$

2 - Coeficiente linear da reta ( $X=0$ ):

$$Y = \frac{DX_D}{V}$$

que, expresso em função da razão de refluxo ( $L/D$ ) assume a seguinte forma:

$$Y = \frac{X_D}{RR + 1}$$

Conhecendo, então, a razão de refluxo e a composição do produto de topo tem-se os dados necessários para traçarmos a reta de operação no diagrama X-Y (figura (3.6)).

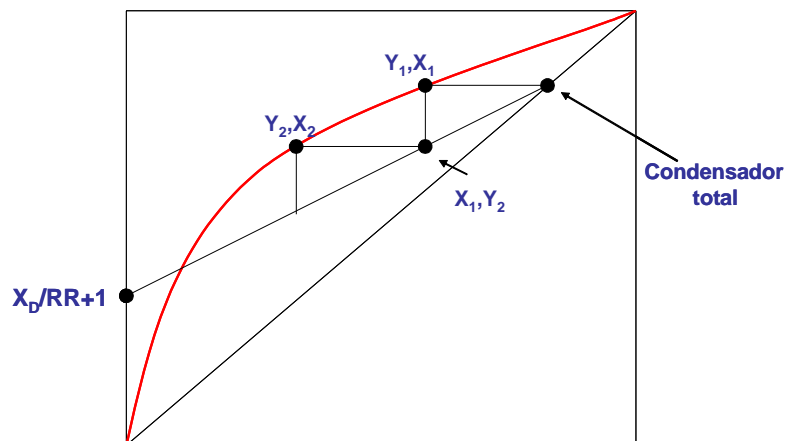


Figura 3.6 – Diagrama de equilíbrio com a reta de operação para o caso do condensador total

### 3.2.2 – Seção de Esgotamento

Pode-se fazer um balanço de massa no fundo da coluna análogo ao que foi feito no topo (Ver figura (3.2)). Este balanço resultará na equação da Reta de Operação da Seção de Esgotamento - R. O. S. E. (equação 3.4).

Os dois pontos necessários para que se possa traçar a R.O.S.E. no diagrama X-Y são:

1 - Interseção com a diagonal:

$$X = Y = X_B$$

2 – Coeficiente linear da reta ( $X=0$ )

$$Y = -\frac{B}{V} X_B$$

Conhecendo, então, a vazão de vapor interna da coluna, a vazão do fundo e a composição do produto de topo tem-se os dados necessários para traçarmos a reta de operação no diagrama X-Y (figura (3.7)).

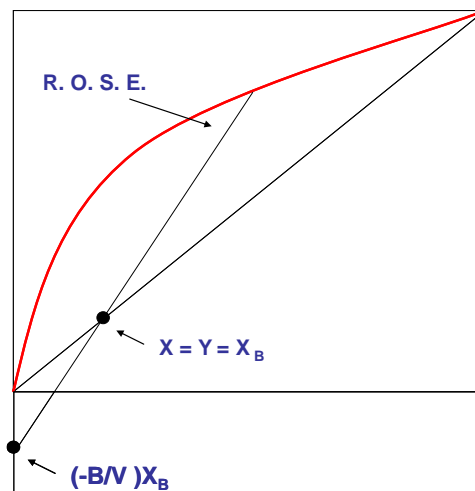


Figura 3.7 – Diagrama de equilíbrio exemplificando a construção da R. O. S. E.

### 3.2.2.1. Determinação do lugar geométrico das interseções entre as retas de operação das seções de absorção e esgotamento.

A grandeza  $q$  considera o efeito da condição térmica da alimentação nas correntes da coluna. A carga pode estar em qualquer estado físico entre líquido sub-resfriado e vapor superaquecido. Dependendo deste estado, teremos uma determinada grandeza  $q$ .

Definindo:  $q = \frac{L'-L}{F}$

Fazendo equação (3.4) - (3.1), teremos:

$$(V'-V)Y = (L'-L)X - DX_D - BX_B \quad (3.5)$$

$$(V'-V)Y = (L'-L)X - FZ_F \quad (3.6)$$

Um balanço no prato de carga (figura (3.8)), fornece:

$$L + F + V' = V + L'$$

$$(V' - V) = (L' - L) - F \quad (3.7)$$

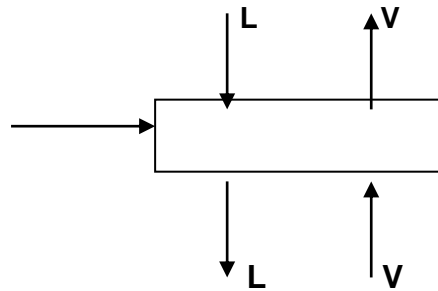


Figura 3.8 – Prato de Carga com suas correntes de entrada e saída

Substituindo a eq. (3.7) na (3.6) e dividindo por  $F$ , tem-se:

$$\left( \frac{L' - L}{F} - 1 \right) Y = \left( \frac{L' - L}{F} \right) X - Z_F \quad (3.8)$$

Substituindo a eq. (3.6) na (3.8):

$$(q - 1)Y = qX - Z_F$$

$$Y = \frac{q}{q - 1} X - \frac{Z_F}{q - 1} \quad (3.9)$$

Pode - se traçar a reta  $q$  (equação (3.9)), no diagrama X-Y, usando a interseção com a diagonal em  $Z_F$  e a inclinação  $q/(q - 1)$ .

Um balanço de energia no prato de carga fornece:

$$q = \frac{H_V - h_F}{H_V - h_L} \quad (3.10)$$

Onde:

$H_V$  = entalpia do vapor que deixa o prato de carga;

$h_L$  = entalpia do líquido que deixa o prato de carga;

$h_F$  = entalpia da carga, função do estado físico da mesma.

Como são conhecidas somente informações da entalpia da carga, considera-se que:

a) o calor de vaporização do prato de carga é aproximadamente igual ao calor de vaporização da carga.

b) a entalpia do vapor que deixa o prato de carga é aproximadamente igual à entalpia da carga no seu ponto de orvalho.

Com essas simplificações a expressão de  $q$  (equação (3.10)) adquire a seguinte forma:

$$q = \frac{H_F(t_{PO}, P) - H_F(t, P)}{H_F(t_{PO}, P) - H_F(t_{PB}, P)} \quad (3.11)$$

### 3.2.2.1.1 – Carga líquida Saturada

$$q = \frac{H_F(t_{PO}, P) - H_F(t, P)}{H_F(t_{PO}, P) - H_F(t_{PB}, P)} = 1$$

A inclinação  $q/(q-1) = \infty$

O ângulo cuja tangente é  $\infty = 90^\circ$

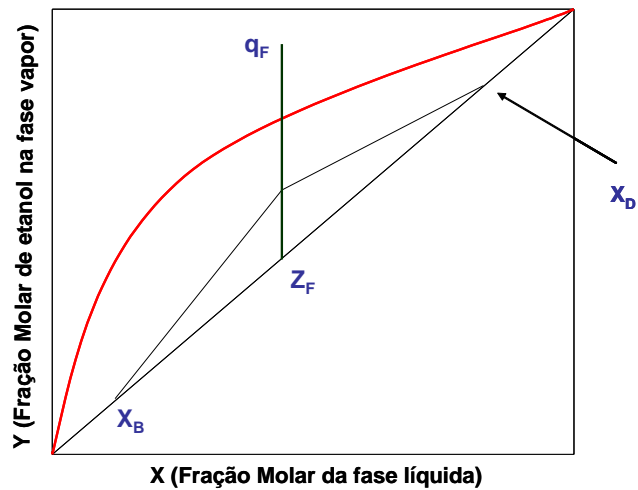


Figura 3.9 – Reta q (carga líquido saturado)

### 3.2.3 - Refluxo total

A condição de refluxo total é obtida quando os produtos forem bloqueados. Todo o vapor que sai pelo topo é condensado retornando à coluna como refluxo. Todo líquido que sai pelo fundo é vaporizado e retorna à torre.

Nestas condições as retas de operação coincidem com a diagonal ( $D = B = 0$ ) e o número de estágios de equilíbrio é mínimo. A figura (3.10) mostra, no diagrama X-Y, uma operação a refluxo total.

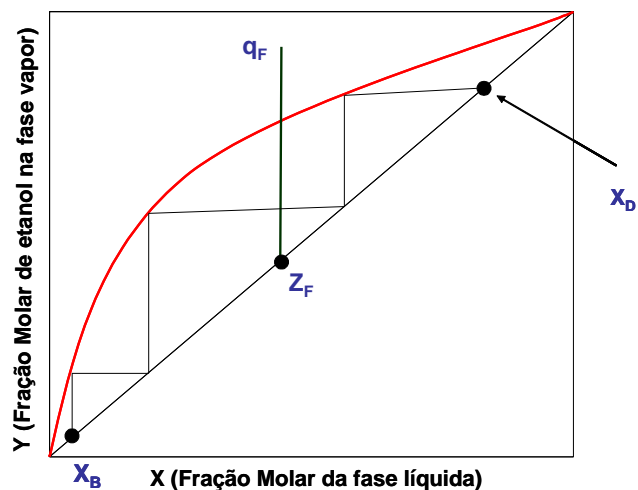


Figura 3.10 – Refluxo total representado no diagrama X-Y



### 3.3 – Eficiência

O conceito de eficiência de separação em colunas de pratos foi introduzido como um substituto à determinação direta da taxa de transferência de calor e massa, entre as fases em contato nos pratos de uma coluna.

