



Estudo da viabilidade da produção de álcool anidro por destilação com eletrólito.

Leonardo Dorigo Ribeiro

Monografia em Engenharia Química

Orientadores

Silvia Maria Cruzeiro da Silva, Doutora.
Priamo Albuquerque Mello Junior, Doutor.

Agosto de 2007

Estudo da viabilidade da produção de álcool anidro por destilação com eletrólito.

Leonardo Dorigo Ribeiro

Monografia em engenharia química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de engenheiro químico.

Caetano Moraes, Ph.D.

Enrique Luis Lima, D.Sc.

Elioni Maria de A. Nicolaiewsky, D.Sc.

Orientado por:

Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

Príamo Albuquerque Melo Junior, D.sc.

Rio de Janeiro, RJ-Brasil

Agosto de 2007

Leonardo Dorigo Ribeiro

Estudo da viabilidade da produção de álcool anidro via destilação eletrolítica/Leonardo Dorigo Ribeiro. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2007.

(Monografia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2007.

Orientadores: Silvia Maria Cruzeiro da Silva e Príamo Albuquerque Melo Junior.

1.Etanol 2.Destilação 3.Eletrólito 4.Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ) 5.

Silvia Maria Cruzeiro da Silva e Príamo Albuquerque Melo Junior. I. Estudo da viabilidade da produção de álcool anidro via destilação eletrolítica.

Dedicatória

Para meus pais, Jorge e Regina.

Agradecimentos

Ao Senhor Jesus agradeço pela realização deste trabalho. Sem ele, nada do que foi feito se fez...

A meus pais, Jorge e Regina, agradeço às suas palavras de sabedoria e, principalmente, as suas orações que me sustentaram, dia a dia.

Agradeço à professora Silvia e ao professor Príamo que se dispuseram a ouvir-me e orientar-me neste caminhar.

Também agradeço a todos os amigos, namorada e familiares que me ajudaram a chegar, onde cheguei...

“Esquecendo-me das coisas que para trás ficam,
avançando para as que diante de mim estão”,
Prossigo para o alvo [...] em Cristo Jesus”.

Carta aos Filipenses, Capítulo 3,
versos 13b e 14.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Estudo da viabilidade da produção de álcool anidro por destilação com eletrólito.

Leonardo Dorigo Ribeiro

Agosto, 2007

Orientadores: Prof.^a Silvia Maria Cruzeiro da Silva, Doutora.

Co-orientador: Prof. Príamo Albuquerque Melo Junior, Doutor.

Os últimos acontecimentos ambientais ocasionados pelo aquecimento global vêm fazendo com que a população mundial se preocupe cada vez mais com esse fenômeno. Um fato marcante nesse problema que aflige o planeta é ocasionado pelo lançamento dos gases do efeito estufa na atmosfera com a queima dos combustíveis fósseis e uma maneira que o homem vem tentando minimizar esses impactos é por meio do uso de biocombustíveis, sendo neste contexto que o etanol anidro está inserido.

A presente monografia apresenta um estudo para contribuir com a produção de etanol anidro. Durante a fermentação do bagaço da cana-de-açúcar, ocorre geração de etanol junto com água. Um dos grandes problemas encontrados atualmente na produção do etanol anidro, usado como combustível, é a retirada dessa parcela de água. Devido às temperaturas de ebulição próximas da água e do etanol, observa-se formação de um azeótropo, dificultando a separação desses compostos. Uma estratégia que vem sendo adotada ultimamente para contornar esse problema é a adição de um sal na mistura etanol-água de forma que os íons do sal atuem como uma “envoltória” sobre as moléculas de água, fazendo com que as mesmas permaneçam em solução. Dessa forma, um afastamento maior entre as temperaturas de ebulição será ocasionado, o que acarretará uma quebra de azeótropo.

Este trabalho estuda o comportamento da solução frente à presença de sal, durante a destilação. Analisando o afastamento do azeótropo para alguns sais, bem como a quantidade de sal, o prato ótimo e o número de estágio ótimo para a operação da coluna, de forma a se conseguir um etanol mais anidro, foram obtidos.

Índice

Capítulo I – Introdução	1
I.1 - Objetivo do trabalho	2
I.2 - O etanol	2
I.3 - Uso do etanol	3
I.4 - Processo de obtenção do etanol	4
I.5 - O álcool combustível e as questões ambientais	6
I.6 - Produção de etanol	9
I.7 - O álcool combustível (etanol) e a geração de empregos	10
I.8 - Mercados para o etanol	11
Capítulo II – Equilíbrio líquido-Vapor	14
II. 1 – Introdução	14
II. 2 - Estado da arte	14
II. 3 - Modelos termodinâmicos da fase gasosa	15
II. 3.1 - Fugacidade e coeficiente de fugacidade	15
II. 3.2 - Modelos de cálculo	18
II. 4 - Modelos termodinâmicos da fase líquida	19
II. 4.1 - Coeficiente de atividade	19
II. 4.2 - Modelos de cálculo	21
II. 5 - Condições de equilíbrio	27
II. 6 - Modelos usados na simulação	30
Capítulo III – Destilação	29
III. 1- Introdução	29
III. 2 - Método rigoroso para multicomponentes, separação multiestágios	35
III. 2.1 - Estratégia da solução matemática	37
III. 2.2 - Procedimento das equações de Tearing	38

Capítulo IV – Resultados e discussões	48
IV.1 - Curvas de equilíbrio obtidas para sistemas etanol-água e etanol-água-sal	48
IV.1.1 - Sem sal	48
IV.1.2 - Solução etanol-água com sal	50
IV.2- Análise da eficiência do agente de separação na quebra do azeótropo	55
IV.3 - Determinação do prato ótimo	57
IV.4 - Determinação do número de estágios ótimo da coluna	58
IV.4.1 - Coluna sem sal	58
IV.4.2 - Coluna saturada em NaCl	59
IV.4.3 - Coluna a 3 % de BaCl ₂	60
Capítulo V – Conclusões	63
Referências Bibliográficas	
Anexo A1 – Metodologia Experimental	
Anexo A2 – Simulações	
Anexo A3 – Algoritmo computacional	

Índice de Figuras

Figura 1.1-Processo clássico de fermentação.....	pág.5
Figura 1.2-Fermentação limpa.....	pág.6
Figura 1.3-Distribuição da produção de etanol anidro e etanol hidratado nos últimos anos.....	pág.12
Figura 3.1-Produção de aguardente no Brasil.....	pág.31
Figura 3.2-Destilação multiestágios com refluxo.....	pág.33
Figura 3.3-Estágio de equilíbrio.....	pág.35
Figura 3.4-Envoltório para o balanço de massa.....	pág.38
Figura 3.5-Cascata de N estágios.....	pág.39
Figura 3.6-Algoritmo do Bubble point de Wang Henke.....	pág.45
Figura 4.1-Curva de equilíbrio para mistura ausente de sal com a fase gasosa considerada ideal.....	pág.49
Figura 4.2-Curva de equilíbrio para mistura ausente de sal com o modelo SRK para a fase gasosa.....	pág.50
Figura 4.3-Curva de equilíbrio para mistura saturada em NaCl.....	pág.51
Figura 4.4-Curva de equilíbrio para mistura saturada em NaCl.....	pág.51
Figura 4.5-Curva de equilíbrio para mistura a 3 % em peso de KCl.....	pág.52
Figura 4.6-Curva de fase para mistura a 3% em peso de KCl.....	pág.52
Figura 4.7-Curva de equilíbrio para mistura a 3% em peso de BaCl ₂	pág.53
Figura 4.8-Curva de fase para a mistura a 3% em peso de BaCl ₂	pág.53
Figura 4.9-Curva de equilíbrio para mistura a 3% de CaCl ₂	pág.54
Figura 4.10-Curva de fase para mistura a 3% de CaCl ₂	pág.54
Figura 4.11-Curva de sensibilidade da composição do azeótropo por % em peso de NaCl.....	pág.55
Figura 4.12-Curva de sensibilidade da composição do azeótropo por % em peso de KCl.....	pág.56
Figura 4.13-Curva de sensibilidade da composição do azeótropo por % em peso de BaCl ₂	pág.56
Figura 4.14-Curva de sensibilidade da composição do azeótropo por % em peso de CaCl ₂	pág.56
Figura 4.15-Curva de determinação do prato ótimo da coluna.....	pág.57

Figura 4.16-Curva da variação da composição de topo pela quantidade de estágios na coluna sem sal.....	pág.58
Figura 4.17-Curva da variação da composição de topo pela quantidade de estágios na coluna saturada em NaCl.....	pág.60
Figura 4.18-Curva da variação da composição de topo pela quantidade de estágios na coluna saturada em BaCl ₂	pág.61

Índice de Tabelas

Tabela 1.1-Fermentação energética por matéria-prima.....	pág.9
Tabela 4.1-Tabela com os dados operacionais da coluna.....	pág.58
Tabela 4.2-Tabela para análise quantitativa dos dados apresentados na figura 4.16.....	pág.59
Tabela 4.3-Tabela para análise quantitativa dos dados apresentados na figura 4.17.....	pág.60
Tabela 4.4-Tabela para análise quantitativa dos dados apresentados na figura 4.18.....	pág.61

NOMENCLATURA

\hat{a}_i	Atividade do componente "i" em solução
D	Vazão do produto de topo
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)
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
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	Carga térmica

R	Constante universal dos gases
líquida	
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
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”
Z_{ci}	Fator de compressibilidade crítico (componente “i”)
Z_i	Fator de compressibilidade
Z_f	Composição de carga
α	Fase α
β	Fase β
A_{21}, A_{12}	Parâmetros de Margulês
$(\lambda_{ij} - \lambda_{ii}), (\lambda_{ji} - \lambda_{jj})$	Parâmetros Wilson
μ_i^α	Potencial químico do componente “i” na fase α
ρ_L	Massa específica
γ_i	Coeficiente de atividade do componente “i”
$\hat{\Phi}_i$	Coeficiente de fugacidade do componente “i” em solução
Φ_i	Coeficiente de fugacidade do componente “i” puro

Φ_i^v Coeficiente de fugacidade do componente “i” na fase de vapor

ω_i Fator acêntrico para o componente “i”

1. Introdução

O etanol anidro tem um relevante papel na indústria química devido à sua grande utilização em diversos setores, porém a sua aplicação de destaque, principalmente no Brasil, se dá como aditivo na gasolina. Com o objetivo de aumentar o índice de octanagem, ou adicionado à gasolina ou usado como combustível com a finalidade de reduzir o consumo de gasolina.

A obtenção do álcool anidro não pode ser realizada mediante simples destilação do etanol hidratado obtido pelo processo de fermentação, devido à presença de um azeótropo (95,57% em peso).

Muitas soluções formadas a partir de duas substâncias podem apresentar um comportamento fortemente não ideal, e este desvio pode resultar na formação de azeótropo ou na formação de duas fases. O azeótropo impede a separação dos componentes da mistura pelo método de destilação tradicional, tornando-se esta separação prática mais complicada. No caso do sistema álcool-água, o método convencional usado para a obtenção do etanol anidro a partir da fermentação do caldo da cana de açúcar é composto de três etapas: (1) destilação simples da solução aquosa de etanol, obtendo-se como produto de topo o azeótropo (95,57 % em peso); (2) destilação extrativa ou azeotrópica usando um terceiro componente para a quebra do azeótropo e remoção da água remanescente; e (3) destilação simples para remover a água do terceiro componente e recuperá-lo.

Na destilação extrativa o componente que é adicionado, normalmente, para quebra do azeótropo do sistema etanol-água é o benzeno, que possui como grande desvantagem seu caráter tóxico. Devido a este problema de grande toxicidade é renovado o interesse pela substituição do benzeno na destilação extrativa pela adição de um eletrólito. O sal adicionado ao sistema etanol-água altera as propriedades desse sistema, permitindo a separação através do efeito *salting-out* do etanol, que irá deixar a coluna de destilação no topo com maior grau

de pureza, enquanto a solução aquosa do sal sairá pelo fundo. A grande vantagem do sal sobre o benzeno é a sua atoxicidade e a economia no gasto com energia no processo de recuperação do sal para o seu retorno ao processo. O processo indicado, nesse caso, é a evaporação da água, que é um processo menos oneroso quando comparado a um segundo processo de destilação convencional (Cotia, 2005).

1.1. Objetivo do Trabalho

O presente trabalho visa estudar a substituição do benzeno por uma solução salina na destilação extrativa de misturas de etanol-água.

Neste estudo, serão avaliados alguns sais, usando o modelo termodinâmico para o equilíbrio líquido vapor desenvolvido para sistemas eletrolíticos através de simulações em ambiente Matlab para obtenção da curva de equilíbrio e, por fim, a simulação da coluna usando o método rigoroso MESH proposto por Wang e Henke 1966. Um estudo comparativo será realizado visando a verificação da eficiência na quebra do azeótropo e obtenção do etanol anidro para cada sal usado (Tan, 1987).

1.2. O Etanol

O etanol (C_2H_6O), também chamado de álcool etílico, é uma substância obtida da fermentação de açúcares, encontrado em bebidas como cerveja, vinho e aguardente, bem como na indústria de perfumaria. No Brasil, tal substância é também muito utilizada como combustível de motores de explosão, constituindo, assim um mercado em ascensão para um combustível obtido de maneira renovável, o que acarretará uma sustentabilidade para a indústria química de base, através da utilização de biomassa de origem agrícola e renovável.

O Etanol é o mais comum dos álcoois. As técnicas de produção do álcool, na Antiguidade, apenas restritas à fermentação natural ou espontânea de alguns produtos vegetais, como açúcares, começaram a expandir-se a partir da

descoberta da destilação – procedimento que se deve aos Árabes. Mais tarde, já no século XIX, fenômenos como a industrialização expandem ainda mais este mercado, que alcança um protagonismo definitivo, ao mesmo ritmo em que se vai desenvolvendo a sociedade de consumo no século XX. O seu uso é vasto: em bebidas alcoólicas, na indústria farmacêutica, como solvente químico, como combustível (Wikipédia,2007).

1.3. Uso do Etanol

No Brasil, a mistura de etanol a gasolina data de 1919. Outros países como Índia, Mauritânia, Austrália e vários países da Europa e da América Latina iniciaram o seu uso como aditivo ao combustível na década de 1930.

Basicamente existem dois tipos de etanol carburante, o anidro e o hidratado; ambos são combustíveis usados em veículos de passeio e comerciais leves que diferem quanto ao seu uso. O álcool anidro, ou álcool etílico anidro carburante (AEAC), é praticamente puro, com um teor alcoólico entre 99,3% e 99,8% em peso, a 20°C. É utilizado como um aditivo que aumenta o teor de oxigenados na gasolina. Já o álcool hidratado, ou álcool etílico hidratado carburante (AEHC), contém um teor alcoólico entre 92,6% e 93,8%, a 20°C (Copersucar, 2003), sendo o restante água, por isso o seu nome de hidratado e é utilizado diretamente nos automóveis conhecidos com “carros 100% a álcool” ou “dedicados” (Scandiffio,2005).

O álcool combustível pode ser também utilizado misturando-se ao óleo diesel, biodiesel ou em outras tecnologias mais recentes, como na célula a combustível ou como combustível de aviação, embora seu uso para estas tecnologias não tenha sido implementado em larga escala, comercial. Por aumentar o teor de oxigenados na gasolina, o etanol permite a redução da emissão de CO sendo um substituto do chumbo tetraetilico (MTBE), altamente poluente.

É importante citar que a logística de distribuição constitui um fator decisivo para a aceitação do álcool combustível no Brasil. O país conta hoje,

aproximadamente, com 200 bases de distribuição englobando os vários modais de transporte rodoviário, ferroviário, fluvial, marítimo e até modernos sistemas de dutos para abastecer os cerca de 28 mil postos de distribuição(Unica, 2004).

Algumas alternativas sugeridas pela UNICA (União Agroindústria canavieira de São Paulo) para o aumento da produção de etanol.

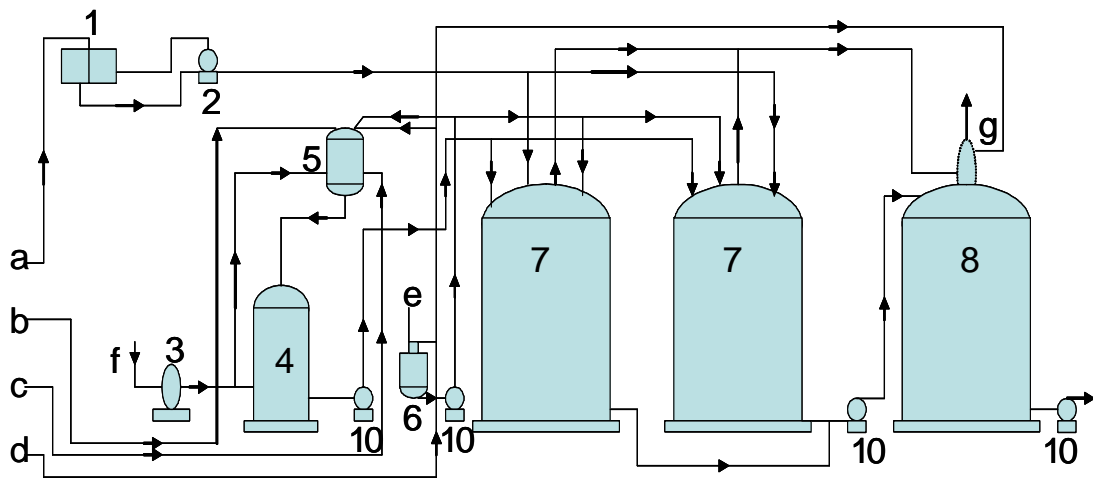
- Mudança da produção de açúcar para etanol
- Aumento contínuo de produtividade
- Expansão agrícola e da capacidade industrial
- Produção a partir de bagaço e palha da cana

1.4. Processos de Obtenção do etanol

➤ Processo Clássico de Fermentação

A produção atual do etanol ocorre por meio de fermentação alcoólica. Em condições normais, 1 kg de açúcar gera 0,6L de etanol e 1 kg de amido gera 0.65 L, 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, conforme apresentado na ilustração da 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, como mostra a Figura 1.2. Desta forma, altas concentrações e uma rápida fermentação podem ser alcançadas. Entretanto, esta forma de operação aumenta as chances de infecção (Cotia, 2005).