Do ponto de vista prático, este conceito permite a avaliação ou a comparação entre o comportamento de uma coluna real, a partir do comportamento de uma coluna ideal. Observando que uma das premissas dessa coluna ideal reside no fato de que as correntes de líquido e de vapor, que deixam o prato, estejam em equilíbrio termodinâmico. Dessa forma, o comportamento de uma coluna ideal pode ser determinado, não só através dos balanços de massa e de energia, mas através das relações de equilíbrio entre as fases líquida e vapor que saem do prato. Como esses cálculos são relativamente simples, o uso da eficiência de separação permite determinar facilmente o desempenho de uma coluna real, conhecendo-se, a priori, o valor desta eficiência.

As definições de eficiência de separação formuladas por esse ponto de vista são independentes do mecanismo detalhado de transferência de massa e de calor entre as fases nas bandejas, e assim aplicam-se a todos os tipos de pratos ou de estágios, em geral (BERLIM, 1992).

#### 3.3.1 – Eficiência Global

A eficiência global de uma coluna é definida por:

$$E_{OC} = \frac{N_t}{N_a} \quad (3.12)$$

$N_t$  = número de estágios teóricos

$N_a$  = número de pratos reais

$N_t$  é calculado por um método matemático como o que foi apresentado anteriormente. Uma vez conhecida a eficiência, o número de pratos reais pode ser calculado a partir da equação (3.12).

Como a eficiência varia de seção para seção, o mais adequado é que a equação (3.12) seja utilizada separadamente para cada uma delas. Na prática, é complicado obter dados de eficiências para cada uma das seções e a equação (3.12) é aplicada para toda a coluna.

Lockett faz uma revisão de varias definições de eficiência. Segundo ele, a experiência na indústria revela que quanto mais rigoroso é o método de cálculo maior é a dificuldade para utilizá-lo (KISTER, 1990).

### 3.3.2 – Eficiência de Ponto

Uma definição alternativa é a eficiência de ponto que é a mais rigorosa e a mais raramente utilizada. Sua definição é:

$$E_{OC} = \left( \frac{Y_n - Y_{n-1}}{Y_n^* - Y_{n-1}} \right)_{\text{ponto}} \quad (3.13)$$

onde  $Y_n^*$  é a composição do vapor em equilíbrio com o líquido no ponto  $n$  e  $Y_n$  é o valor real da composição do vapor neste mesmo ponto.

A  $E_{OC}$  é a razão entre a variação de composição no ponto e a variação que ocorreria num estágio teórico. Como a composição do vapor não pode exceder a composição do equilíbrio, os valores de eficiência são sempre menores que uma unidade.

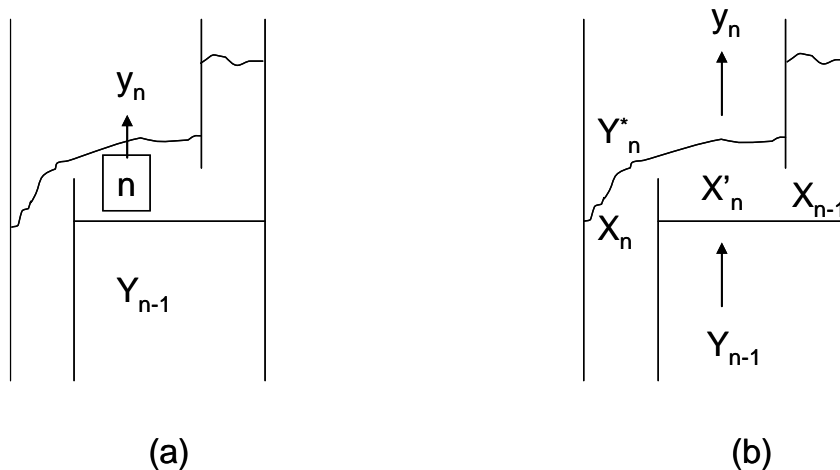
Se existir um gradiente de concentração ao longo do prato, a  $E_{OC}$  vai variar ponto a ponto (KISTER, 1990).

### 3.3.3 – Eficiência de Murphee

A *eficiência de Murphee* possui a mesma definição apresentada anteriormente, mas é aplicada ao prato ao invés do ponto. A figura (3.11) mostra um exemplo para cada uma das definições.

$$E_{OC} = \left( \frac{Y_n - Y_{n-1}}{Y_n^* - Y_{n-1}} \right)_{prato} \quad (3.14)$$

$Y_n^*$  é a composição do vapor em equilíbrio com o líquido que deixa o prato  $n$  e  $Y_n$  é o valor real da composição do vapor que deixa o mesmo prato. A eficiência de Murphree é a razão entre a variação de composição no prato e a variação que ocorreria num estágio teórico.



**Figura 3.11 – Eficiência de Ponto e de Murphree. (a) Ponto; (b) Murphree.**

Quando o líquido e o vapor formam misturas perfeitas, as composições (do líquido e do vapor) são uniformes ao longo de cada prato. Assim a eficiência de ponto assume um só valor coincidindo com a eficiência de Murphree. Na prática, existe um gradiente de concentração na fase líquida e  $X_n$  na saída do prato é menor que  $X'_n$  no prato (figura 3.11b) (KISTER, 1990).

### **3.3.4 – Correlações de Bakowski para cálculo de eficiência de prato (BERLIM,1992)**

A correlação semi-empírica, de Bakowski (1963) prediz a Eficiência de Prato em colunas com borbulhadores, admitindo que a taxa de transferência de massa, entre as fases líquida e gasosa, depende dos seguintes fatores:

- a) concentração molar do componente mais volátil no líquido;
- b) pressão de vapor;
- c) taxa de renovação da superfície líquida proporcional à taxa de fluxo de vapor através dos rasgos dos borbulhadores;

d) área interfacial proporcional á submergência total dos rasgos;

Bakowski define a Eficiência de Prato da fase vapor, correlacionada para misturas binários, da seguinte forma:

$$E_{MV} = \frac{1}{1 + \frac{KM}{ah\rho_L RT}} \quad (3.15)$$

onde  $K = \frac{Y}{X}$  é a constante de equilíbrio, M é a massa molecular (g/gmol), a é uma constante empírica ( $\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ ), h é a submergência dos rasgos (cm),  $\rho_L$  é a massa específica do líquido ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), R é a constante universal dos gases ( $\text{cm}^3\text{atm}/\text{Kmol}$ ) e T é a temperatura absoluta(K).

A expressão utilizada somente para colunas com borbulhadores, admite:  $a = 0.0033 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ , resultante de uma série de testes experimentais.

A submergência dos rasgos (h) é calculada pela soma (equação 3.16):

$$h = h_{OW} + h_{SS} + h_s \quad (3.16)$$

Onde;  $h_{OW}$  = altura do líquido sobre o vertedor

$h_{SS}$  = selo estático (função da geometria do prato)

$h_s$  = abertura dos rasgos;

Pode-se considerar esta correlação de Bakowski como aceitável para cálculos usuais de engenharia.

## **Capítulo 4 – MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 – Introdução**

No presente capítulo, o procedimento experimental para a operação da coluna de destilação do álcool etílico foi realizado em duas etapas:

1ª – Construção da curva de calibração que relaciona a fração molar de álcool com o índice de refração da mistura.

2ª – Destilação em batelada de soluções de álcool em três frações molares distintas na coluna de Destilação, pertencente ao Laboratório do Departamento de Engenharia Química, Escola de Química/UFRJ.

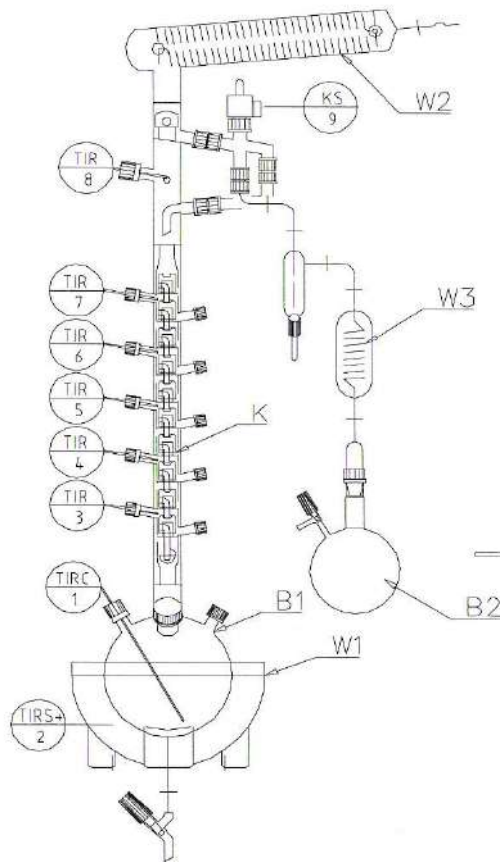
### **4.2 – Coluna de Destilação**

A coluna de destilação em estudo vem sendo utilizada no curso de graduação em Engenharia Química, na Escola de Química/UFRJ. Esta coluna possui 10 pratos, com diâmetro interno de 40mm e 60mm de espaçamento entre os pratos. O contato entre as fases líquida e vapor é promovido por borbulhadores circulares (bubble-capps). Nesta coluna, há somente um borbulhador por prato, com um diâmetro de 36 mm. Além disso, tem-se um dispositivo de descida de líquido, com barragem de entrada no fundo do outro prato, chamados de “downcomers”.

Os pratos são numerados de baixo para cima. Os pratos ímpares são providos, cada um, de um tubo de amostragem de líquido, os pares de sensores de temperatura (termopares) e a coluna é termicamente isolada. Na figura 4.1, a seguir são mostrados uma foto e um esquema simplificado da coluna de destilação.



**Figura 4.1 (a) – Foto da Unidade de Destilação em batelada**



- TIR 8 – Sensor de Temperatura
- TIR 7 – Sensor de Temperatura
- TIR 6 – Sensor de Temperatura
- TIR 5 – Sensor de Temperatura
- TIR 4 – Sensor de Temperatura
- TIR 3 – Sensor de Temperatura
- TIR 2 – Sensor de Temperatura
- TIR 1 – Sensor de Temperatura
- B1 – Ebulidor
- B2 – Tanque de Produto
- W1 – Manta
- W2 – Condensador
- W3 – Condensador
- KS 9 – Válvula Solenóide

**Figura 4.1 (b) – Desenho esquemático da Unidade de Destilação em batelada**

Um sistema digital de controle, conectado a uma válvula solenóide, controla a razão de refluxo e a taxa de aquecimento da coluna. O vaporizador tem uma capacidade de 6 litros, envolto por uma manta. A máxima potência da coluna é 1.2kW e a percentagem de calor adicionado pode ser selecionada na tela do sistema de controle.

### **4.3 – Procedimento Experimental**

#### **4.3.1 – Reagentes Utilizados/composição estudada**

A matéria-prima utilizada foi o álcool etílico hidratado (96° GL). A partir deste álcool foram preparadas soluções aquosas de etanol, com teor de álcool desejado, para processamento na coluna de destilação em batelada e obtenção dos dados. Variava-se apenas o teor alcoólico da carga estudada. Foram utilizadas soluções com composição igual a 5, 10 e 15% molar.

A água utilizada nas diluições era bi destilada a fim de preservar a coluna contra ferrugem.

#### **4.3.2 – Refluxo adotado**

Nas operações de destilação em batelada adotou-se sempre o refluxo total. Neste trabalho, foi usado razão de refluxo total com o objetivo de determinar a máxima concentração de topo. Uma coluna opera a refluxo total quando nenhum produto é recuperado.

O sistema de controle permite que seja ajustada a razão de refluxo de operação da coluna. Todo vapor de topo que entra no condensador é condensado e retorna à coluna como refluxo líquido. A separação entre o vapor de topo e o resíduo é a maior possível para qualquer componente nestas condições de operação.

### **4.3.3 – Destilação em batelada**

O processamento das soluções foi realizado no equipamento de destilação em batelada pertencente à Escola de Química /UFRJ como já dito anteriormente.

O volume de carga utilizado foi igual a 3 litros.

Inicialmente ajustou-se a carga térmica do refeedor para 50% da potência total, mas verificou-se a ocorrência de flooding no 10º prato da coluna. Essa carga térmica foi, então, diminuída para 25% da potência total e o perfil de temperatura estabelecido. A operação era conduzida inteiramente, a refluxo total. Pretendia-se, com esta operação, além de se conseguir a concentração azeotrópica no produto de topo da coluna, a partir de uma alimentação pobre em etanol, determinar experimentalmente a Eficiência Global e de Estágio na destilação de álcool etílico hidratado.

No início da operação da coluna em batelada a temperatura da carga era igual à temperatura ambiente. A medida que a temperatura da manta aumenta, conseqüentemente, aumenta a temperatura do líquido do vaporizador.

Durante o contato entre a fase vapor e a fase líquida alimentada na coluna, o componente mais volátil da mistura passava mais facilmente para fase vapor. Ao atingir o topo da coluna, esse vapor segue para o condensador, resfriando-se e retornando à coluna sob a forma de líquido saturado.

O perfil era estabelecido após, aproximadamente uma hora de operação, quando eram retiradas amostras do fundo, do topo e de três pratos dos dez da coluna. Os pratos e a manta da coluna possuíam termopares cujos sinais eram enviados para um computador e toda a operação era gravada em disquetes.

As amostras eram retiradas com uma seringa sendo, então, analisadas num refratômetro através de uma curva de calibração construída previamente.

Deve-se ressaltar que durante as operações de destilação em batelada podia-se acompanhar, através do sistema de controle, o perfil de temperatura da coluna e ao longo do tempo.



## **4.4 – Metodologias Analíticas**

### **4.1 – Construção da Curva de Calibração**

As amostras retiradas das operações de destilação foram analisadas, quanto ao seu teor alcoólico através da leitura dos índices de refração destas. O refratômetro usado foi o Digital Refractometer Abbe Type Wya RS 232 da Deltech acoplado a um banho termostático da Quimis tipo Q-214 M2 a fim de manter a temperatura da amostra constante em 25°C.

As análises das amostras eram feitas através da técnica da curva de calibração, onde inicialmente, foram preparadas soluções alcoólicas variando de 0 a 100% molar utilizando o reagente p. a. em concentração conhecida. A partir da leitura dessas amostras, obtiveram-se índices de refração que correspondiam a determinadas concentrações e traçou-se a curva de padronização das variáveis fração molar (%) versus índice de refração.

### **4.4.2 – Dados de equilíbrio Líquido-Vapor**

Os dados experimentais de equilíbrio para o sistema binário estudado, etanol-água, disponíveis na literatura, foram obtidos à pressão atmosférica no livro DECHEMA.

No presente trabalho, optou-se por utilizar o método de Van Laar para cálculo dos coeficientes de atividade e SRK para cálculo dos coeficientes de fugacidade. Ambos os métodos foram descritos no capítulo II.

A notação utilizada foi: componente (1) = Etanol

componente (2) = Água

R (constante dos gases perfeitos) = 1,98721cal/molK

Sendo assim, gerou-se um programa em linguagem matlab 6.5 (anexo II) para se calcular, através das equações de Van Laar e SRK, a composição de equilíbrio  $Y_i^*$  com a amostra líquida de composição molar  $X_i$ .

#### 4.4.3 – Metodologia de cálculo para obtenção da eficiência global

No capítulo 3 foi descrito o método Mc Cabe Thiele para cálculo de estágios teóricos de equilíbrio. Quando a coluna opera à refluxo total, as correntes líquida e vapor que se cruzam são iguais em vazão e composição, mas não em temperatura e pressão e as correntes que saem do mesmo prato encontram-se em equilíbrio. Sabendo disso e conhecendo a composição da carga, basta calcular, do fundo para o topo, usando sequencialmente os dados de equilíbrio e a reta de operação da seção de absorção que neste caso é  $X=Y$ .

Sendo assim, o programa descrito no anexo I foi também utilizado para o cálculo do número de estágios teóricos. O cálculo da eficiência era feito dividindo o número de estágios teóricos pelo número de pratos da coluna.

#### 4.4.4 – Metodologia de cálculo para obtenção da eficiência de prato (Bakowski)

$$E_{MV} = \frac{1}{1 + \frac{KM}{ah\rho_L RT}}$$

Onde:  $K_i = \frac{Y_i^*}{X_i}$  = constante de equilíbrio (componente i),

$M_i$  = peso molecular do líquido (componente i),

$h$  = Submergência dos rasgos (cm),

$\rho_{li}$  = massa específica do líquido (componente i) na temperatura de bolha no prato em estudo ( $\text{g/cm}^3$ ).

$T$  = temperatura de bolha no prato em estudo (K).

*Cálculo de  $\rho_L$  (massa específica do líquido), usando a equação 4.1 proposta por Rackett (SMITH & VAN NESS, 1985).*

$$V_i^{sat} = V_{ci} \left[ Z_{ci}^{(1-T_i)^{0.2857}} \right] \quad (4.1)$$

$$E \rho_{li} = \frac{M_i}{V_i^{sat}}$$

Onde  $V_i^{sat}$  = volume molar do componente i no líquido saturado ( $\text{cm}^3/\text{gmol}$ );

$V_{ci}$  = volume molar crítico do componente i na fase líquida;

$Z_{ci}$  = fator de compressibilidade crítico (componente i);

$T_{ri}$  = temperatura reduzida (componente i);

$M_i$  = peso molecular do componente i na fase líquida;

$\rho_{li}$  = massa específica do componente i líquido na temperatura de bolha ( $T_b$ ), ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

Os valores das constantes críticas adotadas são mostrados na tabela 4.1.

**Tabela 4.1 - Valores das constantes críticas**

	$V_c$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$Z_c$	$T_c$ (K)
Etanol	167,000	0,250	516,111
Água	56,000	0,232	647,278

O programa para obtenção da eficiência de Bakowski encontra-se no anexo II.

## **Capítulo 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **5.1 – Introdução**

Este capítulo visa discutir os resultados encontrados tanto na construção da curva de padronização quanto nos testes de destilação em batelada.

Os dados obtidos em ambos os testes são dados de fração molar de etanol na fase líquida. Quando havia necessidade de dados de composição da fase vapor, estes eram calculados a partir de modelos previamente escolhidos utilizando uma função otimizadora do Matlab. Os programas utilizados estão descritos nos anexos.

São apresentados, nas tabelas que seguem, os dados referentes ao cálculo de eficiência de prato através da correlação de Bakowski e os resultados dos cálculos da eficiência global através do método McCabe Thiele. Ambos os cálculos foram feitos para três cargas com diferentes composições. São apresentados também os dados obtidos na construção da curva de padronização e os perfis de temperatura obtidos ao longo das operações.

### **5.2 – Construção da Curva de Calibração**

Na tabela (5.1), são apresentados os resultados dos índices de refração para valores de fração molar de etanol variando de 0 a 1. São mostrados também os valores das temperaturas do banho no momento em que foram lidas as amostras.

A seguir é mostrado o gráfico (figura (5.1)) que foi construído a partir da tabela (5.1). Este gráfico foi utilizado na obtenção de dados posteriores sempre que era necessário a conhecimento da composição das amostras líquidas retiradas da coluna.