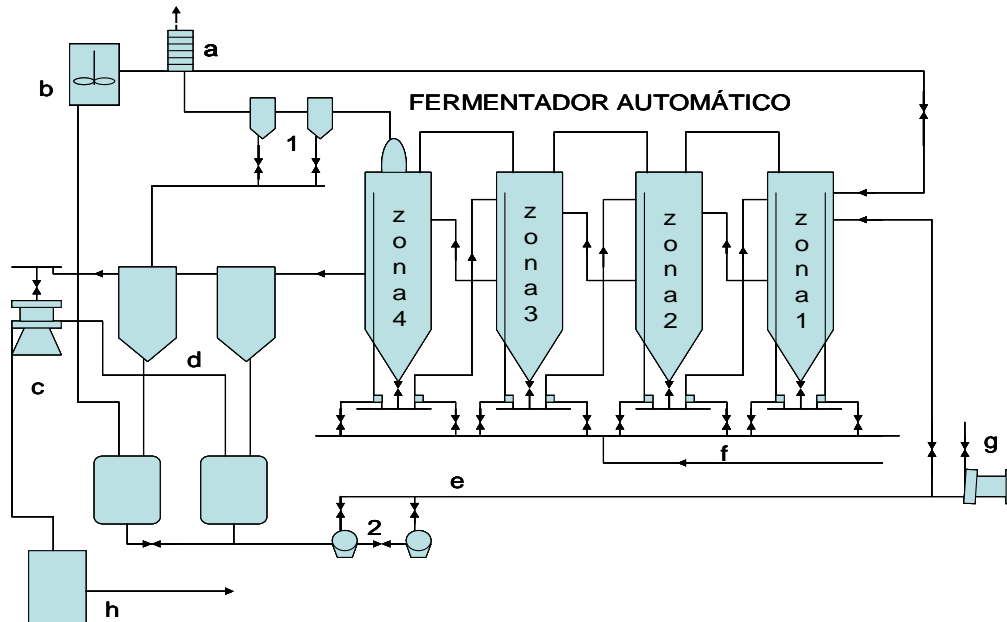


- | | |
|-------------------------------------|-----------------------|
| 1 – misturador de melação | a) melação |
| 2 – bomba | b) ácido sulfúrico |
| 3 – soprador | c) vapor |
| 4 – tanque de fermentação | d) água |
| 5 – container | e) nutrientes |
| 6 – preparação dos nutrientes | f) ar |
| 7 – tanque de fermentação principal | g) dióxido de carbono |
| 8 – container intermediário | h) melação fermentado |
| 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 (Cotia, 2005).



- | | |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| a) Purificação do dióxido de carbono | e) Reciclo de células |
| b) Nutrientes | f) CO ₂ para o compressor |
| c) Centrífuga para células | g) ar comprimido |
| d) Separador de células | h) para destila |

Figura 1.2 – Fermentação limpa

1.5.O álcool combustível e as questões ambientais

Boa parte do prestígio do álcool tem razões ambientais. O combustível natural é uma alternativa à gasolina, cuja combustão gera gases que contribuem para o aquecimento global. A utilização extensiva do álcool etílico como combustível automotivo no Brasil, seja em mistura com a gasolina, como combustível dos veículos exclusivamente a álcool ou, ainda, nos veículos com

tecnologia *flex-fuel*, confere ao País certo destaque no cenário internacional quanto à mitigação de gases de efeito estufa. Além da produção de álcool, o processamento da cana-de-açúcar para a produção de álcool e de açúcar resulta na disponibilidade de bagaço. Este resíduo também representa um diferencial ambiental positivo na medida em que vem sendo aproveitado como fonte de energia para a produção de calor industrial e de energia elétrica, substituindo o uso de derivados de petróleo e incrementando o potencial de redução das emissões de gases precursores do efeito estufa (GEE) (Erik, 2006).

Um dos motivos do uso do etanol anidro como combustível é devido às características das emissões possuírem baixa toxicidade, quando comparado ao diesel ou à gasolina; por ter 37,4% de oxigênio, exigindo menor relação ar/combustível, gerando emissões menores. Além disso, são características positivas; não possuir enxofre em sua composição; ter menor reatividade fotoquímica que os hidrocarbonetos presente no diesel e gasolina, reduzindo as emissões de precursores de smog fotoquímico; por ter baixo teor de carbono, não formam particulados. Finalmente o etanol apresenta-se como elevador de octanagem, substituindo aditivos como o MTBE, ETBE, Pb e outras emissões indesejáveis (Erik, 2006).

O éter metil-butil terciário (MTBE), é uma molécula razoavelmente simples criada a partir do metanol. O MTBE passou a ser adicionado à gasolina por dois motivos: (1) potencializar a octanagem; (2) por ser um aditivo oxigenado, ou seja, acrescenta oxigênio à reação durante a queima. Por definição, um aditivo oxigenado reduz a quantidade de hidrocarbonetos e monóxido de carbono não queimados no escapamento.

O MTBE começou a ser acrescentado à gasolina em larga escala depois que a Lei de Preservação da Qualidade do Ar de 1990 entrou em vigência. A gasolina pode conter de 10 a 15% de MTBE(Erik, 2006).

O principal problema do MTBE é que ele é considerado cancerígeno e mistura-se com a água facilmente. Se ocorrer um vazamento de gasolina com MTBE de um tanque subterrâneo em um posto, pode haver contato com a água freática e, assim contaminação. É claro que o MTBE não é a única substância a

entrar em contato com a água freática no caso de vazamento - o mesmo ocorre com a gasolina e com uma série de outros aditivos, mas nos últimos anos o MTBE ganhou destaque.

A substância que tem mais chances de substituir o MTBE na gasolina é o etanol, ou seja, o álcool normal. Ele é um pouco mais caro do que o MTBE, mas não representa uma ameaça de câncer.

A conversão de etanol em éteres expande os benefícios do uso de um biocombustível renovável através das vantajosas propriedades que estes éteres têm como componentes de mistura à gasolina. O éter etil-terbutílico (ETBE) e o éter etil-teramílico (TAEE) podem ser produzidos através da reação do etanol com iso-olefinas C₄ ou C₅, respectivamente, encontradas em correntes disponíveis provenientes de unidades de craqueamento catalítico (FCC) ou plantas de etileno. Estes éteres oferecem as seguintes vantagens como componentes de mistura à gasolina: (1) a baixa pressão de vapor do produto final ETBE e TAEE evita os problemas associados com baixa pressão de vapor da mistura gasolina-etanol; (2) ambos ETBE e TAEE têm poder calorífico superior ao etanol puro e, portanto, reduzem o consumo de combustível (Erik, 2006).

Pode-se dizer que o uso do etanol, em mistura com gasolina ou nos motores a etanol puro, proporciona: a eliminação total dos aditivos com chumbo (desde 1990); eliminação de 100% das emissões dos óxidos de enxofre, de particulados de carbono e de sulfato nos veículos 100% álcool; redução nas emissões de compostos orgânicos voláteis com menor toxicidade e reatividade e redução de mais de 70% de CO nos veículos 100% a álcool quando comparado a veículos a gasolina.

Segundo Goldemberg (Macedo *et al.*, 2004), para que o etanol seja considerado um combustível renovável (ou “quase renovável”), é essencial que a contribuição de combustíveis fósseis usados na sua produção seja pequena, assim como a emissões de gases precursores do efeito estufa não associadas diretamente ao uso de combustíveis fósseis, em todo o seu ciclo de produção e utilização. No plantio, colheita, transporte e processamento da cana são consumidos combustíveis fósseis que geram emissões de GEE (gases de efeito

estufa). É necessário fazer um balanço energético e de GEE para se avaliar quais os resultados líquidos no ciclo completo de produção do álcool de cana-de-açúcar e seu uso como combustível no setor de transporte. Este balanço do ciclo de vida do etanol tem sido realizado no Brasil.

Com esses estudos define-se que no Brasil, a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar é muito superior a qualquer outra tecnologia comercial para produção de bioetanol em larga escala no mundo, pela relação energia renovável obtida/ energia fóssil usada e pelo altíssimo coeficiente de redução das emissões de GEE.

Em via de comparação, atualmente a relação de energia produzida por energia consumida no caso do etanol de milho, nos EUA, e no caso do etanol derivado do trigo e beterraba na Europa é muito inferior ao resultado energético da produção de etanol de cana-de-açúcar no Brasil (Erik, 2006).

1.6. Produção de Etanol

No Brasil, a situação atual da produção de etanol a partir da cana-de-açúcar é muito superior a qualquer outra tecnologia comercial para produção de bioetanol em larga escala no mundo, pela relação energia renovável obtida/ energia fóssil usada e pelo altíssimo coeficiente de redução das emissões de GEE (gases de efeito estufa).

Em via de comparação, a relação de energia produzida por energia consumida no caso do etanol de milho, nos EUA, e no caso do etanol derivado do trigo e beterraba na União Européia, hoje, é muito inferior ao resultado energético da produção de etanol de cana-de-açúcar no Brasil, como pode ser visto pela tabela 1.1(Erik, 2006).

Tabela 1.1 – Eficiência energética por matéria-prima.

Matéria-prima para a produção de etanol	Energia produzida / Energia Consumida
Trigo	1.2
Milho	1.3 – 1.8
Beterraba	1.9
Cana (Brasil)	8.3

A produção de etanol, que inclui o álcool anidro e o hidratado, usados como combustível, foi de 13 milhões de metros cúbicos em 1999, quantidade 8,1% inferior à produzida em 1998. O consumo final - que inclui o uso também para outros objetivos que não o de gerar energia - se mantém estável, num nível um pouco acima de 14 milhões de metros cúbicos.

No decorrer do ano de 2000, o preço do álcool aumentou 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, 2000).

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 milhão de pessoas, representa uma importante alternativa de energia (Unica, 2000).

1.7. O álcool combustível (etanol) e a geração de empregos

Belodi (1998) estima que a agroindústria canavieira é responsável por cerca de um milhão de empregos diretos e, considerando os indiretos, pode-se atingir uma cifra de 5 milhões de pessoas. Segundo a UNICA (2004), a agroindústria sucro-alcooleira, além de abrigar 60 mil produtores rurais que fornecem cana-de-açúcar, mantém diretamente mais de 600 escolas, mais de 200 creches e mais de 300 ambulatórios médicos em todo Brasil. (Unica, 2004)

Dado o potencial de empregabilidade apresentado pela indústria canavieira, essa dinâmica social deve ser tratada e inserida dentro de um contexto de sustentabilidade.

1.8. Mercados para o etanol

➤ O mercado brasileiro

Para avaliar o mercado de etanol no Brasil é preciso considerar os mercados interno e externo de açúcar (etanol e açúcar são co-produtos no Brasil). O açúcar é um produto de demanda inelástica que tem crescimento vegetativo da ordem de 2% ao ano. A expansão do consumo é função do aumento da população e da evolução do produto interno bruto (PIB), o desenvolvimento econômico melhora a alimentação de parte da população e ocasiona expansão da indústria alimentícia.

Em relação ao comércio internacional de açúcar, as estimativas são menos precisas pelo fato de dependerem muito mais de decisões políticas da Organização Mundial de Comércio (OMC) e de acordos bilaterais, bem como da evolução do consumo em cada país. Este ponto é importante porque o momento é decisivo no que se refere às definições sobre regras no comércio internacional no qual uma vitória pontual, como decisão na OMC sobre o subsídio ao açúcar

exportado pela Europa, terá conseqüências sobre a produção de açúcar e, por conseguinte, sobre a produção de etanol. Para especialistas do setor, o crescimento no comércio internacional de açúcar deverá ter um ritmo de crescimento mais lento que o de etanol nos próximos 10 anos. No entanto, estima-se o crescimento das exportações brasileiras de açúcar uma vez que a vitória do Brasil na OMC ao lado da Austrália e da Tailândia, contra políticas de subsídios praticados pela União Européia, permitirá que o Brasil avance sobre partes do mercado que hoje são dominados pela Europa. É esperado que a União Européia venha reduzir sua participação no mercado internacional do açúcar (Erik, 2006).

Em se tratando do mercado interno de etanol, é adequado dizer que durante 19 anos (1986 até 2004), o consumo anual ficou em torno de 11 Mm³ por ano, como pode ser visto na Figura 1.3. A partir de 1990, houve uma contínua transição da produção de etanol hidratado para anidro, em decorrência da quase extinção dos carros E100 (100% álcool) e do aumento da frota de carros E25 (teor de etanol variando de 20% á 25%). O aumento do consumo de etanol hidratado verificado após 2002 tem ocorrido, primeiramente, em função da relação mais favorável de preços ao consumidor entre etanol hidratado e gasolina e, também, porque em março de 2003 ocorreu à introdução dos carros *flex-fuel*, que têm, a partir de 2005, respondido por mais de 50% das vendas de veículos leves no Brasil. Este último fato poderá causar uma mudança sensível no consumo de etanol no mercado interno nos próximos anos, uma vez que enquanto a relação de preços ao consumidor de etanol hidratado e gasolina for menor que 0,7, o consumidor tende a usar etanol(Erik, 2006).

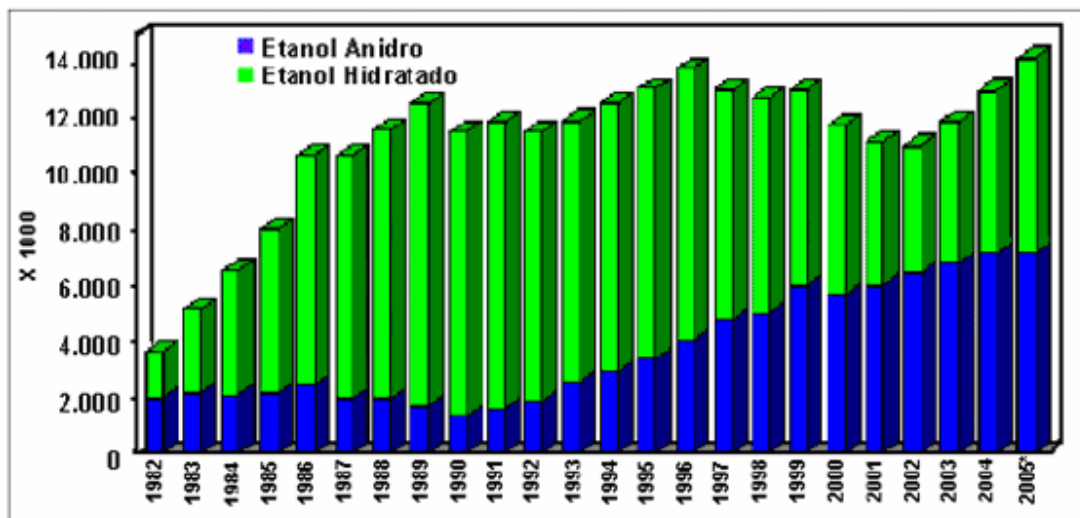


Figura 1.3 - Distribuição da produção de etanol anidro e de etanol hidratado nos últimos anos (Datargo,Copersucar,2005).

➤ O mercado internacional para o etanol

Atualmente, verifica-se que há tendências de aumento do consumo de etanol carburante em vários países, em função da conjugação de alguns fatores, tais como a substituição do MTBE, a necessidade de redução das emissões dos gases precursores do efeito estufa, a necessidade de redução das emissões atmosféricas e de melhoria da qualidade do ar nas grandes cidades, o interesse em fomentar a atividade agrícola mantendo o nível de emprego e melhorando a qualidade de vida. Alguns países que têm interesse ou já tem ações completas visando o aumento do consumo de etanol, em mistura com a gasolina, têm condições de serem produtores, mesmo a custos altos, em média ou larga escala (por exemplo: Brasil, Estados Unidos, China, Índia e alguns países membros da União Européia) (Erik, 2006).

Outros países como Japão e Coréia do Sul, por sua vez, serão países importadores, caso optem pelo uso do etanol ou do ETBE junto à gasolina.

2. Equilíbrio Líquido-Vapor

2.1. Introdução

O presente trabalho propõe-se a estudar o comportamento da solução etanol/água na presença de eletrólito, visando à quebra do azeótropo. Para que este estudo seja viável, é necessário conhecer, *a priori*, os modelos para o cálculo de equilíbrio. Este capítulo visa detalhar os modelos termodinâmicos das fases líquida e vapor usados nas simulações para a determinação do equilíbrio líquido-vapor.

2.2. Estado da arte

A presença de sal dissolvido em uma mistura pode mudar o equilíbrio líquido-vapor do sistema. Para sistemas que apresentam azeótropo isso pode significar total eliminação do mesmo. Este fenômeno é ocasionado pelos efeitos *salting-in/salting-out* dos componentes solvente e é a base de destilações salinas de sistemas que apresentam azeótropo e que não poderiam ser separados facilmente por um processo de destilação simples.