Tabela 5.1 – Curva de Calibração

Composição Molar	Índice de Refração	Temperatura (K)
0,0000	1,3325	25,6
0,0982	1,3460	24,5
0,2005	1,3548	24,9
0,2953	1,3589	24,9
0,3833	1,3609	24,7
0,4874	1,3626	24,7
0,5974	1,3631	24,8
0,7157	1,3627	24,7
0,8077	1,3625	24,7
0,8972	1,3623	25,1
1,0000	1,3614	25,1

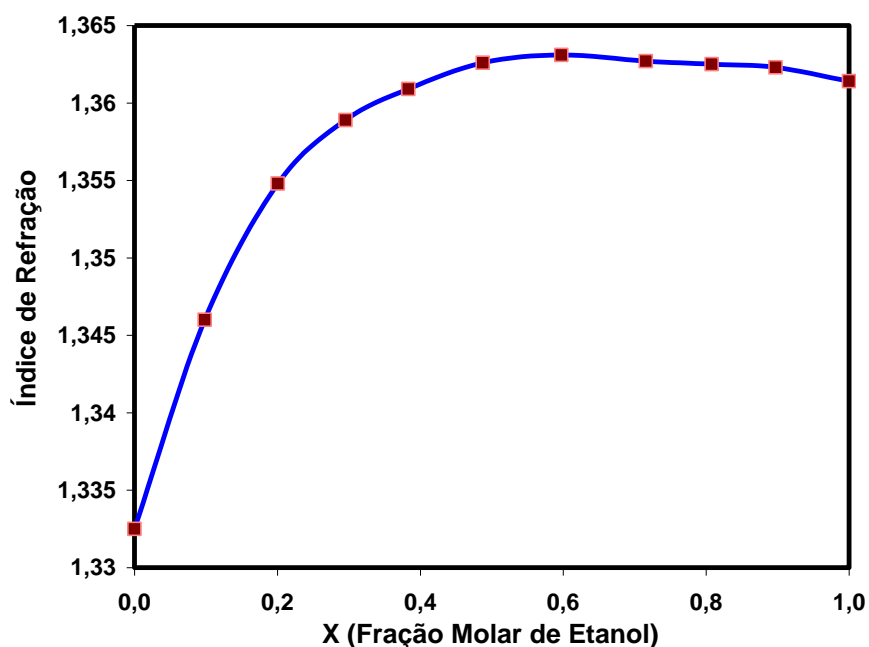


Figura 5.1 – Curva de Calibração

Os resultados obtidos na construção deste gráfico ficaram muito próximos a resultados anteriores encontrados na construção de curvas de calibração feitas para mistura em questão (etanol –água) em outro refratômetro por professores da Escola de Química/ UFRJ.

### **5.3 – Modelo termodinâmico utilizado**

Foram feitas simulações sucessivas com diferentes modelos para cálculo de coeficientes de atividade e de fugacidade. Os modelos testados para cálculo dos coeficientes de atividade foram: Margules, Van Laar, Wilson, NRTL e Uniquac. Para cálculo dos coeficientes de fugacidade foram utilizadas as cúbicas de Peng Robinson e Soave-Redlich-Kwong além da equação dos gases ideais.

Os dados de equilíbrio gerados a partir destas simulações foram comparados com dados experimentais obtidos na literatura (DECHEMA (1981)). Gerou-se uma tabela comparativa com os desvios médios e máximos para cada um dos modelos testados. A condição de equilíbrio utilizada foi  $\hat{\Phi}_i^V Y_i P = X_i \gamma_i P_i^S$  e foram testadas todas as combinações possíveis (ver tabela 2.1).

Com base nos resultados, optou-se por Van Laar para os cálculos dos coeficientes de atividade e pelo modelo de Soave-Redlich-Kwong para os cálculos dos coeficientes de fugacidade. No capítulo 2 são mostradas as figuras geradas a partir da comparação dos dados experimentais com os dados da simulação. Os programas para execução destes cálculos são descritos no anexo I.

### **5.4 – Dados obtidos a partir da operação da coluna**

Nas tabelas (5.2), (5.3) e (5.4) são apresentados os resultados obtidos em três ensaios distintos e representam operações de destilação em batelada feitas no Laboratório de Engenharia Química da Escola de Química/UFRJ. As amostras foram retiradas do fundo, dos pratos 1,5 e 9 e do topo para posterior análise em refratômetro. Os dados apresentados são de fração molar de etanol.

**Tabela 5.2 – Perfis de Composição molar ( $X_{b0} = 0,05$ )**

<b>Posição</b>	<b>Composição Molar</b>
Fundo	0,050
1 <sup>o</sup> Prato	0,200
5 <sup>o</sup> Prato	0,600
9 <sup>o</sup> Prato	0,660
Topo	0,850

**Tabela 5.3 – Perfis de Composição molar ( $X_{b0} = 0,10$ )**

<b>Posição</b>	<b>Composição Molar</b>
Fundo	0,100
1 <sup>o</sup> Prato	0,410
5 <sup>o</sup> Prato	0,540
9 <sup>o</sup> Prato	0,780
Topo	0,850

**Tabela 5.4 – Perfis de Composição molar ( $X_{b0} = 0,15$ )**

<b>Posição</b>	<b>Composição Molar</b>
Fundo	0,150
1 <sup>o</sup> Prato	0,420
5 <sup>o</sup> Prato	0,720
9 <sup>o</sup> Prato	0,850
Topo	0,852

A seguir é mostrado o gráfico construído a partir das tabelas (5.2), (5.3) e (5.4) (figura (5.2)). Os valores de composição molar no primeiro prato da coluna para as duas cargas mais ricas em etanol coincidiram, provavelmente, devido a um erro experimental na leitura dos índices de refração da mistura.

Pode-se observar, a partir deste gráfico, que as ações de vaporizações e condensações parciais ocorrem nos estágios em seqüência. Em outras palavras, revaporização preferencial do mais leve e condensação do mais pesado estão ocorrendo dentro de cada estágio. Baseando-se nesta afirmação, poderíamos dizer que quanto maior for o número de estágios empregados em seqüência, maior seria o grau de pureza dos produtos mas esta afirmação tem restrições: a mistura em estudo forma um azeótropo e isso significa dizer que em algum momento (dependendo de temperatura, pressão e composição) suas volatilidades se tornam iguais, o que não favorece a vaporização preferencial de nenhum dos dois componentes da mistura. Desta forma, a menos que

alguma mudança ocorresse no sistema, não poderemos obter uma composição de etanol maior que a composição do azeótropo na pressão de 1 atmosfera. Portanto, não adiantaria projetar uma coluna com mais de dez pratos para este estudo porque ainda assim a maior composição alcançada no topo seria os mesmos 85% molar de etanol.

Quando a solução utilizada como carga possui composição 0,15 molar em etanol ou mais, nem mesmo os 10 pratos seriam necessários e isso pode ser evidenciado pelos perfis de temperatura que são mostrados no próximo item.

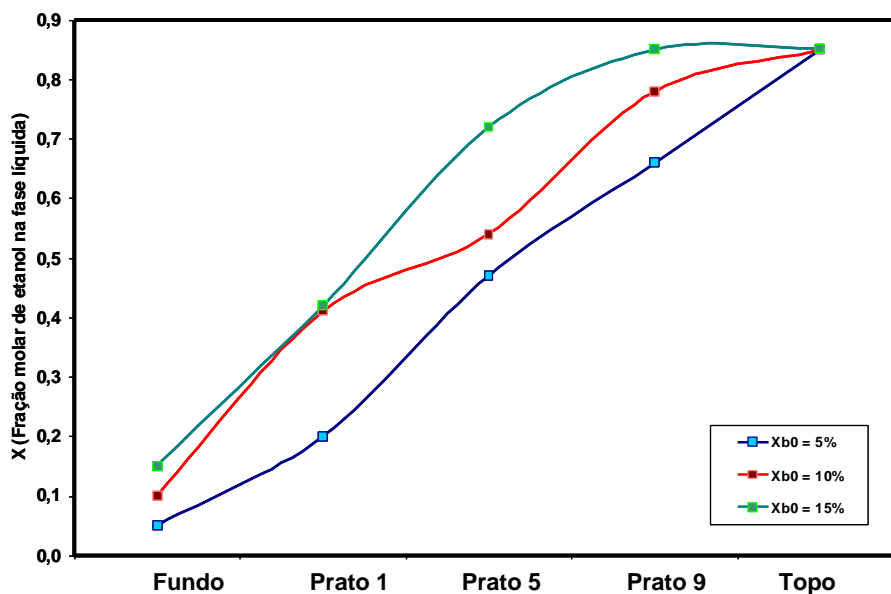


Figura 5.2 – Perfis de Composição ao longo da coluna

### 5.5 – Perfis de temperatura

A seguir, são mostrados (figuras (5.3), (5.4) e (5.5)) os perfis de temperatura gerados pelo sistema de controle acoplado à coluna para cada um dos três ensaios.



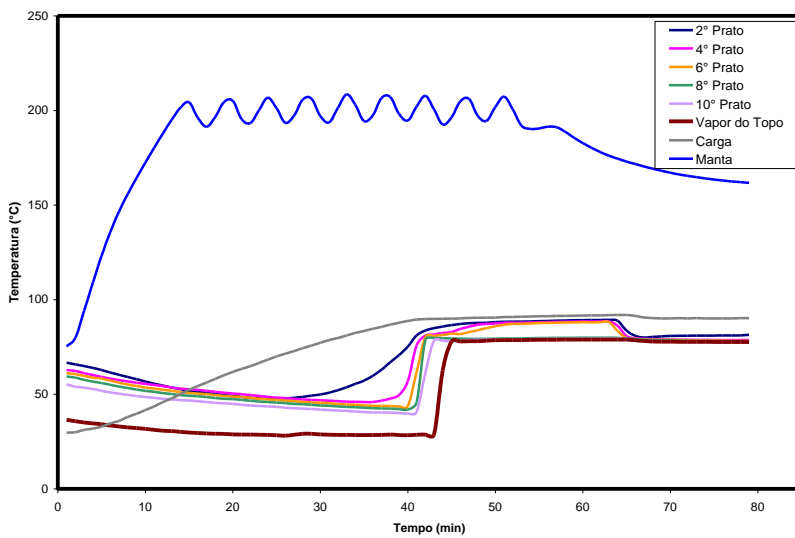


Figura 5.3 – Perfis de Temperatura ( $X_{b0} = 0,05$  molar)

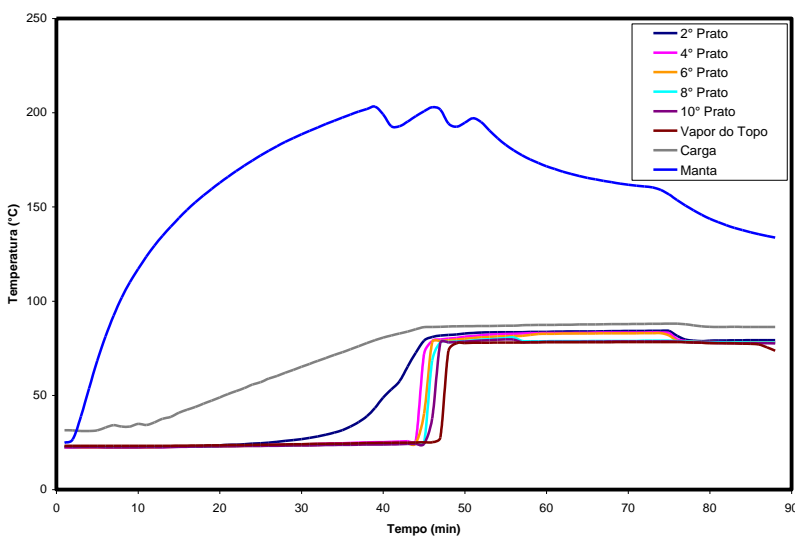
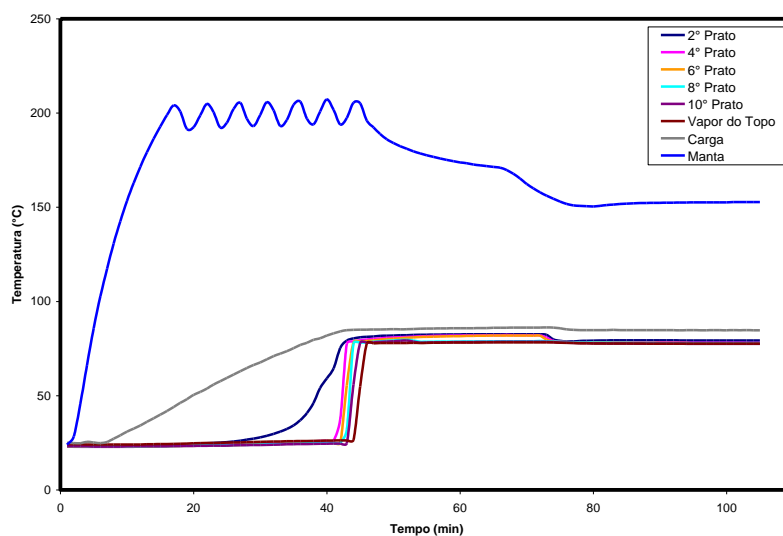


Figura 5.4 – Perfis de Temperatura ( $X_{b0} = 0,10$  molar)



**Figura 5.5 – Perfis de Temperatura ( $X_{b0} = 0,15$  molar)**

Verifica-se uma pequena diferença entre a temperatura do 10° prato e a temperatura do vapor, corroborando o que foi descrito no item anterior em relação a necessidade ou não de mais pratos na coluna. Podemos afirmar também que a eficiência de separação diminui nos pontos perto do azeótropo.

## 5.6 – Eficiência

### 5.6.1 – Eficiência Global

A tabela (5.5) mostra os resultados obtidos para as três composições molares de carga estudadas. A figura (5.6) exemplifica a utilização do método Mc Cabe Thiele para cálculo do número de estágios teóricos (Carga 15% Molar em etanol).

**Tabela 5.5 – Resultados dos cálculos de eficiência global (método Mc Cabe Thiele)**

Composição da Carga	Número de estágios teóricos	Eficiência Global
0,05	9	90%
0,10	9	90%
0,15	8	80%

São necessários muitos estágios teóricos devido ao estrangulamento da curva de equilíbrio. O método fica bem prejudicado em valores de composição próximos a composição do azeótropo.

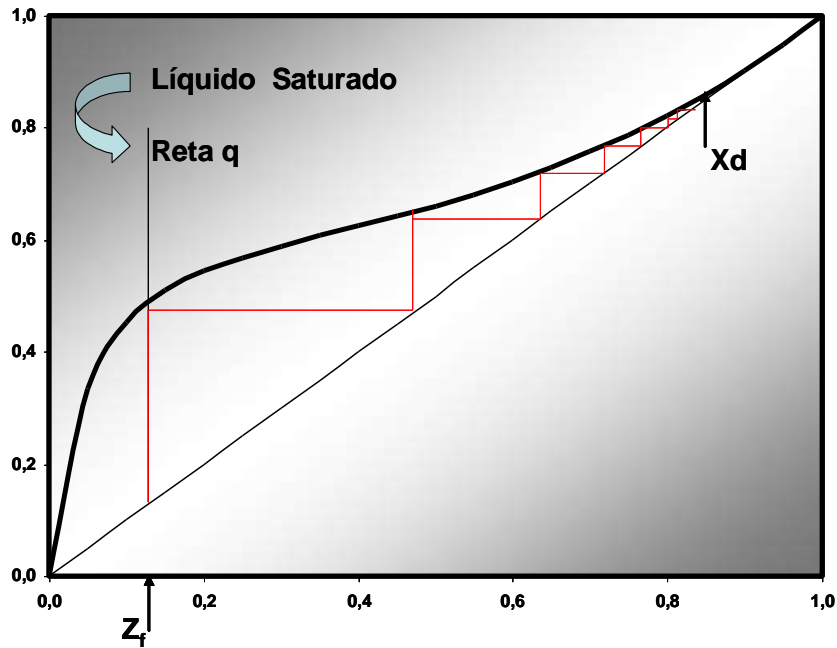


Figura 5.6 – Cálculo do nº de estágios teóricos de equilíbrio

### 5.6.2 – Eficiência de Bakowski

As tabelas (5.6), (5.7) e (5.8) mostram os valores das composições das amostras líquidas retiradas da coluna, os valores das composições do vapor em equilíbrio com as amostras (calculadas pelo modelo termodinâmico adotado), as temperaturas de bolha (calculadas pela equação de flash) e a eficiência de Bakowski calculada segundo metodologia descrita no capítulo 4.

Tabela 5.6 – Resultados dos cálculos de eficiência de estágio ( $X_{b0} = 0,05$ )

Pratos	Índ.Ref.	X (etanol)	T. Bolha(K)	Y*(etanol)	Eficiência (Bakowski)
1	1,3549	0,2	355,738	0,5445	1) 46,12 % – 2) 93,54%
5	1,3634	0,6	351,888	0,7040	1) 66,42 % – 2) 91,71%
9	1,3630	0,66	351,549	0,7342	1) 67,59 % – 2) 91,28%

**Tabela 5.7 – Resultados dos cálculos de eficiência de estágio ( $X_{b0} = 0,10$ )**

Pratos	Índ.Ref.	X (etanol)	T. Bolha(K)	Y*(etanol)	Eficiência (Bakowski)
1	1,3613	0,41	353,232	0,6275	1) 60,30 % – 2) 92,86%
5	1,3630	0,54	352,264	0,6772	1) 64,93 % – 2) 92,11%
9	1,3624	0,78	351,054	0,8070	1) 69,15 % – 2) 90,31%

**Tabela 5.8 – Resultados dos cálculos de eficiência de estágio ( $X_{b0} = 0,15$ )**

Pratos	Índ.Ref.	X (etanol)	T. Bolha(K)	Y*(etanol)	Eficiência (Bakowski)
1	1,3616	0,42	353,150	0,6310	1) 60,77 % – 2) 92,79%
5	1,3625	0,72	351,270	0,7684	1) 68,49 % – 2) 90,82%
9	1,3623	0,85	350,897	0,8587	1) 69,65 % – 2) 89,67%

Observa-se que os valores de eficiência de estágio encontrados para o componente água mantiveram-se praticamente constantes ao longo da coluna e com valores altos (em torno de 90%), enquanto os valores encontrados para a eficiência em relação ao etanol variaram de 45 a 70%, onde os maiores valores ocorreram nos pratos em que a concentração deste componente era maior.

A eficiência de estágio calculada desta forma fica restrita ao equipamento e ao sistema em estudo. O equipamento utilizado, em escala de bancada, tem características próprias e, portanto, não se encontra na literatura dados experimentais de eficiência em equipamentos semelhantes. Entretanto, em outros estudos com misturas etanol-água, usando-se a correlação de Bakowski (BERLIM, 1992), foram encontrados valores em torno de 80% de eficiência para concentrações que variavam de 30 a 80% molar em etanol e valores de eficiência na faixa de 40 a 60% quando a concentração de etanol tendia a zero.