Uma descrição teórica rigorosa do comportamento dos componentes presentes na mistura em presença de sal é difícil devido à complexidade das interações entre as várias moléculas do sistema. Portanto, correlações semi-empíricas utilizando dados experimentais são propostas por Van Laar, Redlich e Kister, Wilson e Renons (Tan, 1981).

Alguns trabalhos vêm sendo propostos para representar o comportamento desse tipo de sistema. Dentre eles devemos citar quatro correlações que têm variados graus de sucesso dependendo do tipo de sistema estudado.

Johnson e Furter (1977) propuseram uma relação semi-logarítmica entre as volatilidades relativas do sistema sem sal e com sal, mais a concentração de sal presente no sistema.

Jacques e Furter(1980) propuseram redefinir o coeficiente de atividade em termos da pressão de vapor saturado dos componentes do solvente que compõem o sal dado.

Ohe, Bekermann, Tassios e Galan *et al*(1981) propuseram algumas melhoras nas equações de Furter através da adição de alguns parâmetros como o numero de solvatação do sistema, constante de dissociação e concentração do sal.

Todos esses modelos são dependentes da pressão e temperatura de saturação dos componentes na presença de sal dado.

No presente trabalho foi usado o modelo de Wilson para o cálculo do coeficiente de atividade para misturas em presença de sal (Tan ,1987).

2.3. Modelos termodinâmicos para a fase gasosa

2.3.1. 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 1mol de um fluido *i* puro, a *T* constante, fica

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

Para um gás ideal temos

$$V_i = \frac{RT}{P} \quad 2.3$$

substituindo

$$\partial G = RT \frac{\partial P}{P} \quad 2.4$$

$$\text{ou } \partial G_i = RT \partial \ln P \quad 2.5$$

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, resultado (SMITH & VAN ESS, 2000):

$$\partial G_i = RT \ln(f_i) \quad (T \text{ constante}) \quad 2.6$$

onde f_i , a fugacidade do componente i puro, é uma coordenada universal da pressão do componente i .

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, em que este apresenta um estado de gás ideal, ser o estado de pressão nula, o enunciado formal que completa a definição de f_i é:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{f_i}{P} \right) = 1 \quad 2.7$$

As Equações 2.6 e 2.7 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 2.6 é:

$$\partial \bar{G}_i = RT \ln(\hat{f}_i) \quad 2.8$$

Esta definição completa-se pela exigência, análoga à equação (2.7), de que:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{\hat{f}_i}{X_i P} \right) = 1 \quad 2.9$$

Para gases ideais, pode ser escrita da forma:

$$\hat{f}_i = X_i P \quad 2.10$$

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:

$$\sum P_i = \sum X_i P = P \sum X_i = P \quad 2.11$$

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 tende ao infinito e a energia livre de Gibbs tende a 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*:

$$\Phi_i = \frac{f_i}{P} \quad 2.12$$

Componente de uma solução:

$$\hat{\Phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{X_i P} \quad 2.13$$

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

Combinando as Equações 2.2 e 2.6 com a derivada do logaritmo da expressão que define Φ_i , Equação 2.12, têm-se:

$$\partial \ln(\Phi_i) = \frac{PV_i}{RT} \frac{\partial P}{P} - \frac{\partial P}{P} \quad (\text{T constante}) \quad 2.14$$

Como $Z_i = \frac{PV_i}{RT}$, têm-se: 2.15

$$\partial \ln \Phi_i = (Z_i - 1) \frac{\partial P}{P} \quad (\text{T constante}) \quad 2.16$$

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

$$\ln(\Phi_i) = \int_0^P (Z_i - 1) \frac{\partial P}{P} \quad (\text{T constante}) \quad 2.17$$

2.3.2. 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 pudesse se 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 Soave-Redlich-Kwong (SMITH & VAN ESS, 2000).

- **Soave-Redlich-Kwong**

A equação de Soave-Redlich-Kwong é (SMITH & VAN ESS, 2000).

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{2a}{V(V+b)} \quad 2.18$$

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

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0 \quad 2.19$$

As constantes A e B dependem de T_r, P_r e ω_i e são descritas a seguir:

$$A = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C y_i y_j A_{ij}, \quad A_{ij} = (A_i A_j)^{\frac{1}{2}}, \quad a = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \text{ e} \quad 2.20$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega + 0.176\omega^2 \quad 2.21$$

$$B_i = 0.08664 \frac{P_{r_i}}{T_{r_i}} \quad B = \sum_{i=1}^C y_i B_i \quad 2.22$$

$$\ln \phi_i = - \int_{\infty}^V \left\{ \left[\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} \right]_{T, nV, n_j} - 1 \right\} \frac{dV}{V} - \ln Z \quad 2.23$$

2.4. Modelos Termodinâmicos da fase líquida

2.4.1. Coeficiente 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 , pelos modelos de solução ideal.

Por definição:

$$M^E = M - M^{id} \quad 2.24$$

e

$$\Delta M^E = \Delta M - \Delta M^{id} \quad 2.25$$

onde M^E é a grandeza em excesso da solução e ΔM^E a grandeza de mistura em excesso.

Há também uma grandeza parcial molar em excesso definida como:

$$\overline{M}_i^E = \overline{M}_i - \overline{M}^{id} \quad 2.26$$

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

$$G^E = \Delta G - RT \sum (X_i \ln X_i) \quad 2.27$$

Os valores de G^E dependem das escolhas dos estados padrões de G_i^0 . A divisão da Equação 2.27 por RT coloca-a numa forma adimensional:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{\Delta G}{RT} - \sum (X_i \ln X_i) \quad 2.28$$

Sabendo que $\frac{\Delta G}{RT} = \sum (X_i \ln \hat{a}_i)$, a Equação 2.28 fica:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum \left(X_i \ln \frac{\hat{a}_i}{X_i} \right) \quad 2.29$$

e pode ser escrita como:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum (X_i \ln \gamma_i) \quad 2.30$$

onde γ_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:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{X_i f_i^0} \quad 2.31$$

Reescrevendo a Equação 2.31 em termos da definição de grandeza parcial molar, tem-se que:

$$\ln \gamma_i = \left. \frac{\partial (nG^E / RT)}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_j} \quad 2.32$$

As grandezas em 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. Para o caso dos gases, o conhecimento das equações de estado torna inútil o tratamento com funções de excesso, pois é possível calcular diretamente as propriedades pertinentes à solução.

2.4.2. 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 \overline{G}^E ou $\Delta\overline{G}_{mix}$ de forma empírica ou semi-teórica. Abordaremos dois modelos empíricos.

- **Modelo de Van Laar para misturas multicomponentes**

Por causa de sua flexibilidade, simplicidade e habilidade na descrição de muitos sistemas, a equação de Van Laar é muito usada. 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).

$$\ln \gamma_k = \frac{\ln \sum_j X_j \Lambda_{ij}}{1 - X_i} \left(1 - \frac{X_i \sum_{j=1} (X_j \Lambda_{ij})}{X_i \sum_{j=1} (X_j \Lambda_{ij}) + (1 - X_i) \sum_{j=1} (X_j \Lambda_{ji})} \right)^2 \quad 2.33$$

$i, j \text{ e } k = 1, 2, \dots, M$

$$\Lambda_{ij} \equiv \frac{v_{iL}}{RT} \exp(\delta_i - \delta_j)^2 \quad 2.34$$

Se $i = j$; $\Lambda_{ij} = \Lambda_{ji} = 0$

- **Modelo de Wilson utilizado para sistemas com a presença de eletrólito**

A dissolução do sal no solvente está associada com a solvatação dos íons dos sais dissociados e a solvatação de moléculas não dissociadas de sal.

Na mistura de solventes o sal é solvatado em diferentes graus por diferentes moléculas do solvente presente.

Neste modelo, propõe-se descrever o efeito do sal como função da mudança no volume local total ao redor de uma molécula central para um dado componente (solvente) devido à presença física do sal e sua interação com as moléculas do solvente.

O volume parcial ocupado pelo componente solvente ao redor da molécula central do mesmo tipo é admitido ser o mesmo com ou sem o sal dissolvido.

Segundo a equação Flory-Huggins para soluções poliméricas desde que se mantenha a mesma composição líquida em base livre de sal, deve ser o mesmo número relativo de moléculas dos vários componentes solventes presentes no sistema, a probabilidade de encontrar uma molécula do tipo j relativa ao tipo i ao redor da molécula central do tipo i para um sistema contendo sal é similar ao do sistema livre de sal e dado pela Equação 2.35 (Tan, 1987).

$$\frac{\psi_{i,j}}{\psi_{i,i}} = \frac{X_j \exp(-g_{j,i} / RT)}{X_i \exp(-g_{i,i} / RT)} \quad 2.35$$

$\psi_{i,j}$ — Probabilidade de encontrar moléculas do tipo j ao redor da molécula central do tipo i.

$\frac{\psi_{i,j}}{\psi_{i,i}}$ — É expresso através da relação entre as frações molares X_j e X_i com os pesos dos respectivos fatores de Boltzmann $\exp\left(-\frac{g_{j,i}}{RT}\right)$ e $\exp\left(-\frac{g_{i,i}}{RT}\right)$, onde $g_{j,i}$ e $g_{i,i}$ estão relacionados com a energia potencial do par j-i e i-i das moléculas, respectivamente, e R e T são as constantes dos gases e Temperatura, respectivamente.

A probabilidade de encontrar a molécula de solvente envolvida no processo de solvatação na qual não está ao redor da molécula central do mesmo tipo pode ser expressa por uma equação similar a anterior. Desde que o mesmo componente seja considerado, então, para esse caso:

$$\frac{\psi_{s,j}}{\psi_{i,i}} = \frac{X_j \exp(-g_{s,i} / RT)}{X_i \exp(-g_{i,i} / RT)} \quad 2.36$$

Inserindo a combinação dos efeitos do volume físico do sal e o da interação sal-solvente no volume do sistema pelo volume molar líquido médio da mistura, $v_{s,i}$, o volume parcial combinado do componente i e do sal ao redor da molécula do tipo i é dado por $\psi_{i,j}v_{s,i}$.

O volume parcial da molécula do tipo i é dado por $\psi_i v_{s,i}$. Então, a variação líquida Δ no volume local ao redor da molécula central do tipo i devido à presença do sal dissolvido é dada por:

$$\Delta = \psi_{si} v_{si} - \psi_{ii} v_i \quad 2.37$$

A fração de volume local $\epsilon_{i,1}$, ao redor da molécula central do tipo i é definido para o sistema contendo sal da mesma forma que para o sistema livre de sal de acordo com a definição de Wilson.

$$\epsilon_{is} = \frac{\psi_{i,i} v_i}{\psi_{i,s} v_s - \psi_{i,i} v_i + \sum_j \psi_{j,i} v_j} \quad 2.38$$

Na ausência do sal, v_{si} e $\psi_{s,i}$ são substituídos por v_i e $\psi_{i,i}$ respectivamente, na equação de $\epsilon_{i,1}$, e assim reduzida para a mesma forma dado por Wilson para o sistema livre de sal:

$$\epsilon_i = \frac{\psi_{i,i} v_i}{\sum_j \psi_{j,i} v_j} \quad 2.39$$

A energia molar de excesso livre de Gibbs G^E , a uma dada temperatura T é dada pela Equação 2.29 similar à proposta por Wilson:

$$G^E = RT \sum_i X_i \ln \left(\frac{\epsilon_{is}}{X_i} \right) \quad 2.40$$

Combinando as Equações 2.35, 2.36, 2.38 e 2.40, temos:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i X_i \ln \left[(A_{si} - 1)X_i + \sum_j A_{ij} X_j \right] \quad 2.41$$

Onde:

$$A_{i,j} = \frac{V_j}{V_i} \exp\left(-\left(g_{j,i} - g_{i,i}\right)/RT\right) \quad 2.42$$

$$A_{i,j} = \frac{V_{s,i}}{V_i} \exp\left(-\left(g_{s,i} - g_{i,i}\right)/RT\right) \quad 2.43$$

A Equação 2.42 caracteriza a interação solvente-solvente entre as moléculas de solvente na região remota onde as moléculas solventes não sentem a presença dissolvida no sistema, em similaridade à dedução de Wilson para sistemas livres de sal. A Equação 2.43 descreve a interação sal-solvente no sistema.

Em um sistema livre de sal v_{si} e $g_{s,i}$ são trocados por v_i e $g_{i,i}$ resultando em $A_{si}=1$ e a Equação 2.41 se reduz a equação de Wilson para sistemas livres de sal, isto é:

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum_i X_i \ln \left[\sum_j A_{ij} X_j \right] \quad 2.44$$

O coeficiente de atividade do componente solvente γ_k em um sistema com sal é dado por (Tan, 1987):

$$\ln \gamma_k = -\ln \left\{ (A_{sk} - 1)X_k + \sum_j A_{kj} X_j \right\} + \frac{\sum_j A_{kj} X_j}{(A_{sk} - 1)X_k + \sum_j A_{kj} X_j} - \sum_j \frac{X_i A_{ik}}{(A_{si} - 1)X_i + \sum_j A_{ij} X_j} \quad 2.45$$

Onde no equilíbrio:

$$\gamma_k = \frac{Y_k P}{X_k P_{sat}} \quad 2.46$$

Na Equação 2.46 qual Y_k é a composição da fase vapor no equilíbrio com a fase líquida isenta de sal de composição X_k livre na pressão do sistema P , e P_{sat} é a Pressão de saturação do componente solvente puro na temperatura do ponto de bolha da mistura líquida.

Para mistura binária e sal dissolvido, as expressões da energia livre molar da mistura e seus coeficientes de atividade ficam:

$$\frac{G^E}{RT} = -X_1 \ln(A_{s1} X_1 + A_{12} X_2) + X_2 \ln(A_{s2} X_2 + A_{21} X_1) \quad 2.47$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(A_{s1} X_1 + A_{12} X_2) + X_2 \phi \quad 2.48$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(A_{s2} X_2 + A_{21} X_1) + X_1 \phi \quad 2.49$$

onde

$$\phi = \frac{A_{12}}{A_{s1} X_1 + A_{12} X_2} - \frac{A_{21}}{A_{s2} X_2 + A_{21} X_1} \quad 2.50$$

Já para o caso de um único solvente (um componente) contendo apenas sal dissolvido, as expressões da energia livre molar da mistura e seus coeficientes de atividade ficam:

$$\frac{G^E}{RT} = -\ln(A_{s1}) \quad 2.51$$

$$\ln(\gamma_1) = -\ln(A_{s1}) \quad 2.52$$

$$\gamma_k = \frac{P}{P_1^{sat}} \quad 2.53$$

$$A_{s1} = \frac{P_1^{sat}}{P} \quad 2.54$$

onde P_1^{sat} é a pressão de vapor do solvente puro na temperatura do ponto de bolha do sistema contendo sal (Tan, 1987).

2.5. Condições de equilíbrio

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 isto, 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 Φ_i , no caso de fases vapor, e o coeficiente de atividade γ_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.

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:

$$(\partial G^t)_{T,P} = 0 \quad 2.55$$

Restringindo-se agora ao equilíbrio de fases, pode-se imaginar um sistema fechado. A definição de ∂G pode ser escrita para cada fase (SMITH & VAN NESS, 2000):

$$\partial(nG)^\alpha = -(nS)^\alpha \partial T + (nV)^\alpha \partial P + \sum (\mu_i^\alpha \partial n_i^\alpha) \quad 2.56$$

$$\partial(nG)^\beta = -(nS)^\beta \partial T + (nV)^\beta \partial P + \sum (\mu_i^\beta \partial n_i^\beta) \quad 2.57$$

onde os índices α e β 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 Equação 2.55, o resultado é:

$$\partial(G^t)_{T,P} = \sum (\mu_i^\alpha \partial n_i) + \sum (\mu_i^\beta \partial n_i) = 0 \quad 2.58$$

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

$$\partial n_i^\alpha = -\partial n_i^\beta \quad 2.59$$

Por isto, temos:

$$\sum (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) \partial n_i^\alpha = 0 \quad 2.60$$

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

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad 2.61$$

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

$$\partial\mu_i = RT\partial\ln(\hat{f}_i) \quad (T \text{ constante}) \quad 2.62$$

A integração fornece

$$\mu_i = RT\ln(\hat{f}_i) + \theta_i \quad 2.63$$

onde θ_i é uma constante que só depende da temperatura. Uma vez que todas as fases estão na mesma temperatura, a substituição das expressões de μ_i na Equação 2.61 conduz a:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad 2.64$$

Para fase vapor:

$$\hat{f}_i^V = \hat{\Phi}_i^V Y_i P \quad 2.65$$

E para fase líquida:

$$\hat{f}_i^L = X_i \gamma_i f_i^0 \quad 2.66$$

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 2.64 fica então:

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

2.67

onde

- P_i^S - É a pressão de saturação do componente puro na temperatura do sistema.

2.6. Modelos usados na simulação

Nos sistemas sem eletrólitos o modelo do coeficiente de atividade escolhido para a fase líquida foi o de Van Laar e para a fase gasosa foi o de gás ideal, pois estes dois modelos apresentaram menores desvio em relação aos dados experimentais, de acordo com (Cotia 2005).

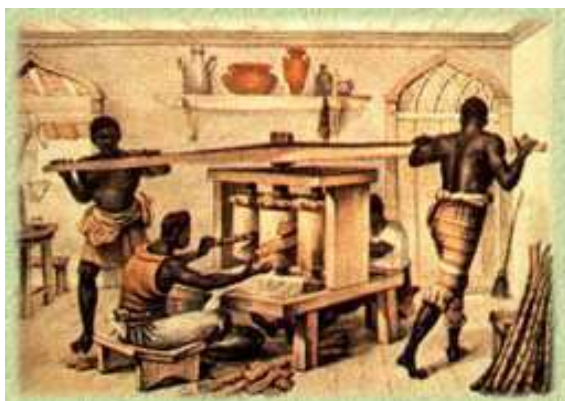
Para os sistemas com sal foi usado o modelo de Wilson modificado (Tan, 1987) o qual está de acordo com a teoria descrita no item (2.4.2).

A coluna de destilação no estado estacionário foi simulada usando o algoritmo de Wang-Henke (HENLEY & SEADER, 1981), o qual será descrito no capítulo 3. Os modelos usados na simulação para o cálculo do coeficiente de fugacidade baseiam-se nas equações de estado: Soave-Redlich-Kwong e considerações de fase ideal. Os resultados encontrados nas simulações foram comparados com dados de experimentos da literatura.

3. Destilação

3.1. Introdução

A destilação é um processo de separação e purificação muito antigo. 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 (Almanaque abril, 2000).

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, 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.

O que se observa 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, devido à troca de calor;
- 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.

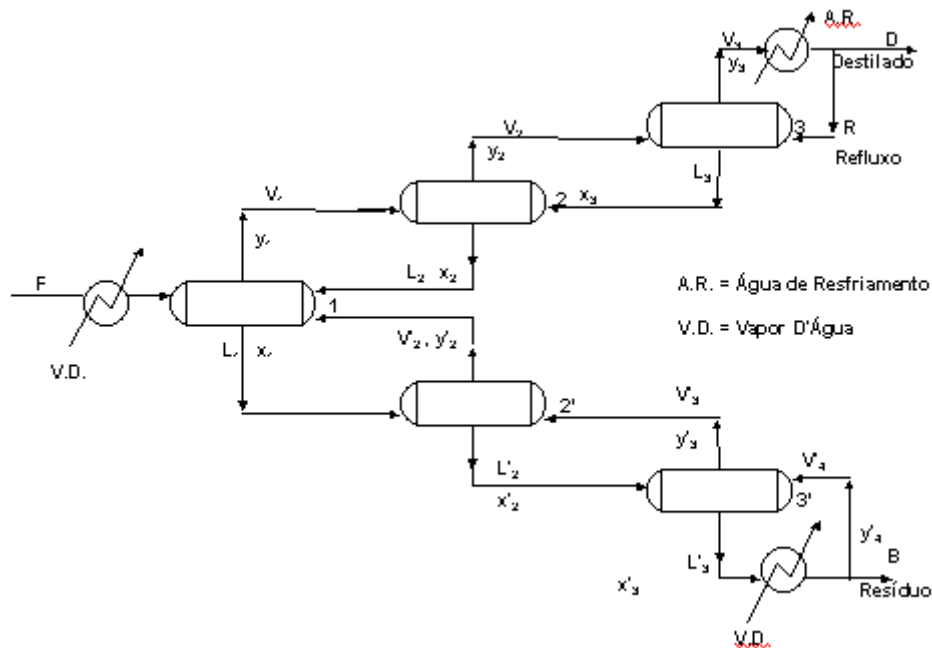


Figura 3.2 - destilação multi-estágios com refluxo

Como consequência 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 (Kister, 1990).

Essas mesmas ações de vaporização e condensação parciais ocorrerão nos estágios da seqüência. Em outras palavras, revaporização preferencial dos mais leves e recondensação parcial dos mais pesados ocorrem 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).

➤ 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, tem-se 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).

➤ 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. Método rigoroso para misturas multicomponentes, Separação multiestágios.

O modelo consiste na separação dos componentes pela diferença de volatilidade, onde o de maior volatilidade sai no fluxo líquido enquanto o de menor volatilidade sai no fluxo gasoso. Esta separação é garantida pelo equilíbrio de fases representado na figura abaixo (HENLEY & SEADER, 1981):

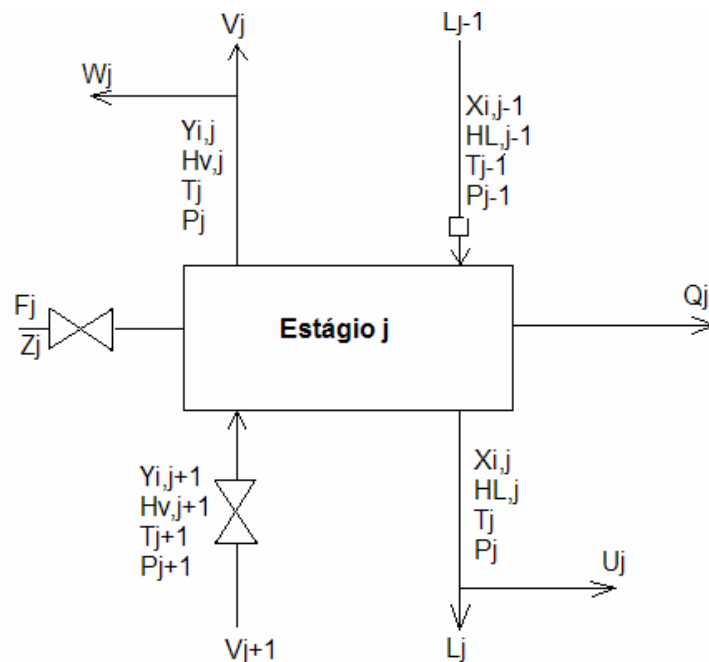


Figura 3.3-Estágio de equilíbrio.

As equações que regem o comportamento nesse estágio de equilíbrio são referenciadas como equações MESH, as quais serão usadas na estratégia de modelagem da coluna pelo algoritmo de Wang-Henke (HENLEY & SEADER, 1981). Segue, abaixo, o equacionamento da coluna.

- M equações – Balanço material para cada componente em cada estágio no estado estacionário.

$$M_{i,j} = L_{j-1} X_{i,j-1} + V_{j+1} Y_{i,j+1} + F_j Z_{i,j} - (L_j + U_j) X_{i,j} - (V_j + W_j) Y_{i,j} = 0 \quad 3.1$$

Onde:

V_j – Vazão molar gasosa do estágio j

L_j – Vazão molar líquida do estágio j

$X_{i,j}$ – Fração molar da fase líquida do componente i no estágio j

$Y_{i,j}$ – Fração molar da fase vapor do componente i no estágio j

$Z_{i,j}$ – Fração molar da carga no estágio j do componente i

W_j – Vazão molar de retirada da fase gasosa do estágio j

U_j – Vazão molar de retirada da fase líquida do estágio j

- E equações – Relação de equilíbrio de fases para cada componente em cada estágio.

$$E_{i,j} = Y_{i,j} - K_{i,j} X_{i,j} = 0 \quad 3.2$$

Onde:

$K_{i,j}$ – Constante de equilíbrio do componente i no estágio j

$X_{i,j}$ – Fração molar da fase líquida do componente i no estágio j

$Y_{i,j}$ – Fração molar da fase vapor do componente i no estágio j

- S equações – Somatório das frações molares de cada estágio

$$(S_X)_j = \sum X_{i,j} - 1 = 0 \quad 3.3$$

$$(S_Y)_j = \sum Y_{i,j} - 1 = 0 \quad 3.4$$

onde:

$X_{i,j}$ – Fração molar da fase líquida do componente i no estágio j

$Y_{i,j}$ – Fração molar da fase vapor do componente i no estágio j

- H equações – Balanço de energia para cada estágio

$$H_j = L_{j-1}H_{L,j-1} + V_{j+1}H_{V,j+1} + F_jH_{F,j} - (L_j + U_j)H_{L,j} - (V_j + W_j)H_{V,j} - Q_j = 0 \quad 3.5$$

Combinando as Equações 3.3 e 3.4 com a Equação 3.1 chegamos a equação do balanço material global de cada estágio, que será usada no lugar das Equações 3.3 e 3.4.

$$L_j = V_{j+1} + \sum_{m=1}^j (F_m - U_m - W_m) - V_1 = 0 \quad 3.6$$

Em geral $K_{i,j} = f(T,P,X,Y)$; $H_{V,j} = f(T,P,Y)$ e $H_{L,j} = f(T,P,X)$. Essas relações não são contadas como equações e as 3 propriedades não são consideradas como variáveis. Então, cada estágio de equilíbrio tem $2C + 3$ equações MESH. Uma cascata de N estágios terá $N(2C+3)$ equações para $[N(3C+10)+1]$ variáveis.

Para tornamos o numero de equações igual ao numero de incógnita devemos especificar algumas variáveis como: N ; todas F_j – vazão da carga no estágio j , $Z_{i,j}$ – Composição do componente i no estágio j , T_j - Temperatura no estágio j , P_j - Pressão no estágio j , $P_{F,j}$ - Pressão na carga do estágio j , U_j – Retirada líquida do estágio j , W_j – Retirada gasosa do estágio j e Q_j - Calor trocado entre o estágio j e o ambiente. Com isso o modelo passará a ter $N(2C+3)$ variáveis de saída desconhecidas $X_{i,j}$, $Y_{i,j}$, L_j , V_j , T_j para as $N(2C+3)$ equações MESH não lineares. A estratégia para a resolução dessas equações é iterativa e será discutida no tópico a seguir.

3.2.1. Estratégia da solução numérica

A literatura apresenta várias estratégias de solução, como resolução pelo método de Newton Raphson, equações de *Tearing*, entre outras. As equações de *Tearing* é uma estratégia clássica de resolução estágio por estágio, equação por equação.

Existem várias técnicas de *Tearing*, cada uma mais recomendada para um problema específico. Não existe uma técnica única recomendada para

todos os tipos de problemas. Para o caso estudado em questão, em que os componentes possuem volatilidade próxima, Amundson-Pontinen recomenda a técnica do Ponto de Bolha (“Bubble-Point - BP”) (HENLEY & SEADER, 1981).

3.2.2. Procedimento das equações de Tearing

➤ Algoritmo da Matriz tridiagonal

A chave para o sucesso do BP é a montagem da matriz tridiagonal. Abaixo, apresentam-se os passos necessários para a construção dessa matriz, baseando-se no estágio j de uma coluna de destilação, na Figura 3.4.

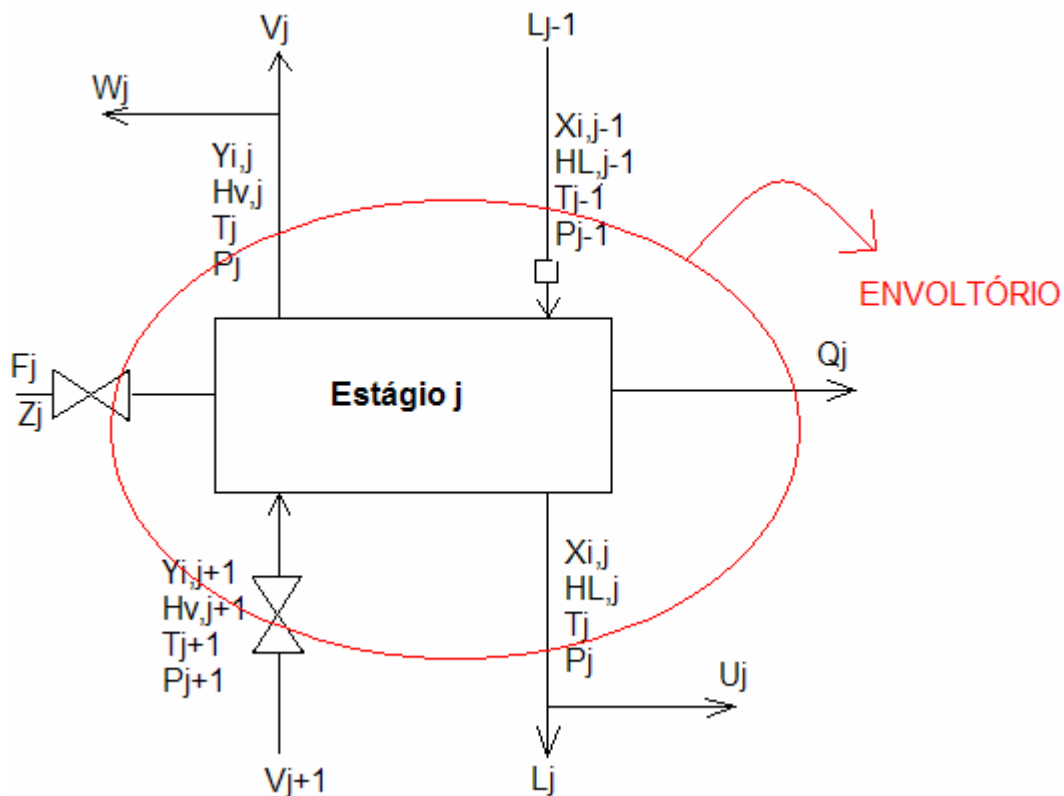


Figura 3.4-Envoltório para o balanço de massa.

- Balanço de massa global no estágio j :

$$\text{ENTRA} - \text{SAI} = \text{ACUMULADO} = 0$$

$$(L_{j-1} + V_{j+1} + F_j) - (W_j + V_j + L_j + U_j) = 0 \quad 3.7$$

- Balanço de massa por componente i no estágio j:

$$(L_{j-1}X_{i,j-1} + V_{j+1}Y_{i,j+1} + F_jZ_{i,j}) - (W_jY_{i,j} + V_jY_{i,j} + L_jX_{i,j} + U_jX_{i,j}) = 0 \quad 3.8$$

- Equilíbrio

$$Y_{i,j} = K_{i,j}X_{i,j} \quad 3.9$$

Substituindo a Equação 3.9 na Equação 3.4, obtemos uma nova forma para a equação de equilíbrio, que será usada no algoritmo BP:

$$\sum K_{i,j}X_{i,j} - 1 = 0 \quad 3.10$$

Consideremos, agora, todos os estágios da coluna, como apresentado na Figura 3.5.

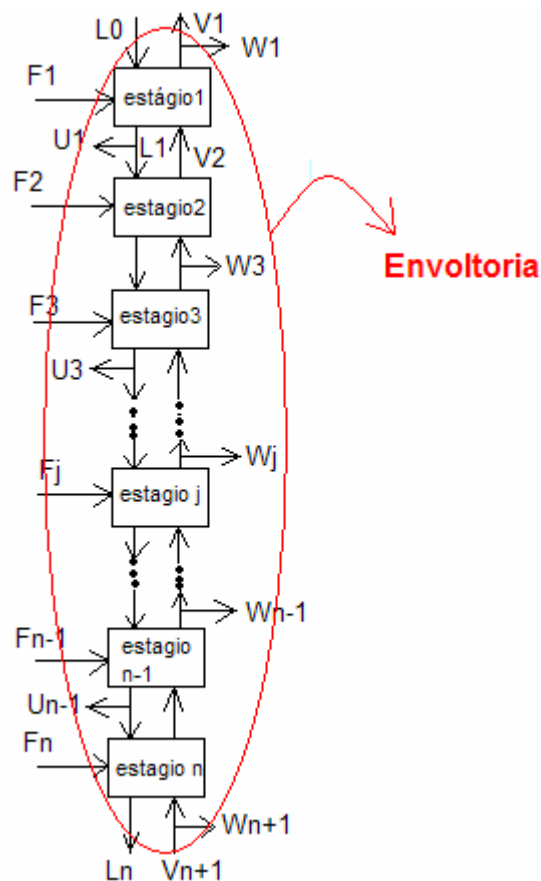


Figura 3.5 - Cascata de N estágios.

- Aplicando o balanço global para a cascata inteira

$$V_{n+1} + \sum_{m=1}^j (F_m - U_m - W_m) + L_0 - L_n - V_1 = 0 \quad 3.11$$

Rearranjando a equação 3.10

$$L_n = V_{n+1} + \sum_{m=1}^j (F_m - U_m - W_m) + L_0 - V_1 \quad 3.12$$

Considerando que os estágios primeiro e o ultimo são o condensador e o refeedor, respectivamente, os valores de L_0 e V_{n+1} são iguais a zero. Substituindo os valores de L_0 e V_{n+1} na Equação 3.12, substituindo a Equação 3.11 e 3.9 na Equação 3.8, respectivamente, para eliminarmos a dependência de L_j e $Y_{i,j}$ obtemos a Equação 3.1.

$$(F_j Z_{i,j}) + (V_{j+1} K_{i,j+1} X_{i,j+1}) + (L_{j-1} X_{i,j-1}) - (W_j K_{i,j} X_{i,j}) - (V_j K_{i,j} X_{i,j}) - (L_j X_{i,j}) - (U_j X_{i,j}) = 0 \quad 3.13$$

$$(F_j Z_{i,j}) + (V_{j+1} K_{i,j+1} X_{i,j+1}) + X_{i,j-1} \left[\sum_{l=1}^{j-1} (F_l - W_l - U_l) - V_1 + V_j \right] - (W_j K_{i,j} X_{i,j}) - (V_j K_{i,j} X_{i,j}) - X_{i,j} \left[\sum_{l=1}^j (F_l - W_l - U_l) - V_1 + V_{j+1} \right] - U_j X_{i,j} = 0 \quad 3.14$$

Eliminamos com os passos acima a dependência de L_j e $Y_{i,j}$.