## Capítulo 6 – Conclusões

Na produção e purificação de álcool etílico pode-se destacar a aplicação de um dos processos de separação mais tradicionais: a Destilação. É um método que se baseia na diferença entre as volatilidades dos componentes de uma mistura e possui grande aplicação nos processos industriais existentes.

Existem vários métodos para o cálculo do número de estágios teóricos e de condições operacionais, mas a dificuldade é medir o grau de afastamento do sistema em relação ao equilíbrio. A eficiência é um fator que relaciona o número de pratos de teóricos com o número de pratos reais da coluna de destilação em estudo. Como já mencionado anteriormente, foi feito neste trabalho um estudo para cálculo de eficiência global e de estágio para uma coluna de destilação específica.

Em face do exposto acima, pode-se concluir, deste trabalho:

1 - Embora alguns autores (SANDLER, 1985) apontem os modelos de Wilson e UNIQUAC como melhores para representar a fase líquida numa mistura álcool-água, nas simulações realizadas (utilizando as constantes do DECHEMA, 1981) neste estudo os melhores resultados foram encontrados para os modelos de Van Laar e NRTL. A equação de estado de Soave-Redlich-Kowng foi a que melhor representou a fase vapor.

2 – Nos cálculos de eficiência global pelo método Mc Cabe Thiele, foram encontrados valores de eficiência de 90, 90 e 80% para valores de X<sub>B0</sub> (Composição inicial da carga) de 5, 10 e 15%, respectivamente. O número de estágios encontrados foi relativamente alto, pois a composição de etanol obtida no produto de topo apresentava um valor muito próximo ao valor do azeótropo da mistura em questão.

3 – Usando-se a correlação de Bakowski, constatou-se, como anteriormente citado na literatura (BERLIM, 1992), que a eficiência de prato tende a decrescer na medida em que a concentração do componente mais volátil diminui. Pode-se verificar esta afirmação baseando-se no gradiente de eficiência mostrado nas tabelas (5.6), (5.7) e (5.8).

4 – Os valores encontrados a partir da correlação de Bakowski para o componente água, mantiveram-se praticamente constantes ao longo da coluna

e com valores altos (em torno de 90%), enquanto os valores encontrados para a eficiência em relação ao etanol variaram de 45 a 70%.

## Capítulo 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Berlim, R. C. B. S. , “*Estudo da Eficiência de Estágio na Destilação de Mostos Fermentados*”, Ano: 1992 , Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, E.Q.

Museu da Cachaça. Disponível em:  
<http://www.museudacachaca.com.br/produ.html>. Acesso em: 27 de maio, 2005

Fredenslund, A.; Gmehling, J.; Rasmussen, P., “*Vapor-liquid equilibria using UNIFAC a group-contribution method*”, Ano: 1977, Elsevier.

Gmehling, J. et alii – “*Vapor-Liquid equilibrium data collection – DECHEMA*”, Ano: 1981.

Henley, E.J.; Seader, J.D., “*Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering*”, Ano: 1981, 2<sup>o</sup> ed., John Wiley & Sons, Inc.

Kister, H. Z. “*Distillation Design*”, Ano: 1990, McGraw-Hill, Inc.

PETROBRAS (Destilação). Disponível em:  
<http://cv.universidade.petrobras.com.br/destila/>. Acesso em: 30 de maio, 2005

Poling, B.E.; Prausnitz, J.M.; and O'Connell, J.P.; “*The properties of gases and liquids*”, 5<sup>o</sup> edition, Ano: 2000, Prentice Hall, Inc.

Prave, P.; Faust, U.; Sittig, W. and Sukatsch, D.A., “*Fundamentals of Biotechnology*” Ano: 1987, VCH Publishers.

Sandler, I.S., “*Chemical and Engineering Thermodynamics*”, Ano: 1989, John Wiley & Sons, Inc.



Smith, J.M.; Van Ness, H.C. e Abbott, M.M., *“Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química”*, 5ª edição, Ano:2000, LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.

Walas, M.S., *“Phase Equilibria in Chemical Engineering”*, Ano: 1985, Butterworth Publishers, Inc.

Almanaque Abril, 2000. CD-ROM

Enciclopédia Larousse Cultural, 1998. CD-ROM

## Anexo I

### *Geração de curvas de equilíbrio (Fase Vapor – Gás Ideal)*

#### Programa principal

```
% Construção de curvas de equilíbrio para sistemas binários

% Componentes: Etanol(1) e Água(2)
% Modelos termodinâmicos usados:
% Fase Vapor: Gás ideal
% Fase líquida: Margules com duas constantes
% Van Laar
% Wilson
% NRTL
% UNIQUAC

% Inicializando

clc;
close all;

% Variáveis globais

global P X

P = 1.013;          % bar

Npontos = 21;
XX = linspace(0.000001,0.999999,Npontos);
XX = [XX;1-XX];
T = [];
YY = [];
T0 = 313.15;
for i = 1:Npontos

    X = XX(:,i);

    %OPTIONS=optimset('fzero');
    %OPTIONS=optimset('fminsearch');
    %OPTIONS=optimset(OPTIONS,'MaxFunEvals',8000,'MaxIter',200);
    options = optimset ('display','iter');

LB=[];

UB=[ ];

%Ti= fmincon('fflash',T0,[],[],[],[],LB,UB,[],options)
Ti = fsolve('fflash',T0,options)
%Ti = lsqnonlin('fflash',T0,LB,UB,options)
```

```

%Ti = fzero('fflash',T0,OPTIONS);
%Ti = fminsearch('fflash',T0,OPTIONS);
T = [T Ti];

%                               Calculo de Y
%                               Calculo dos coeficientes de atividade
%                               Considerando a fase liquida ideal

% gama(1) = 1; gama(2) = 1;
% gama=gama(:);

%                               Considerando a fase liquida nao ideal
%
% Modelo de Margules
% gama = margules(X);

%                               Considerando a fase liquida nao ideal
%
% Modelo de Van Laar
% gama = vanlaar(X);

%                               Considerando a fase liquida nao ideal
%
% Modelo de Wilson
% gama = wilson(Ti,X);

%                               Considerando a fase liquida nao ideal
%
% Modelo NRTL
% gama = nrtl(Ti,X);
%                               Considerando a fase liquida nao ideal
%
% Modelo UNIQUAC
% gama = uniquac(Ti,X);

% Calculo de Psat
Psatu = psat(Ti);

% Calculo dos coeficientes de fugacidade
%[FI,Z]=cubica(Ti,P,Y,'liq','PR');
FI(1)=1; FI(2)=1;
Y(1)= gama(1)*X(1)*Psatu(1)/(FI(1)*P);
Y(2)= gama(2)*X(2)*Psatu(2)/(FI(2)*P);

Y = Y(:);
YY = [YY Y];
end

% Lit: KOJIMA K., TOCHIGI K., WATASE K.

```

```

% KOGAKU KOGAKU 32,149 (1968).

% Dados Experimentais e calculo dos erros

t = [100.00 90.00 85.93 83.97 82.90 82.14 81.52 80.99 80.52 80.10...
     79.75 79.42 79.13 78.85 78.60 78.42 78.30 78.22 78.20 78.24 78.33];

t = t + 273;

y = [0 0.3372 0.4521 0.5056 0.5359 0.5589 0.5789 0.5987 0.6177 0.6371 ...
     0.6558 0.6765 0.6986 0.7250 0.7550 0.7840 0.8167 0.8591 0.8959 0.9474
     1];

Erro1 = T - t

Erro2 = YY(1,:) - y

ErromedioT = sum(Erro1)/21

ErromedioY = sum(Erro2)/21

figure(1);plot(XX(1,:),T,YY(1,:),T),
ylabel ('Temperatura (K)'),xlabel('Comp fase liquida e vapor(X,Y)');
G = linspace(0,1,50);
H = linspace(0,1,50);

figure(2);plot(XX(1,:),YY(1,:), G, H,XX(1,:),y,'m'),
ylabel('Comp da Fase Vapor(Y)'), xlabel('Comp da Fase liquida(X)');

```

## **Programas Auxiliares**

### **Equação do flash**

```

function f = fflash(T)

% Calcula a funcao do flash com fracao vaporizada(Beta)igual a zero
%          K1X1 + K2X2 - 1 = ff
% Variaveis de entrada:
%
% T      - Temperatura em K
% P      - Pressao em Bar
% X      - Comp da Fase liquida
%
% Variavel de Saida:
%
% f      - Somatorio dos quadrados dos valores de ff
%
```

```
% Obs: Este arquivo depende de outros 3 para calculo de:  
% 1) Pressao de saturacao  
% 2) Coeficiente de Atividade  
% 3) Coeficiente de fugacidade
```

```
% Variaveis globais
```

```
global P X
```

```
    %          Calculo dos coeficientes de atividade  
    %          Considerando a fase liquida ideal  
    % gama(1) = 1; gama(2) = 1;  
    % gama=gama(:);  
    % Modelo de Margules  
    % gama = margules(X);  
    % Modelo de Van Laar  
    % gama = vanlaar(X);  
    % Modelo de Wilson  
    % gama = wilson(T,X);  
    % Modelo NRTL  
    % gama = nrtl(T,X);  
    % Modelo UNIQUAC  
    % gama = uniquac(T,X);
```

```
% Calculo da Pressao de saturacao
```

```
Psatu = psat(T);
```

```
% Calculo dos coeficientes de fugacidade
```

```
 %[FI,Z]=cubica(T,P,Yn,'Vap','SRK');
```

```
FI(1)=1; FI(2)=1;
```

```
f = gama(1)*X(1)*Psatu(1)/(FI(1)*P) + gama(2)*X(2)*Psatu(2)/(FI(2)*P) - 1;
```

```
%f = ff'*ff
```