Agrupando os termos de $X_{i,j-1}$ (estágio anterior), $X_{i,j}$ (estagio atual) e $X_{i,j+1}$ (estágio próximo), obtém-se :

$$(F_j Z_{i,j}) + X_{i,j-1} \left[\sum_{l=1}^{j-1} (F_l - W_l - U_l) - V_1 + V_j \right] +$$

$$X_{i,j} \left[\sum_{l=1}^j (F_l - W_l - U_l) - V_1 + V_{j+1} - (V_j + W_j) K_{i,j} \right] \quad 3.15$$

$$X_{i,j+1} (V_{j+1} K_{i,j+1}) = 0$$

Reescrevendo a Equação 3.15 chega-se a :

$$-D_{i,j} + X_{i,j+1} A_{i,j-1} + X_{i,j} B_{i,j} + X_{i,j+1} C_{i,j+1} = 0 \quad 3.16$$

onde:

$$A_{i,j} = V_j + \sum_{m=1}^{j-1} (F_m - W_m - U_m) - V_1 \quad 2 \leq j \leq N \quad 3.17$$

$$B_{i,j} = - \left[V_{j+1} + \sum_{m=1}^j (F_m - W_m - U_m) - V_1 + U_j + (V_j + W_j) K_{i,j} \right] \quad 1 \leq j \leq N \quad 3.18$$

$$C_{i,j} = V_{j+1} K_{i,j+1} \quad 1 \leq j \leq N-1 \quad 3.19$$

$$D_{i,j} = F_j Z_{i,j} \quad 1 \leq j \leq N \quad 3.20$$

Nas Equações 3.17-3.20, $A_{i,j}$, $B_{i,j}$, $C_{i,j}$ e $D_{i,j}$ são os coeficientes da matriz tri diagonal abaixo:

$$\begin{bmatrix}
 B_1 & C_1 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & 0 \\
 A_2 & B_2 & C_2 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & 0 \\
 0 & A_3 & B_3 & C_3 & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 & 0 \\
 0 & & \ddots & \ddots & & & & & 0 & 0 \\
 \vdots & & & \ddots & \ddots & & & & \vdots & \vdots \\
 \vdots & & & & \ddots & \ddots & & & \vdots & \vdots \\
 \vdots & & & & & \ddots & & & \vdots & \vdots \\
 \vdots & & & & & & 0 & A_{n-2} & B_{n-2} & C_{n-2} & 0 \\
 0 & & & & & & 0 & 0 & A_{n-1} & B_{n-1} & C_{n-1} \\
 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & 0 & 0 & A_n & B_n
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 X_{i,1} \\
 X_{i,2} \\
 X_{i,3} \\
 X_{i,4} \\
 \vdots \\
 \vdots \\
 \vdots \\
 \vdots \\
 X_{i,n-2} \\
 X_{i,n-1} \\
 X_{i,n}
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 D_{i,1} \\
 D_{i,2} \\
 D_{i,3} \\
 D_{i,4} \\
 \vdots \\
 \vdots \\
 \vdots \\
 \vdots \\
 D_{i,n-2} \\
 D_{i,n-1} \\
 D_{i,n}
 \end{bmatrix}$$

Após a determinação das composições da fase líquida nos estágios, as mesmas são normalizadas pela equação 3.21, abaixo:

$$(X_{i,j})_{Normalizado} = \frac{X_{i,j}}{\sum_{i=1}^C X_{i,j}} \quad 3.21$$

Com as composições normalizadas, o próximo passo é a determinação das temperaturas de equilíbrio através da Equação 3.2. Lembrando que o sucesso do algoritmo BP depende da faixa dos valores de $K_{i,j}$, quanto mais estreita for essa faixa menos sensíveis as composições serão com a temperatura.

➤ Algoritmo da matriz bidiagonal

Pela matriz bi diagonal calcula-se as vazões da fase vapor nos estágios e com esses valores calculam-se as vazões da fase líquida.

- Balanço de global de energia por estágio

$$\text{ENTRA} - \text{SAI} = \text{ACUMULADO} = 0$$

$$\begin{aligned} & (L_{j-1}H_{L,j-1} + V_{j+1}H_{V,j+1} + F_jH_{F,j} + Q_j) - \\ & (W_jH_{V,j} + V_jH_{V,j} + L_jH_{L,j} + U_jH_{L,j}) = 0 \end{aligned} \quad 3.22$$

Substituindo a equação 3.12 com os valores de L_0 e V_{n+1} colocados como zero, pois como dito anteriormente são os estágios do condensador e do refeedor, na equação 3.22 acima encontramos a equação 3.23 abaixo.

$$\begin{aligned} & \left(\sum_{l=1}^{j-1} (F_l - W_l - U_l) + V_j \right) H_{L,j-1} + V_{j+1}H_{V,j+1} + F_jH_{F,j} \\ & + Q_j - W_jH_{V,j} + V_jH_{V,j} - \end{aligned} \quad 3.23$$

$$\left(\sum_{l=1}^j (F_l - U_l - W_l) + V_{j+1} \right) H_{L,j} + U_jH_{L,j} = 0$$

Usando a seguinte identidade na Equação 3.23 encontramos a Equação 3.24.

Identidade

$$\sum_{l=1}^j (F_l - U_l - W_l) = \sum_{l=1}^{j-1} (F_l - U_l - W_l) + (F_j - U_j - W_j) \quad 3.24$$

$$\left(\sum_{l=1}^{j-1} (F_l - W_l - U_l) - V_1 \right) H_{L,j-1} + V_j H_{L,j-1} +$$

$$V_{j+1} H_{V,j+1} + F_j H_{F,j} + Q_j - W_j H_{V,j} - V_j H_{V,j} -$$
3.25

$$\left(\sum_{l=1}^{j-1} (F_l - U_l - W_l) + V_{j+1} \right) H_{L,j} + F_j H_{L,j} + U_j H_{L,j}$$

$$+ W_j H_{L,j} - V_{j+1} H_{L,j} - W_j H_{L,j} - U_j H_{L,j} = 0$$

Agrupando os termos de V_{j+1} (estágio posterior) e V_j (estágio atual):

$$\left[\left(\sum_{l=1}^{j-1} (F_l - W_l - U_l) - V_1 \right) (H_{L,j-1} - H_{L,j}) + W_j (H_{L,j} - H_{V,j}) - F_j (H_{L,j} - H_{F,j}) + Q_j \right]$$
3.26

$$V_j (H_{L,j-1} - H_{V,j}) + V_{j+1} (H_{V,j+1} - H_{L,j}) = 0$$

Reescrevendo a equação 3.26

$$\alpha_j V_j + \beta_j V_{j+1} = \gamma_j$$
3.27

Onde:

$$\alpha_j = H_{L,j-1} - H_{V,j}$$
3.28

$$\beta_j = H_{V,j+1} - H_{L,j}$$
3.29

$$\gamma_j = \left[\sum_{m=1}^{j-1} (F_m - W_m - U_m) - V_1 \right] (H_{L,j} - H_{L,j-1}) +$$
3.30

$$F_j (H_{L,j} - H_{F,j}) + W_j (H_{V,j} - H_{L,j}) + Q_j$$

α_j, β_j e γ_j São os coeficientes da matriz bidiagonal abaixo:

Com a matriz abaixo se determina o fluxo molar da fase gasosa entre os estágios e com a Equação 3.6 apresentada anteriormente determina-se o fluxo líquido.

$$\begin{bmatrix}
 \beta_2 & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & 0 \\
 \alpha_3 & \beta_3 & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & 0 \\
 0 & \alpha_4 & \beta_4 & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 & 0 \\
 0 & & \ddots & \ddots & \ddots & & & & & \\
 \vdots & & & \ddots & \ddots & \ddots & & & & \\
 \vdots & & & & \ddots & \ddots & \ddots & & & \\
 \vdots & & & & & \ddots & \ddots & \ddots & & \\
 \vdots & & & & 0 & \alpha_{n-3} & \beta_{n-3} & 0 & 0 & \\
 0 & & & & 0 & 0 & \alpha_{n-2} & \beta_{n-2} & 0 & \\
 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & 0 & 0 & \alpha_{n-1} & \beta_{n-1}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 V_3 \\
 V_4 \\
 V_5 \\
 \vdots \\
 \vdots \\
 \vdots \\
 \vdots \\
 V_{n-2} \\
 V_{n-1} \\
 V_n
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 \gamma_2 - \alpha_2 V_2 \\
 \gamma_3 \\
 \gamma_4 \\
 \gamma_5 \\
 \vdots \\
 \vdots \\
 \vdots \\
 \gamma_{n-3} \\
 \gamma_{n-2} \\
 \gamma_{n-1}
 \end{bmatrix}$$

➤ Método do Ponto de Bolha

O método consiste em uma das técnicas de tearing que segue um procedimento clássico de resolução equação por equação. Foi desenvolvido detalhadamente por Wang-Henke (HENLEY & SEADER, 1981), sendo aqui apresentado na figura 3.6.

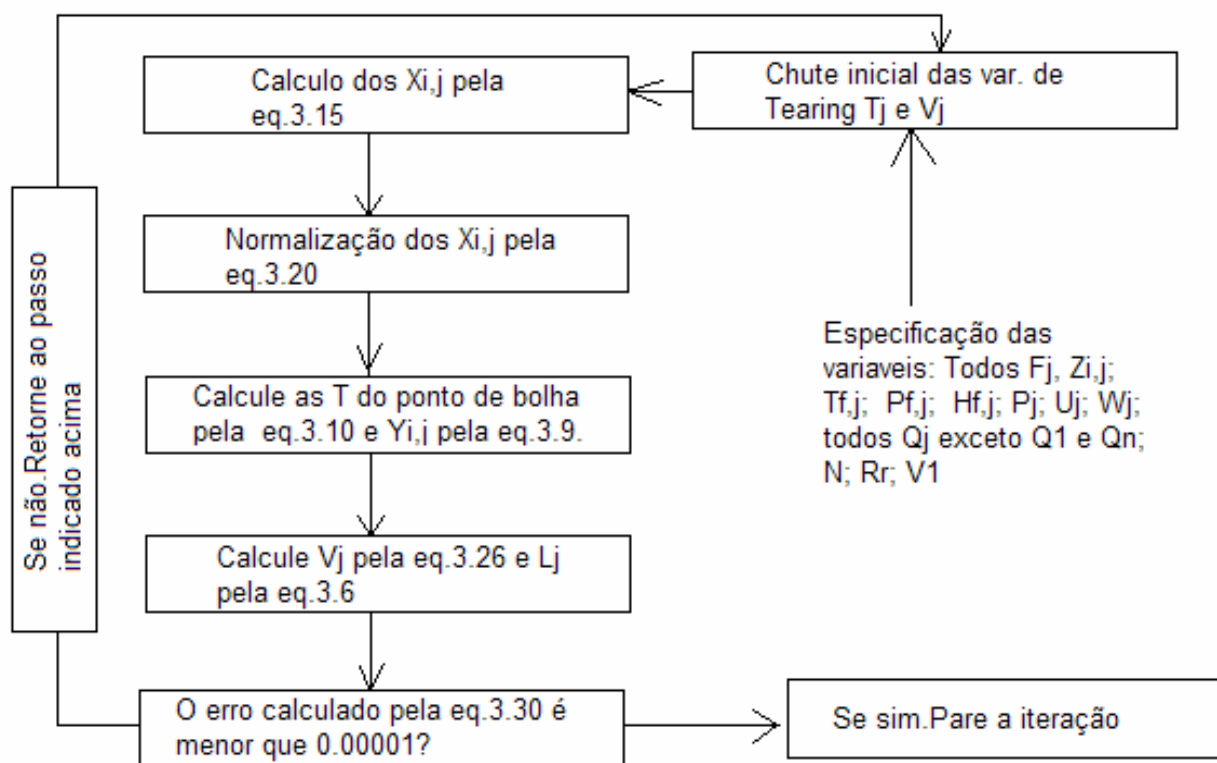


Figura 3.6-Algoritmo do BP de Wang e Henke.

Equação para o cálculo do erro na iteração da temperatura dos estágios:

$$Erro = \sum_{j=1}^N \left[\frac{T_j^{(k)} - T_j^{(k-1)}}{T_j^{(k)}} \right] \quad 3.31$$

onde:

K – a ordem da iteração;

T_j—Temperatura do estágio j.

No método em questão, todas as equações são particionadas e resolvidas sequencialmente exceto as equações do balanço de massa M, as quais são resolvidas separadamente e simultaneamente para cada componente pela matriz tridiagonal.

4. Resultados e discussões

Inicialmente foram obtidas as curvas de equilíbrio para o sistema etanol-água com a finalidade de escolher o melhor modelo para a fase vapor do referido sistema, usando para a verificação e comparação os dados experimentais obtidos do DECHEMA (1981).

Escolhido o modelo para a fase gasosa, foi adotada a metodologia proposta por Tan (1987) como modelo para a fase líquida dos sistemas etanol-água-sal. A partir das curvas de equilíbrio obtidas para os sistemas etanol-água-sal foi identificado, através do deslocamento do azeótropo qual agente de separação foi mais eficiente na quebra do azeótropo ou no seu deslocamento deste.

Finalmente, foram realizadas simulações em ambiente Matlab de uma coluna para o processo de destilação extrativa usando o algoritmo do ponto de bolha-BP proposto por Wang e Henke (1987), o qual fornece as composições molares das fases líquida e gasosa dos estágios. Diversas simulações foram realizadas (Anexo 1) ,em iguais condições de operação, de forma a determinar o número ótimo de estágio e o que consegue obtenção do etanol anidro.

Para as simulações da coluna na presença de sal, o modelo de Wilson modificado (Tan, 1987) usado no cálculo do equilíbrio precisa da Temperatura de saturação dos solventes puro na presença do sal. Foram realizados experimentos (Anexo 2) para a determinação dessas temperaturas de saturação.

4.1. Curvas de equilíbrio obtidas para os sistemas Etanol-Água e Etanol-Água-Sal

4.1.1. Sem sal

Nas primeiras simulações realizadas para o sistema etanol-água foi usado o modelo de Van Laar para a fase líquida e gás ideal para a fase gasosa. O resultado está apresentado na Figura 4.1, juntamente com os dados experimentais obtidos do (Deckema 1981) para efeito de comparação. A composição molar do azeótropo do sistema analisado etanol-água foi 0,898 molar de etanol, sendo o mesmo valor obtido experimentalmente.

Após a simulação da curva de equilíbrio com o modelo de Van Laar para a fase líquida e de gás ideal para a fase gasosa foi realizada uma segunda simulação utilizando o mesmo modelo para a fase líquida e o modelo de Soave-Redlich-Kwong para a fase gasosa (Seção 2.3.2 do capítulo 2). Porém esse modelo não apresentou resultados satisfatórios sendo que composição molar do azeótropo foi de 0,792 de etanol, apresentando um erro de 11% ,conforme calculado abaixo.

$$Erro = \frac{A_z^{Experimental} - A_z^{SRK}}{A_z^{Ideal}} = \frac{0.898 - 0.792}{0.898} = 11\% \quad (4.1)$$

Devido ao erro de 11% usando o modelo de SRK, foi usado o modelo de gás ideal para a fase gasosa nas demais simulações.

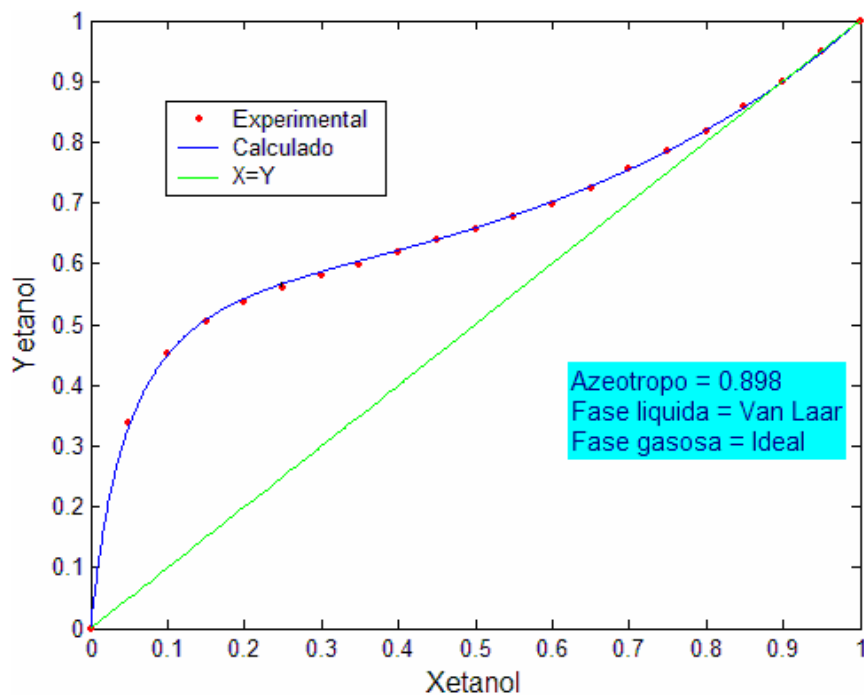


Figura 4.1 - Curva de equilíbrio para o sistema água – etanol usando o modelo de gás ideal

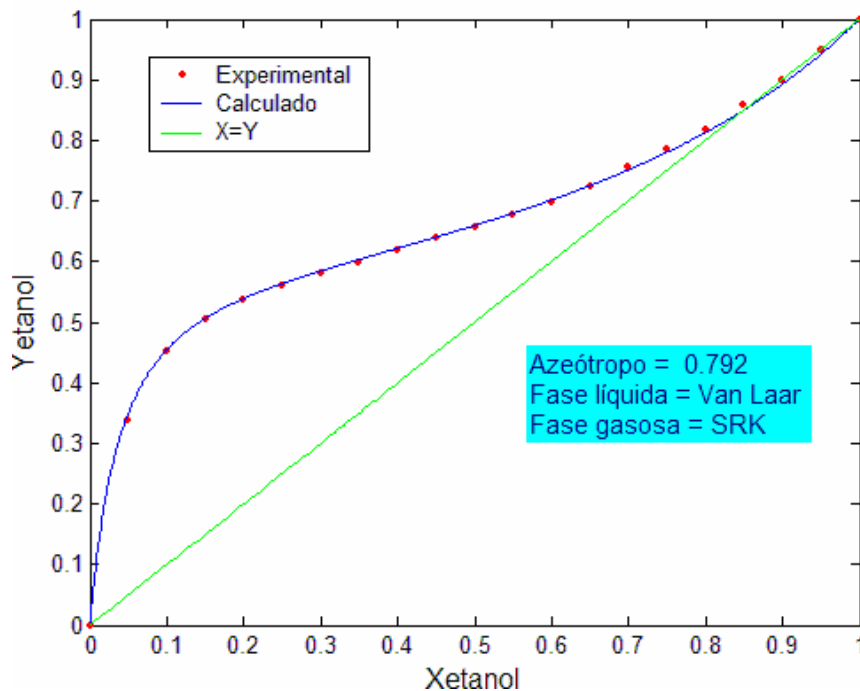


Figura 4.2-Curva de equilíbrio do sistema etanol-água usando o modelo de SRK para a fase gasosa.

4.1.2. Solução etanol-água com sal

➤ Solução saturada de NaCl

Nesta simulação foi usado o modelo de Wilson modificado proposto por Tan (1987) para a fase líquida e o modelo de gás ideal para a fase gasosa. A quantidade de NaCl utilizado foi de 36% em peso, resultando a solução saturada de NaCl a qual apresentou um deslocamento do azeótropo de 0.898 molar de etanol para 0.916 molar de etanol. Isto pode ser explicado devido ao efeito “salt-ing” e “salt-out” no sistema etanol e água.

Nessa simulação, apresentada nas Figuras 4.3 e 4.4, é possível identificar que a presença de sal na mistura etanol-água faz com que o azeótropo seja deslocado, acarretando uma melhora no teor de etanol no produto de topo.

Com esses dados obtidos através da simulação usando a metodologia proposta por Tan (1987) e o modelo de gás ideal para a fase vapor o deslocamento do azeótropo coincidiu com o valor da composição do azeótropo obtido experimentalmente e mostrado no artigo de Tan (1987). Esta comparação mostra que a metodologia usada neste trabalho é válida.

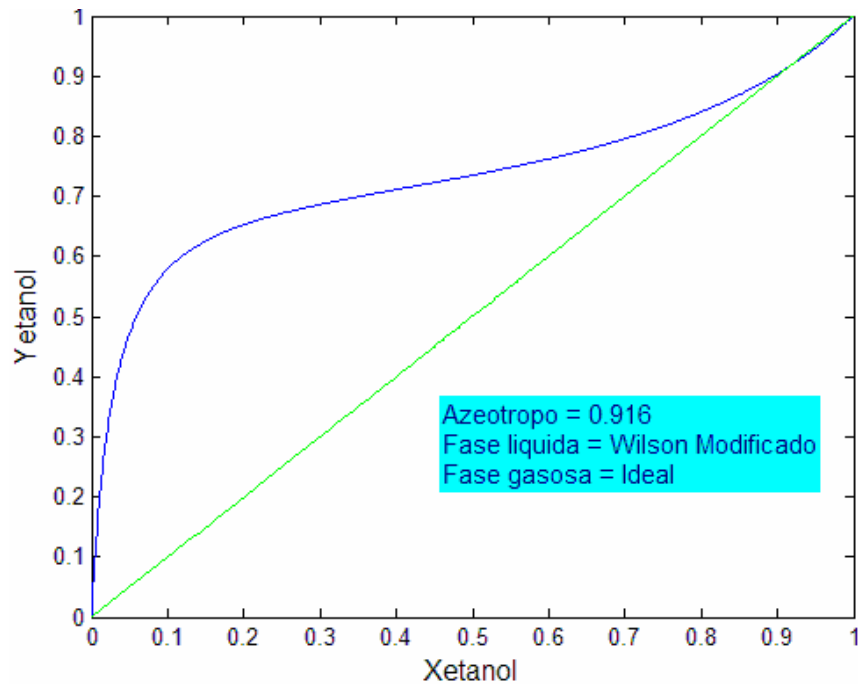


Fig 4.3-Curva de equilíbrio para o sistema etanol-água-36% em peso de NaCl

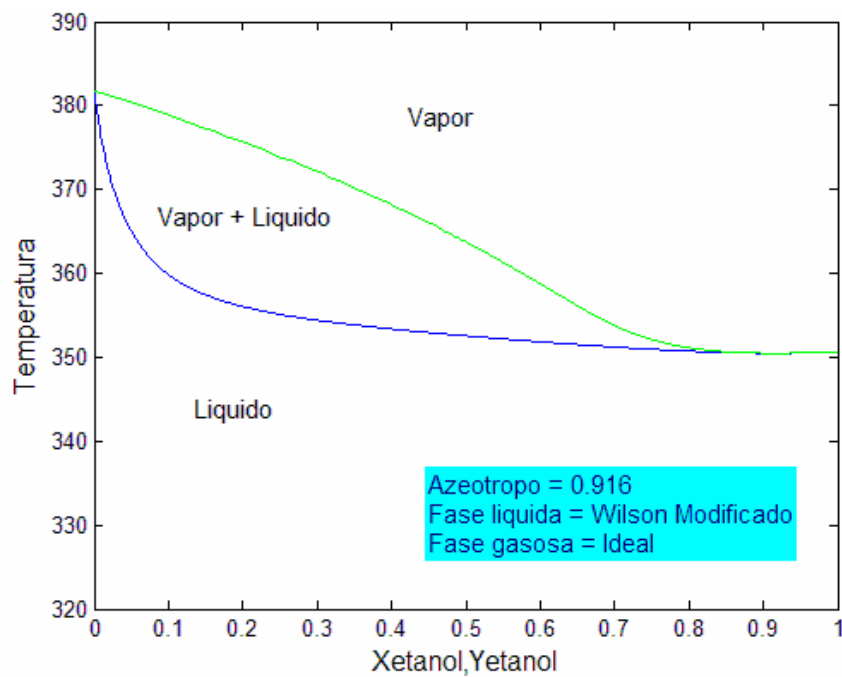


Figura 4.4-Diagrama TXY para o sistema etanol-água-36% em peso de NaCl

Usando a mesma metodologia foram obtidas as demais curvas de equilíbrio para os diversos sais com diversos teores.

➤ Sistema Etanol-água-3% de KCl

O agente de separação é o KCl a 3% em peso, o qual apresentou um deslocamento do azeótropo para 0.985 molar de etanol, como apresentado na

Figura 4.5, o que indica uma melhor eficiência em relação ao NaCl. Verificou-se que, à medida que o teor de sal aumenta, o deslocamento do azeótropo é menor em todos os sais estudados.

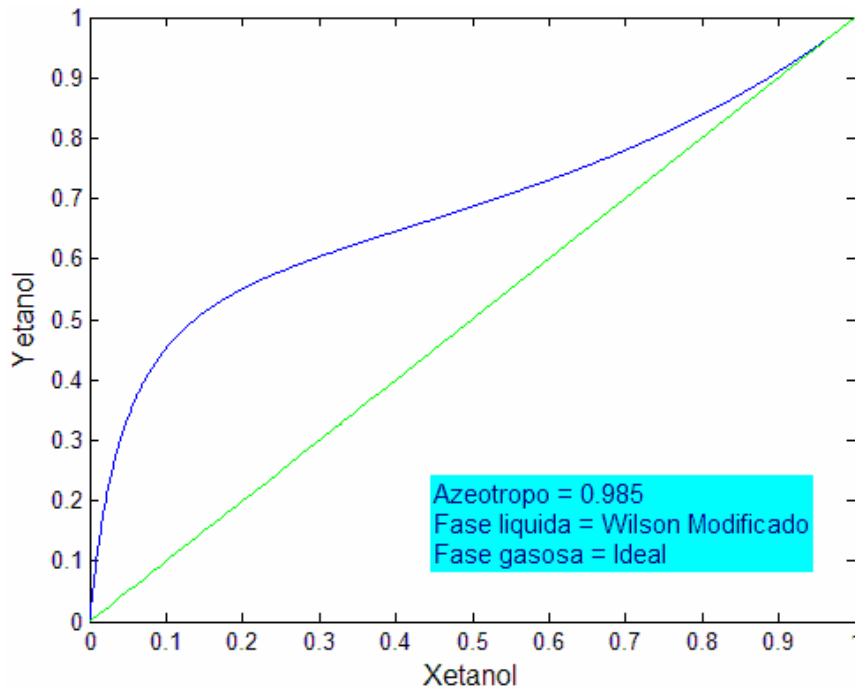


Figura 4.5-Curva de equilíbrio para o sistema Etanol-água-3% KCl

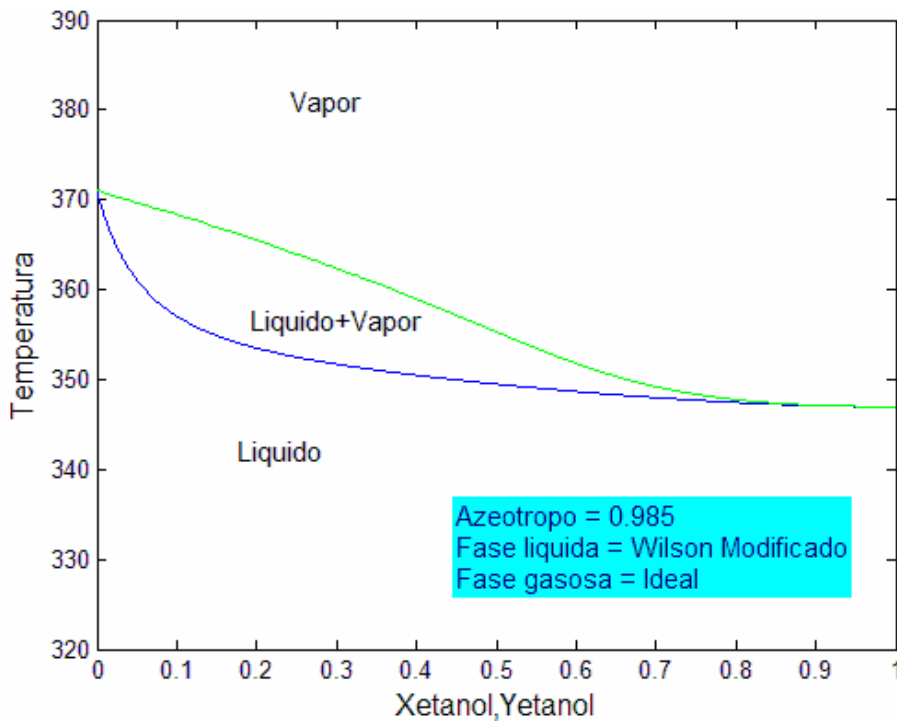


Fig 4.6 – Diagrama TXY a 1 atm para o sistema Etanol-água-3% de KCl

➤ Sistema Etanol-água-3 % em peso de BaCl₂

Neste sistema, o comportamento do agente de separação BaCl_2 foi superior aos outros sais simulados anteriormente, NaCl e KCl , pois ele quebrou completamente o azeótropo. Portanto, com 3% de sal em peso pode ser obtido o álcool anidro. A curva de equilíbrio desse sistema a 1 atm pode ser vista na Figura 4.7 e no diagrama TXY deste sistema, apresentada na figura 4.8.

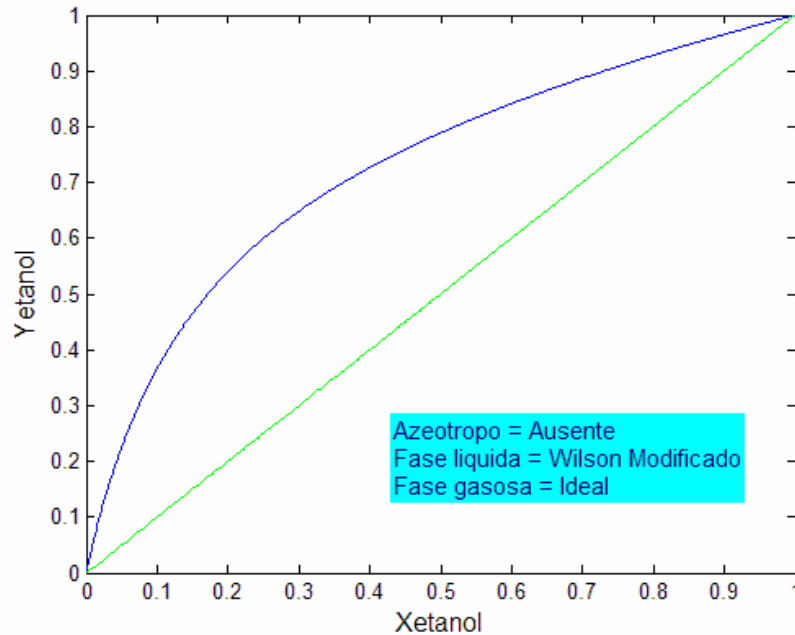


Figura 4.7 - Curva de equilíbrio do sistema etanol-água-3% em peso de BaCl_2

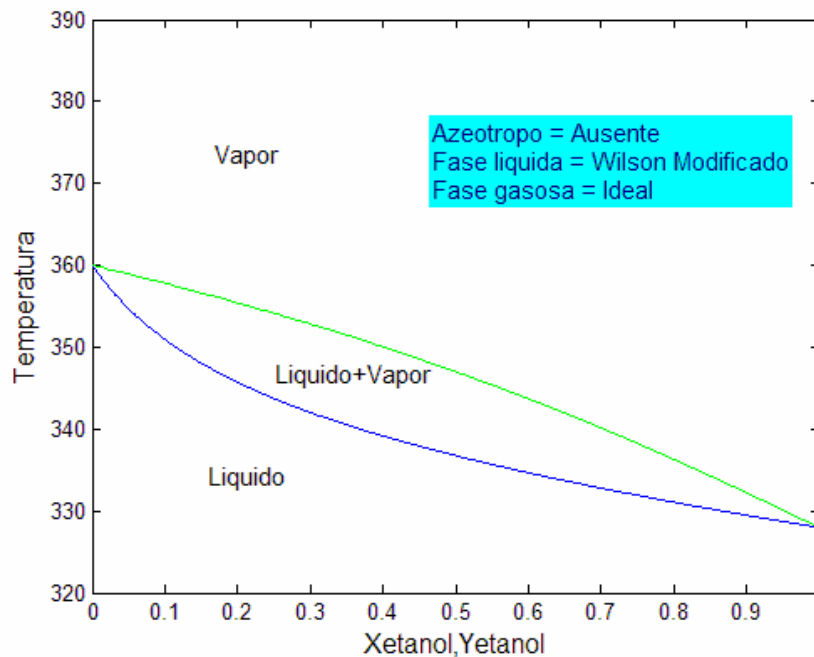


Figura 4.8 - Curva de fases para mistura do etanol a 3% em peso de BaCl_2
 ➤ Sistema Etanol-água-3% em peso de CaCl_2

De acordo com os dados obtidos das simulações, foram as curvas de equilíbrio e o diagrama TXY do sistema etanol-água e agente de separação o CaCl_2 . O teor de etanol encontrado para o azeótropo foi de 0.999, isto é, praticamente existe a possibilidade da obtenção do álcool anidro.