### **Cálculo da pressão de saturação**

```
function P = psat(T)
```

```
% Calcula valores das presoes de saturacao em diversas temperaturas
```

```
% Modelo Utilizado: Equacao de Antoine
```

```
% Componentes: Etanol(1) - Agua(2)
```

```
% Variaveis de Entrada :
```

```
% T      - Temperatura em K
```

```
% Pc     - Pressao Critica em Psi
```

```
% a1,a2,a3 - Parametros de Antoine
```

```
%
```

```
% Variavel de Saida :
```

```
%  
% Ps - Pressao de Vapor em Bar  
%  
% Lit:: HENLEY J.H., SEADER J.D. - EQUILIBRIUM-STAGE SEPARATION %  
% OPERATIONS IN CHEMICAL ENGINEERING.
```

```
% Constantes de Antoine para o componente 1(etanol)
```

```
a11 = 7.43137;  
a21 = 6162.36;  
a31 = 359.3826;
```

```
% Constantes de Antoine para o componente 2(agua)
```

```
a12 = 6.53247;  
a22 = 7173.79;  
a32 = 389.474;
```

```
% Pressoes Críticas (Pc1 e Pc2)
```

```
Pc1 = 925.3; % Pressão (Psi)  
Pc2 = 3206.7; % Pressão (Psi)
```

```
P(1) = Pc1*exp(a11 - (a21/(((T*9/5) - 459.67) + a31)));  
P(2) = Pc2*exp(a12 - (a22/(((T*9/5) - 459.67) + a32)));
```

```
% Convertendo a Pressao
```

```
P = P(:)*1.013/14.7; % Pressao (bar)
```

### **Modelo de Margulês**

```
function gama = margules(X)
```

```
% Modelo termodinâmico usado para fase liquida:  
% Margules com duas constantes
```

```
%Variaveis de entrada:
```

```
%  
% X - Composicao da Fase liquida  
% A12, A21 - Parametros de Margules  
%
```

```
%Variavel de Saida:
```

```
%  
% gama - Coeficiente de Atividade
```

```
%Lit: KOJIMA K., TOCHIGI K., WATASE K.  
% KOGAKU KOGAKU 32,149 (1968).
```

```
% HENLEY J.H., SEADER J.D. - EQUILIBRIUM-STAGE SEPARATION
OPERATIONS
% IN CHEMICAL ENGINEERING.
```

```
%Constantes de Margules (A12 e A21)
```

```
A12 = 1.6252;
A21 = 0.8610;
```

```
% Cálculo dos coeficientes de atividade
```

```
gama(1) = exp(X(2,:)^2*(A12 + 2*(A21-A12)*X(1,:)));
gama(2) = exp((1-X(2,:))^2*(A12 + 2*(A21-A12)*X(2,:)));
```

```
gama = gama(:);
```

### **Modelo de Van Laar**

```
function gama = vanlaar(X)
```

```
% Modelo termodinâmico usado para fase líquida:
% Van Laar (duas constantes)
```

```
%Variáveis de entrada:
```

```
%
```

```
% X - Composição da Fase líquida
```

```
% A12, A21 - Parâmetros de Van Laar
```

```
%Variável de Saída:
```

```
%
```

```
% gama - Coeficiente de Atividade
```

```
%
```

```
%Lit: KOJIMA K., TOCHIGI K., WATASE K.
```

```
% KOGAKU KOGAKU 32,149 (1968).
```

```
% HENLEY J.H., SEADER J.D. - EQUILIBRIUM-STAGE SEPARATION
OPERATIONS %
```

```
% IN CHEMICAL ENGINEERING.
```

```
%Constantes de Van Laar (A12 e A21)
```

```
A12 = 1.7693;
A21 = 0.9409;
```

```
% Cálculo dos coeficientes A e B
```

```
A = X(1,:)*A12/(X(2,:)*A21);
```

```
B = X(2,:)*A21/(X(1,:)*A12);
```

```
% Cálculo dos coeficientes de atividade
```

```
Lgama(1) = A12/((1+A)*(1+A));  
Lgama(2) = A21/((1+B)*(1+B));
```

```
gama(1) = exp(Lgama(1));  
gama(2) = exp(Lgama(2));  
gama = gama(:);
```

### **Modelo NRTL**

```
function gama = nrtl(T,X)
```

```
%      Modelo termodinâmico usado para fase líquida:  
%      NRTL (tres constantes)  
%Variaveis de entrada:  
%  
% X      - Composicao da Fase líquida  
% T      - Temperatura em K  
% A12, A21, - Parametros de NRTL  
% e Alpha  
%  
%Variavel de Saida:  
%  
% gama   - Coeficiente de Atividade  
%  
%  
%Lit: KOJIMA K., TOCHIGI K., WATASE K.  
% KOGAKU KOGAKU 32,149 (1968).  
% HENLEY J.H., SEADER J.D. - EQUILIBRIUM-STAGE SEPARATION  
OPERATIONS  
% IN CHEMICAL ENGINEERING.  
  
% Constantes de NRTL (A12 e A21 e Alpha)  
  
A12 = -342.7642;  
A21 = 1478.7670;  
Alpha = 0.1956;  
  
% Constantes dos gases  
  
R = 1.987;  
  
% Cálculo dos coeficientes T12, T21, A, B, C e D  
  
T12 = A12/(R*T);  
  
T21 = A21/(R*T);
```



A = - 2\*Alpha \* T21;

B = - Alpha \* T12;

C = (X(1,:)+ X(2,:)\*exp(A/2))^2;

D = (X(2,:)+ X(1,:)\*exp(B))^2;

% Cálculo do Ln de gama

Lgama(1) = (X(2,:))^2 \*(T21\*exp(A)/C + T12\*exp(B)/D);

Lgama(2) = (X(1,:))^2 \*(T12\*exp(2\*B)/D + T21\*exp(A/2)/C);

% Calculo dos coeficientes de fugacidade

gama(1) = exp(Lgama(1));

gama(2) = exp(Lgama(2));

gama = gama(:);

### **Modelo Wilson**

function gama = wilson(T,X)

% Modelo termodinâmico usado para fase líquida:

% Wilson (duas constantes)

%Variáveis de entrada:

%

% X - Composição da Fase líquida

% A12, A21 - Parâmetros de Wilson

%

%Variável de Saída:

%

% gama - Coeficiente de Atividade

%

%

%Lit: KOJIMA K., TOCHIGI K., WATASE K.

% KOGAKU KOGAKU 32,149 (1968).

% HENLEY J.H., SEADER J.D. - EQUILIBRIUM-STAGE SEPARATION  
OPERATIONS %

% IN CHEMICAL ENGINEERING.

% Constantes dos gases

R = 1.987;

%Cálculo das Constantes de Wilson (A12 e A21)

A12 = 0.8\*exp(-464.2336/(R\*T));

A21 = (1/0.8)\*exp(-926.2759/(R\*T));

```
% Cálculo dos coeficientes A, B, C e D
```

```
A = X(1,:)+ (A12*X(2,:));
```

```
B = A12/(X(1,:)+ A12*X(2,:));
```

```
C = A21/(X(2,:)+ A21*X(1,:));
```

```
D = X(2,:)+ (A21*X(1,:));
```

```
% Cálculo dos coeficientes de fugacidade
```

```
Lgama(1) = -log(A) + X(2,:)*(B - C);
```

```
Lgama(2) = -log(D) - X(1,:)*(B - C);
```

```
gama(1) = exp(Lgama(1));
```

```
gama(2) = exp(Lgama(2));
```

```
gama = gama(:);
```

### **Modelo de Uniquac**

```
function gama = uniquac(T,X)
```

```
% Modelo termodinâmico usado para fase líquida:
```

```
% UNIQUAC (duas constantes)
```

```
%Variáveis de entrada:
```

```
%
```

```
% X - Composição da Fase líquida
```

```
% T - Temperatura em K
```

```
% A12, A21, - Parâmetros de UNIQUAC
```

```
% ri e qi - Estimado pelo método UNIFAC
```

```
%
```

```
%Variável de Saída:
```

```
%
```

```
% gama - Coeficiente de Atividade
```

```
%
```

```
%Lit: KOJIMA K., TOCHIGI K., WATASE K.
```

```
% KOGAKU KOGAKU 32,149 (1968).
```

```
% HENLEY J.H., SEADER J.D. - EQUILIBRIUM-STAGE SEPARATION  
OPERATIONS
```

```
% IN CHEMICAL ENGINEERING.
```

```
% STANLEY I.SANDLER - CHEMICAL AND ENGINEERING  
THERMODYNAMICS
```

```
% Constantes de UNIQUAC (A12 e A21)
```

```
A12 = -6.5974;  
A21 = 319.8115;
```

```
% Constantes dos gases
```

```
R = 1.987;
```

```
% Cálculo dos parametros de volume molecular e de area  
% calculados pelo metodo UNIFAC
```

```
% p/ componente 1
```

```
r1 = 2.11;
```

```
q1 = 1.97;
```

```
%P/ Componente 2
```

```
r2 = 0.9200;
```

```
q2 = 1.400;
```

```
% Para sistemas Binarios assumir
```

```
Z = 10;
```

```
% Cálculo dos coeficientes fi, teta , T e L
```

```
fi1 = X(1,:)*r1/(X(1,:)*r1 + X(2,:)*r2);
```

```
fi2 = X(2,:)*r2/(X(1,:)*r1 + X(2,:)*r2);
```

```
teta1 = X(1,:)*q1/(X(1,:)*q1 + X(2,:)*q2);
```

```
teta2 = X(2,:)*q2/(X(1,:)*q1 + X(2,:)*q2);
```

```
T12 = exp(-A12/(R*T));
```

```
T21 = exp(-A21/(R*T));
```

```
L1 = (Z/2)*(r1-q1)-(r1-1);
```

```
L2 = (Z/2)*(r2-q2)-(r2-1);
```

```
% Calculo dos Coeficientes A, B, C ...M
```

```
A = fi1/X(1,:);
```

```
B = teta1/fi1;
```

```
C = L1 - r1*L2/r2;
```

```
D = teta1 + teta2*T12;
```

```
E = T21/(teta1 + teta2*T21);
```

```
F = T12/(teta2 + teta1*T21);
```

```
G = fi2/X(2,:);
```

```
H = teta2/fi2;
```

```
I = L2 - r2*L1/r1;
```

```
J = teta2 + teta1*T12;
```

```
L = T12/(teta2 +teta1*T12);
```

```
M = T21/(teta1 + teta2*T12);
```

```
% Cálculo do Ln de gama
```

```
Lgama(1) = log(A) + (Z/2)*q1*log(B) + fi2*C - q1*log(D) + teta2*q1*(E - F);
```

```
Lgama(2) = log(G) + (Z/2)*q2*log(H) + fi1*I - q2*log(J) + teta1*q2*(L - M);
```

```
% Calculo dos coeficientes de fugacidade
```

```
gama(1) = exp(Lgama(1));
```

```
gama(2) = exp(Lgama(2));
```

```
gama = gama(:);
```