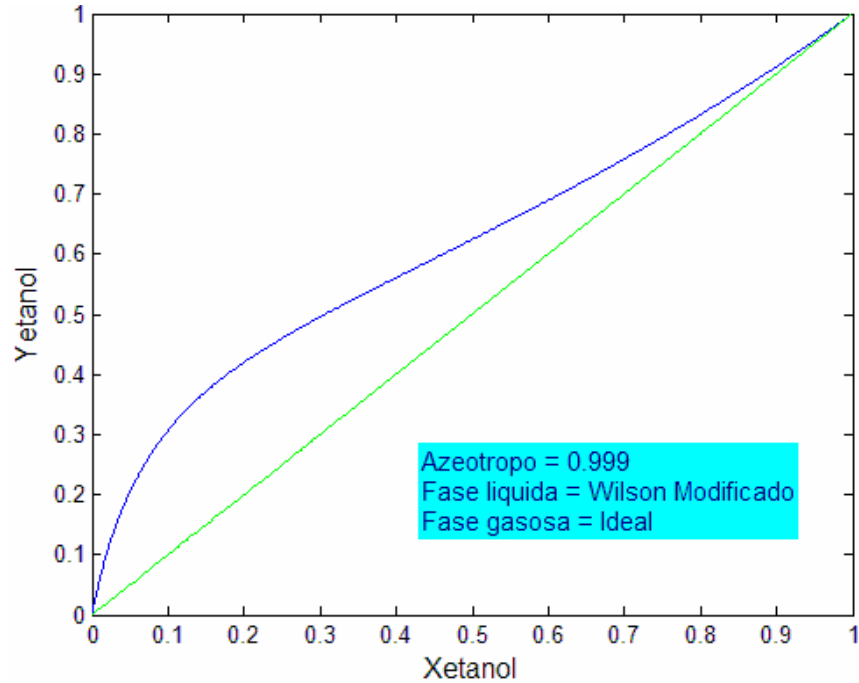


Figura 4.9 - Curva de equilíbrio do sistema etanol-água-3% em peso de CaCl_2

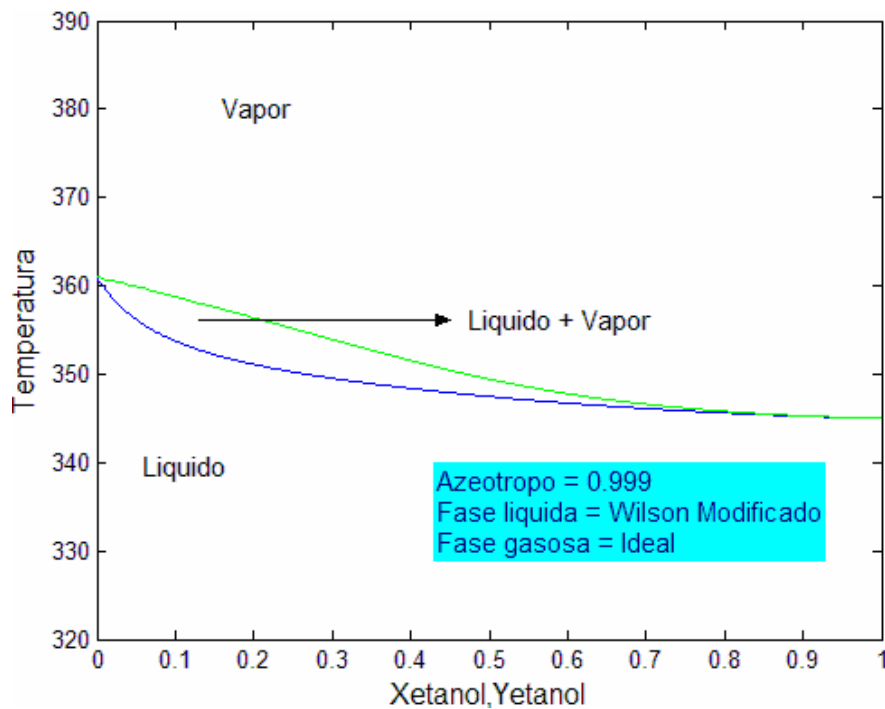


Fig 4.10 – Diagrama de fases do sistema etanol-água-3% em peso de CaCl_2

4.2. Análise da eficiência do agente de separação na quebra do azeótropo

Os gráficos abaixo fazem parte da análise das curvas e dos dados de equilíbrio para determinar a quantidade ótima de sal e o melhor sal para a obtenção de um produto o mais rico em etanol possível. Esta verificação foi realizada através do deslocamento do azeótropo obtida para cada sal e para as quantidades usadas nas simulações.

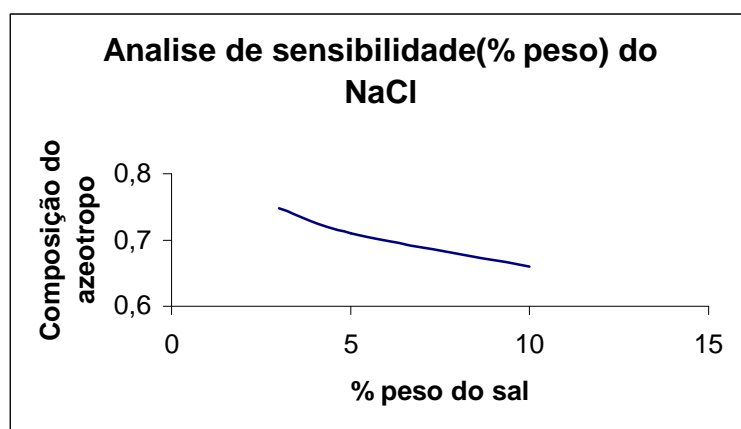


Figura 4.11 - Curva de sensibilidade da composição do azeótropo por % em peso de NaCl .

De acordo com Furter (1977) muitos pesquisadores observaram que o sal tende a sair da solução do componente no qual é menos solúvel aumentando a concentração deste componente na fase vapor. O efeito do sal depende de suas características, da concentração e da diferença de solubilidade entre os solventes originais, nos seus estados puros.

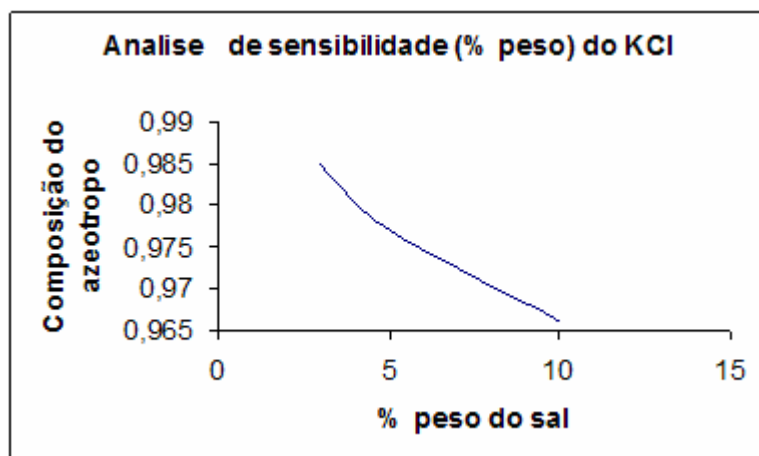


Figura 4.12 - Curva de sensibilidade da composição do azeótropo por % em peso de KCl .

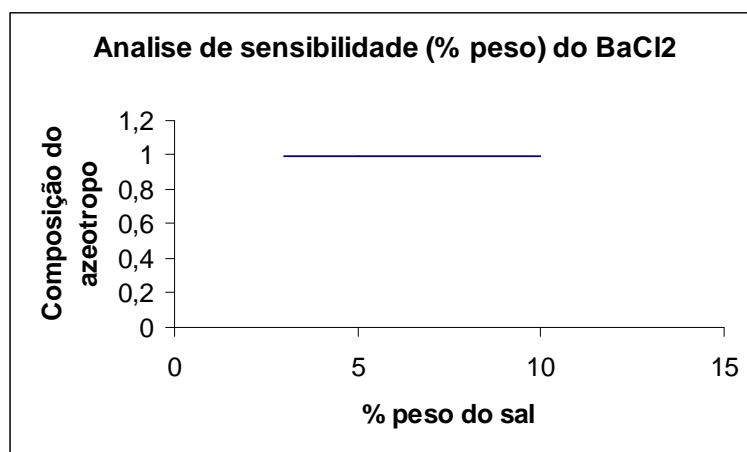


Figura 4.13 - Curva de sensibilidade da composição do azeótropo por % em peso de BaCl₂.

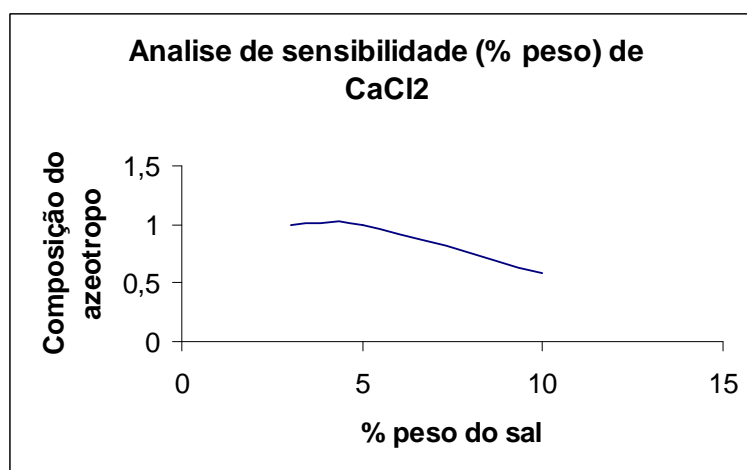


Figura 4.14 - Curva de sensibilidade da composição do azeótropo por % em peso de CaCl₂.

Todos os sais estudados acima apresentaram uma quantidade ótima de sal, por volta 3% em peso de sal na mistura, o que demonstra uma maior afinidade dos íons pelo etanol do que pela água. A exceção foi o $BaCl_2$, que apresentou composição de azeótropo constante ao longo da variação da % em peso de sal na mistura, o que demonstra, neste caso, que os íons desse sal têm afinidades similares com o etanol e a água.

4.3. Determinação do prato de alimentação ótimo

Metodologia para a determinação do prato de alimentação ótimo:

- Definir as condições operacionais da coluna e o número de estágios teóricos.
- Simular a coluna com a carga entrando em cada um dos estágios
- A simulação que apresentou a maior composição de etanol no topo é a coluna que tem a carga entrando no seu prato ótimo.

Na Figura 4.15, apresenta-se um exemplo de uma coluna com 5 estágios teóricos com a posição da carga variando ao longo dos estágios. Para o caso exemplificado, o prato ótimo é o terceiro onde a composição de etanol no topo foi a maior de todas, assim como, a composição de etanol no fundo foi a menor de todas.

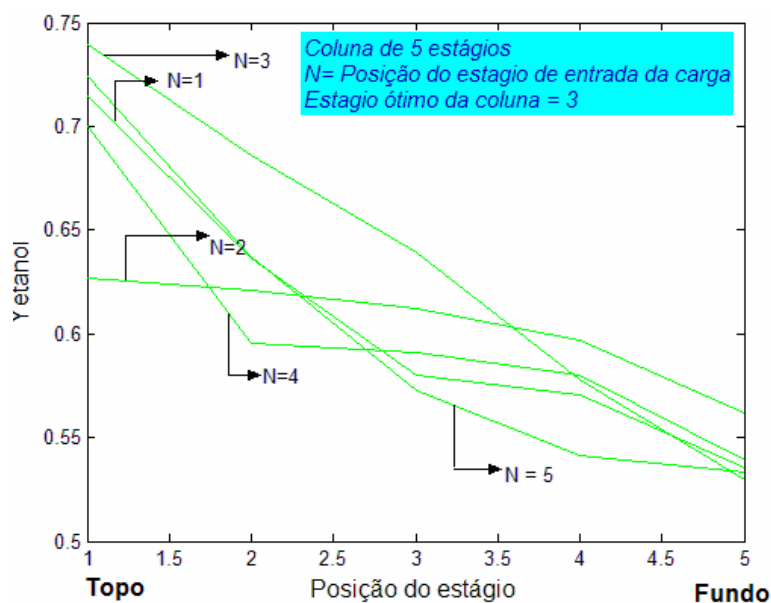


Figura 4.15-Curva de determinação do prato ótimo da coluna

4.4. Determinação do número ótimo de estágios da coluna

Tabela 4.1 - Tabela com os dados operacionais.

Condições Operacionais da coluna	
Razão de Refluxo	2
Vazão molar da carga	250 kgmol/h
Vazão molar do produto de topo	50 kgmol/h
Composição de etanol na carga	0.28 em peso
Eficiência dos estágios	1
Pressão de operação	1atm

A Tabela 4.1 apresenta as condições operacionais usadas para as simulações da coluna.

4.4.1. Coluna sem sal

A Figura 4.16, a seguir, mostra a determinação do número ótimo de estágios da coluna. O procedimento para a determinação do número de estágios teóricos foi o seguinte: a coluna foi simulada com as condições operacionais fixadas e com a carga entrando no prato ótimo; variou-se o número de estágios da coluna até atingir uma composição de etanol no topo próxima a do azeótropo do sistema, que no caso da Figura 4.16 foi atingido com 17 estágios teóricos. A partir desse ponto o acréscimo de estágio a coluna não apresentou resultados satisfatórios, pois a composição de etanol no topo permaneceu praticamente estável. A Tabela 4.2 mostra detalhadamente a análise e determinação do número ótimo de estágios.

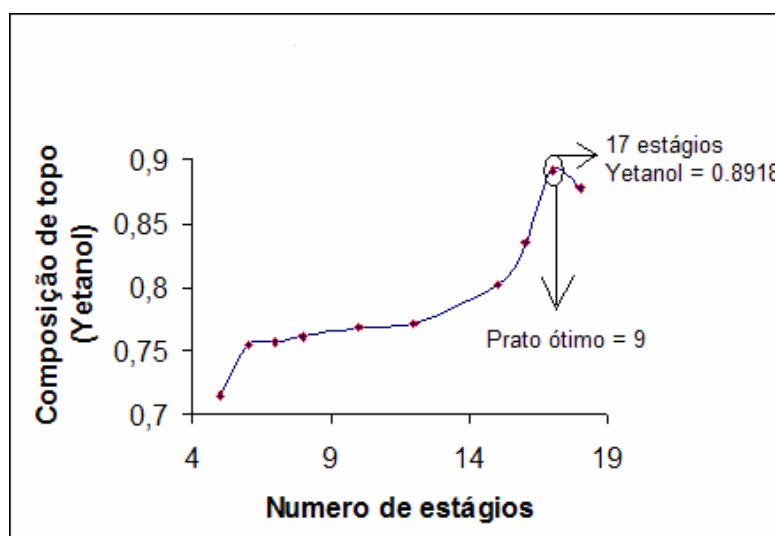


Figura 4.16 – Curva da variação da composição de topo pela quantidade de estágios na coluna.

A Tabela 4.2 mostra os dados das simulações para o caso de uma coluna de destilação para o sistema etanol-água com os respectivos pratos ótimos de cada caso e com os erros de convergência apresentados pelas simulações.

Tabela 4.2-Tabela resultante para a análise e determinação da quantidade ótima de estágio da coluna

Análise quantitativa do gráfico			
Numero de estágio	Composição de topo	Erro de convergência	Prato ótimo
5	0.71446	5.02x10E-7	3
6	0.75449	8.4x10E-6	5
7	0.75692	1.08x10E-5	4
8	0.76061	5.9x10E-6	5
10	0.76818	1.94x10E-5	4
12	0.77108	9.6x10E-6	7
15	0.80194	3.3x10E-4	10
16	0.83523	7.495x10E-5	12
17	0.89125	7.825x10E-6	9
18	0.87819	4.14x10E-6	12

4.4.2. Coluna saturada em NaCl

As simulações apresentadas na Figura 4.17 foram realizadas para o caso do sistema etanol-água e 36% em peso de NaCl. Comparando este caso com o anterior, pode-se ver que as colunas apresentaram o mesmo número de estágios teóricos, porém na simulação da coluna para o sistema com a presença de sal apresentou uma composição de topo de 0.9153 molar em etanol, enquanto o sistema sem sal obteve uma composição de 0.8918 molar em etanol. Como já tinha sido previsto pelas curvas de equilíbrio apresentadas anteriormente, o desempenho da coluna operando com sal é melhor.

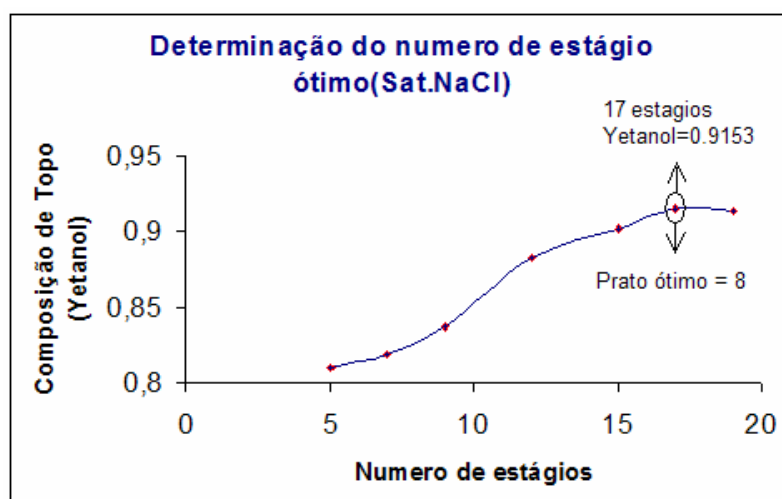


Figura 4.17 - Curva da variação da composição de topo e o número de estágios teóricos da coluna.

Tabela 4.3-Tabela para análise quantitativa dos dados gerados nas simulações do sistema etanol-água-36% em peso de NaCl

Análise quantitativa do gráfico			
Numero de estágio	Composição de topo	Erro de convergência	Prato Ótimo
5	0.8099	3.27x10E-7	3
7	0.81898	5.109x10E-7	5
9	0.83701	8.797x10E-6	6
12	0.88325	5.22x10E-5	7
15	0.90166	9.995x10E-5	9
17	0.91534	1.8x10E-3	8
19	0.91389	7.695x10E-5	16

A Tabela 4.3 acima mostra os dados da simulação de uma coluna para o caso do sistema etanol-água- 36% em peso de NaCl, com os respectivos pratos ótimos de cada caso e com os erros de convergência apresentados pelas simulações.

4.4.3. Coluna a 3 % de BaCl₂

A Figura 4.18 mostra os dados das simulações da coluna usando o BaCl₂ como agente de separação. Assim como já visto anteriormente pela

curva de equilíbrio, esse sal foi o que apresentou, de acordo com a metodologia usada, a maior composição de etanol no topo devido a quebra total do azeótropo, ou seja, possibilidade de produção de álcool anidro e um número de estágios para a coluna igual a 13. Nessa primeira análise há um indicativo da vantagem desse sal em relação aos outros, devido à coluna ter obtido etanol praticamente puro com uma quantidade razoável de estágios em relação às outras colunas simuladas anteriormente.