### ***Geração de curvas de equilíbrio (Fase Vapor – Gás Real)***

#### Principal Real

```
% Construção de curvas de equilíbrio para sistemas binários
```

```
clc;
```

```
close all;
```

```
% Variaveis globais
```

```
global P X Yn
```

```
P = 1.013; % bar
```

```
Npontos = 21;
```

```
XX = linspace(0.000001,0.999999,Npontos);
```

```
XX = [XX;1-XX];
```

```
T = [];
```

```

YY = [];
T0 = 373.15;
for i = 1:Npontos

    X = XX(:,i);

% Estimativa inicial de Y

Yn = X;
erro = 10;
tol = 10e-6;

while erro>tol

    OPTIONS=optimset('fminsearch');
    OPTIONS=optimset(OPTIONS,'MaxFunEvals',8000,'MaxIter',200);

    Ti = fminsearch('fflash',T0,OPTIONS);
    %T = [T Ti];

%          Calculo de Y
%          Calculo dos coeficientes de atividade

%          Considerando a fase liquida ideal
% gama(1) = 1; gama(2) = 1;
% gama=gama(:);

% Modelo de Margules
% gama = margules(X);
% Modelo de Van Laar
% gama = vanlaar(X);
% Modelo de Wilson
% gama = wilson(Ti,X);
% Modelo NRTL
% gama = nrtl(Ti,X);
%Modelo UNIQUAC
%gama = uniquac(Ti,X);

% Calculo de Psat
Psatu = psat(Ti);

% Calculo dos coeficientes de fugacidade
[FI,Z]=cubica(Ti,P,Yn,'Vap','SRK');
%FI(1)=1; FI(2)=1;

% Recalculando Yn
Ynew(1)= gama(1)*X(1)*Psatu(1)/(FI(1)*P);
Ynew(2)= gama(2)*X(2)*Psatu(2)/(FI(2)*P);

    erro = sqrt((Ynew(1)-Yn(1))^2 + (Ynew(2)-Yn(2))^2);

```

```

Yn = Ynew;
Yn = Yn(:);

end % while
    T = [T Ti];
    YY = [YY Yn];

end % for

% Lit: KOJIMA K., TOCHIGI K., WATASE K.
%    KOGAKU KOGAKU 32,149 (1968).

% Dados Experimentais e calculo dos erros

t = [100.00 90.00 85.93 83.97 82.90 82.14 81.52 80.99 80.52 80.10...
     79.75 79.42 79.13 78.85 78.60 78.42 78.30 78.22 78.20 78.24 78.33];

t = t + 273;

y = [0 0.3372 0.4521 0.5056 0.5359 0.5589 0.5789 0.5987 0.6177 0.6371 ...
     0.6558 0.6765 0.6986 0.7250 0.7550 0.7840 0.8167 0.8591 0.8959 0.9474
     1];

Erro1 = T - t

Erro2 = YY(1,:) - y

ErromedioT = sum(Erro1)/21

ErromedioY = sum(Erro2)/21

G = linspace(0,1,50);
H = linspace(0,1,50);

figure(1);plot(XX(1,:),T,YY(1,:),T),
ylabel('Temperatura (K)'),xlabel('Comp fase liquida e vapor(X,Y)');

figure(2);plot(XX(1,:),YY(1,:), G, H),
ylabel('Comp da Fase Vapor(Y)'), xlabel('Comp da Fase liquida(X)');

```

### Cúbica

```
function [F1,Z]=cubica(T,P,y,tipofase,tipoEE)
```

```
% Lit:HENLEY J.H., SEADER J.D. - EQUILIBRIUM-STAGE SEPARATION
OPERATIONS %
```

```

%   IN CHEMICAL ENGINEERING.

nc=length(y);

Tc = [ 929.3 ; 1165.1 ]; % Rankine
Tc = Tc*5/9;           % Kelvin

Pc = [ 925.3 ; 3206.7 ]; % psi
Pc = Pc*1.013/14.7;    % bar

Wc = [ 0.6341 ; 0.3477 ];

KIJ = [0 0 ; 0 0];

Tc=Tc(:);
Pc=Pc(:);
Wc=Wc(:);

UNS=ones(nc,1);

if isequal(upper(tipoEE(1:2)), 'PR')
    omegaa=0.45724; omegab=0.07780;
    U=2;           W=-1;
    d=[0.37464; 1.54226; -0.26992];
else
    omegaa=0.42748; omegab=0.08664;
    U=1;           W=0;
    d=[0.48508; 1.55171; -0.1561];
end;
RR=sqrt((U*U-4*W)/4);
alfa= U/2+RR;
beta=-U/2+RR;

Tr=T./Tc; Pr=P./Pc;

B=omegab*Pr./Tr;
BM=B'*y;

f=[UNS Wc Wc.*Wc]*d;
fi=1+f.*(1-sqrt(Tr));
fi=fi.*fi;

dfiTfi=-f.*sqrt(Tr./fi);

A=omegaa*Pr.*fi./(Tr.*Tr);
RA=sqrt(A);
AY=y.*RA;

```

```

AM=AY'*(1-KIJ)*AY;

ATdAdT=-AM + AY'*(1-KIJ)*(AY.*dfiTfi);

AY=(1-KIJ)*AY;
AY=2*AY.*RA;

% Polinômio Cúbico para Busca de Z

CPol=[1; -(1+BM-U*BM); (AM+W*BM*BM-U*BM*(1+BM)); -
(AM*BM+W*BM*BM*(1+BM))];

% Localizando as raízes reais e positivas

Z=roots(CPol);
rr=~imag(Z);
Z=Z(find(rr==1));
Z=Z(find(Z>=0));

if upper(tipofase(1))=='V'

    Z=max(Z);
else
    Z=min(Z);
end

D=AM/((alfa+beta)*BM);
E=log((Z-beta*BM)/(Z+alfa*BM));
F=alfa/(Z+alfa*BM)+ beta/(Z-beta*BM);
LFI=-log(Z-BM)+B/(Z-BM)+D*E*(AY/AM-B/BM)-D*F*B;

% Coef. de Fugacidade

FI=exp(LFI);

```



## Anexo II

### *Cálculo de eficiência de prato (correlação de Bakowski)*

```
%%      Calculo de eficiencia de prato a partir da correlação de
%%      BAKOWSKI
%%
%% Variaveis de entrada: Temperatura de bolha do prato (Tb)
%%      Composição do comp i na fase liquida (Xi)
%%      Composicao do vapor em eq com a fase liquida(Yi*)
%%
%% Variaveis de saida:  Eficiencia do prato

% Variaveis de entrada

Tb = input ('Entre com o valor da Tb=');

X(1) = input ('Entre com o valor da comp. da fase liquida X (etanol)=');

Y(1) = input ('Entre com o valor da comp. da fase vapor Y (etanol)=');

% Dados

Tc(1)= 516.1111;
Tc(2)= 647.2778;
Vc(1)= 167.0;
Vc(2)= 56.0;
Zc(1)= 0.250;
Zc(2)= 0.232;
M(1)= 46.069;
M(2)= 18.015;

% Calculo das temperaturas reduzidas

Tr(1) = Tb/Tc(1);
Tr(2) = Tb/Tc(2);

% Calculo das constantes de equilibrio

K(1) = Y(1)/X(1);
K(2) = (1-Y(1))/(1-X(1));

% Calculo da massa especifica do liquido
% Equação de Rackett
```

```
Vsat(1) = Vc(1)*(Zc(1)^((1-Tr(1))^0.2857));  
Vsat(2) = Vc(2)*(Zc(2)^((1-Tr(2))^0.2857));
```

```
Rol(1)= M(1)/Vsat(1);  
Rol(2)= M(2)/Vsat(2);
```

```
% Calculo da submergencia dos rasgos (h(cm))
```

```
h = 1.5;
```

```
% Equação basica para calculo de eficiencia
```

```
disp ('os valores das eficiencias sao');
```

```
E(1) = 1/(1+((3.7*K(1)*M(1))/(h*Rol(1)*Tb)));
```

```
E(2) = 1/(1+((3.7*K(2)*M(2))/(h*Rol(2)*Tb)));
```

```
E = E(:)
```