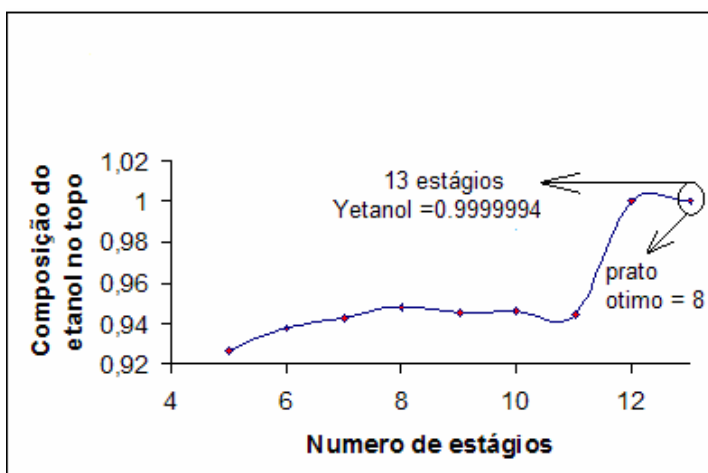


Fig 5.18 - Curva da variação da composição de topo com o número de estágios teóricos da coluna.

A Tabela 4.4 mostra os dados das simulações para o caso de uma coluna com 3% em peso de $BaCl_2$, com os respectivos pratos ótimos de cada caso e com os erros de convergência apresentados pelas simulações.

Tabela 4.4-Tabela para análise quantitativa dos dados obtidos das simulações

Análise quantitativa do gráfico			
Numero de estágio	Composição de topo	Erro de convergência	Prato Ótimo
5	0.9266	1.52x10E-7	3
6	0.9376	4.107x10E-6	5
7	0.9425	4.795x10E-5	5
8	0.9483	9.185x10E-6	6
9	0.9452	7.233x10E-5	6
10	0.9459	9.565x10E-6	5
11	0.9442	8.686x10E-4	6
12	0.99999783	3.727x10E-7	7
13	0.99999946	7.8X10E-8	8

Pelos resultados mostrados ao longo deste capítulo, pode-se notar que a adição de eletrólitos à mistura, através da presença de sal, faz com que o azeótropo seja deslocado, havendo, portanto, uma produção de etanol mais puro.

De todos os sais analisados o BaCl_2 foi o que apresentou o produto de topo mais rico em etanol devido a quebra do azeótropo, porém não podemos afirmar que esse é o melhor sal para ser usado no processo de separação etanol e água. Portanto estudos futuros são sugeridos para a parte econômica do processo, assim como uma análise de um maior número de sais.

5. Conclusão

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 algoritmos na literatura que tentam reproduzir teoricamente os resultados experimentais, para que com isso seja traçada uma estratégia para a otimização da coluna.

Os últimos acontecimentos ambientais ocasionados pelo aquecimento global vêm fazendo com que a população mundial se preocupe cada vez mais com o aquecimento da terra. Um fato marcante nesse problema que aflige a terra é ocasionado pelo lançamento dos gases do efeito estufa, que são lançados na atmosfera com a queima de combustíveis fósseis, e uma maneira que o homem vem tentando minimizar esses impactos é através do uso de biocombustíveis, e é nesse contexto que o etanol anidro está inserido.

Visando esses últimos acontecimentos, este projeto final de curso apresentou uma abordagem de forma a contribuir para uma produção mais eficiente de etanol, através da utilização de sais para deslocar ou quebrar o azeótropo formado no sistema etanol-água. Portanto, um estudo teórico foi realizado visando investigar a sensibilidade do sistema ao tipo e concentração do sal. Modelos termodinâmicos e balanços de massa em uma coluna de destilação foram utilizados para otimizar a produção de etanol em misturas aquosas contendo sal.

Os modelos termodinâmicos usados para a fase líquida foram Van Laar e Wilson Modificado (TAN, 1987). O primeiro reproduziu fielmente os dados experimentais para o sistema etanol-água, enquanto o segundo levou em consideração a presença do sal em solução para o sistema etanol-água-sal. Com relação à fase gasosa, os modelos adotados foram o Soave-Redlich-Kwong e o de gás ideal, porém o primeiro não reproduziu os dados experimentais fielmente, enquanto que o segundo reproduziu bem os dados experimentais. Por isso, todas as simulações posteriores, incluindo as simulações da coluna, foram realizadas considerando a fase gasosa ideal.

Os sais estudados nesse trabalho foram o NaCl , KCl, BaCl₂ e CaCl₂ , para verificar o que melhor atuaria na quebra do azeótropo ou deslocamento deste. Para a determinação de qual sal é mais eficiente na quebra do azeótropo foram geradas curvas de equilíbrio através do algoritmo do ponto de bolha da mistura.

Dos sais estudados, o BaCl₂ e o CaCl₂ foram os que apresentaram os melhores resultados, principalmente o BaCl₂, que quebrou o azeótropo. Porém não se pode afirmar com precisão que esse sais são os melhores para serem usados no processo de separação etanol/água para a obtenção de álcool anidro, pois os dados de equilíbrio são fortemente dependentes do modelo escolhido para o equilíbrio líquido-vapor. Nesse trabalho, os modelos escolhidos e utilizados na simulação demonstraram que o BaCl₂ foi o mais eficiente. Porém é necessário que seja realizado experimentalmente a obtenção dos dados de equilíbrio líquido vapor para todos os tipos de sais para validação do modelo e a verificação do deslocamento e ou quebra do azeótropo.

Com a determinação dos melhores modelos a serem usados na simulação e as escolhas dos sais mais apropriados para a separação foi dado prosseguimento as simulações. O algoritmo usado para a simulação da coluna foi o do ponto de bolha apresentado por Wang Henke. As simulações foram feitas para três situações: coluna sem sal; coluna saturada em NaCl e coluna com 3% em peso de BaCl₂. Para que todas as colunas apresentassem condições iguais, visando sua comparação, as condições operacionais foram mantidas iguais, e a carga de todas as colunas entraram no prato ótimo.

A coluna sem a presença de sal apresentou um número de estágios ótimo igual a 17, pois a partir daí a adição de mais estágio não resultou em um aumento significativo da fração de etanol no topo da coluna. A composição de topo dessa coluna foi de 0.8918 molar de etanol o que já era de se esperar, pois o azeótropo nessas condições é de 0.898 molar, demonstrando que o modelo utilizado para a coluna foi eficiente. A simulação da coluna para o sistema etanol-água-36% de NaCl com um numero de estágios igual a 17 apresentou uma composição de topo de 0.9153 molar de etanol o que é maior do que a composição de etanol no topo da coluna sem sal, o que nos leva a

concluir a vantagem da utilização do sal no processo de separação via destilação.

As simulações da coluna usando BaCl_2 como agente de separação acarretaram em um produto de topo puro em etanol para uma coluna com número de estágio igual a 13, o que leva a conclusão da sua vantagem frente aos outros.

Conclui-se que o trabalho tenha possibilitado alguma contribuição no campo de estudos energéticos, o qual é muito importante estrategicamente para o desenvolvimento sustentável do nosso país, além de fornecer margem para estudos futuros nessa área de biocombustíveis.

.

Referências Bibliográficas

Almanaque Abril, 2000. CD-ROM

Cotia. Março 2005. Cálculo da eficiência Global e da eficiência de Estágio para uma coluna de destilação em batelada, Projeto final.

DECHEMA, 1981.

Enciclopédia Laousse Cultural, 1998. CD-ROM

Erik, A.P. Perspectiva do Brasil no mercado internacional de etanol. Campinas: Universidade de Campinas 2006, Dissertação (Mestrado).

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

Henley,E.J.; Seader, J.D., " *Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering*" , Ano: 1981, 2^o ed., John Wiley & Sonsw, Inc.

Museu da Cachaça. Disponível em:
<http://www.museudacachaca.com.br/produ.html>. Acesso em: 27 de junho, 2007

Petrobras (Destilação). Disponível em:
<http://cv.universidade.petrobras.com.br/destila/>. Acesso em: 30 de Junho, 2007

Revista Epóca, pág.86, Junho 2007.

Poling, B.E.; Prausnitz, J.M.; and O'Connell, J.P.; "*The properties of gases and liquids*", 5^o edition, Ano: 2000, Prentice Hall, Inc.

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*", 5^a edição, Ano:2000, LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.

Scandiffio, M.I.G. Análise Prospectiva do álcool combustível no Brasil - Cenários 2004-2024. Campinas: Universidade de Campinas 2005, Tese de Doutorado.

Tan T.C., Setembro 1987, vol.65, “New Screening technique and classification of salts for the salt distillation of close-boiling and azeotrópica solvent mixture” ,Chem Eng Res Des.

Tan T.C. Julho 1987, vol.65,” Model for predicting the effect of dissolved salt on the vapour liquid equilibrium of solvent mixture”, Chem Eng Res Des.

UNICA – UNIÃO DA AGROINDUSTRIA CANAVIEIRA DE SÃO PAULO. Cenários para o etanol. Rodrigues. São Paulo, 2004. Disponível em: www.unica.com.br.

UNICA – UNIÃO DA AGROINDUSTRIA CANAVIEIRA DE SÃO PAULO. Perspectivas para o mercado de álcool no Brasil. Szwarc . São Paulo, 2004. Disponível em: www.unica.com.br.

UNICA – UNIÃO DA AGROINDUSTRIA CANAVIEIRA DE SÃO PAULO. Commodities de Energia e do Meio Ambiente. Christo, Manesco & Associados/Pacrom. São Paulo, 2004. Disponível em: www.unica.com.br.

Anexo I - Metodologia Experimental

Procedimento experimental para a determinação da temperatura do ponto de bolha das misturas salinas.

Um objetivo deste trabalho, foi estudar a quebra do azeótropo na presença de alguns sais e determinar a menor quantidade de sal a ser usada, de forma a se obter álcool anidro como produto de topo da coluna . Para isso foram realizados alguns experimentos, descritos abaixo, objetivando determinar a temperatura de bolha das misturas preparadas.

Os dados experimentais foram obtidos no Laboratório do Departamento de Engenharia Química, Escola de Química/UFRJ. Foram obtidas experimentalmente as temperaturas do ponto de bolha das soluções aquosas dos vários sais estudados e as temperaturas do ponto de bolha das misturas etanol / sal em uma célula de equilíbrio cujo esquema é dado abaixo. Todas as medidas foram realizadas em duplicata. Em nenhuma das medidas dos pontos de bolhas a pressão atmosférica houve discrepância entre uma medida e outra.

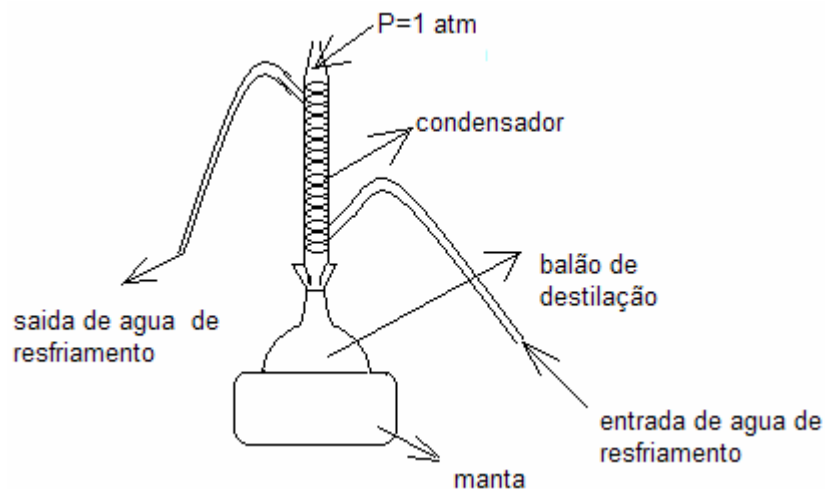


Fig.A.1 - Desenho esquemático da célula de equilíbrio

- A escolha da concentração do sal foi entre os valores de 3, 5 e 10% em peso

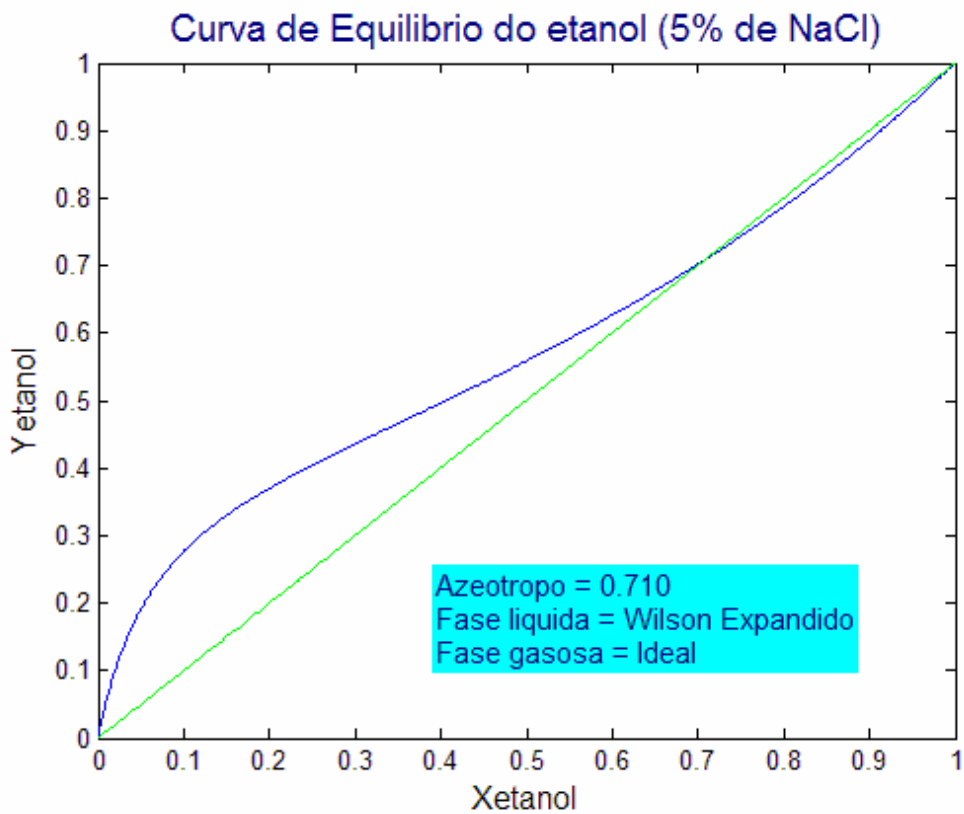
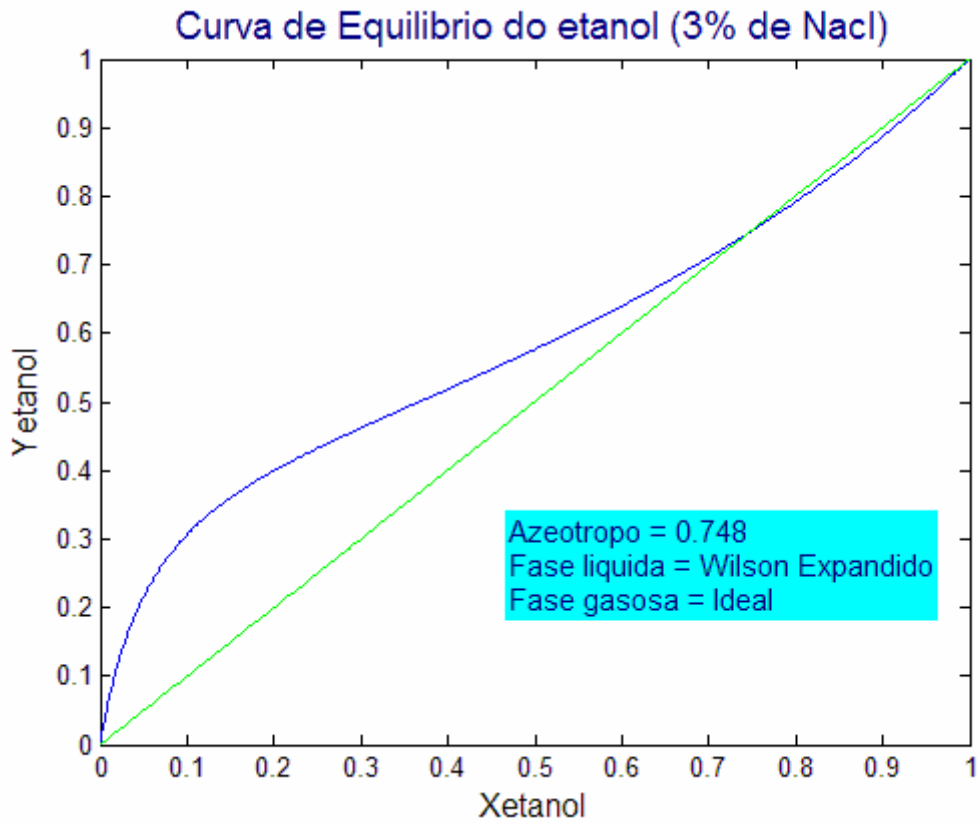
- As amostras dos sais foram pesadas em uma balança analítica METTLER.
- Obtenção da mistura para a medida do ponto de bolha: mistura do sal pesado em 100g de H₂O e 100g de etanol.
- Colocação destas misturas na célula de equilíbrio mostrada na figura A.1.
- Aquecimento da mistura até atingir temperatura constante, esta temperatura estabilizada é a temperatura do ponto de bolha da respectiva mistura. Este procedimento foi realizado para cada mistura preparada em duplicata.
- A água de refrigeração do condensador foi mantida na entrada na temperatura de 18^oC para garantir que todo vapor que saísse do balão fosse logo condensado e retornasse à mistura.

Os dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol/água, que foram usadas para validação das curvas de equilíbrio foram obtidos do DECHEMA (1981). Estes dados estão na tabela.

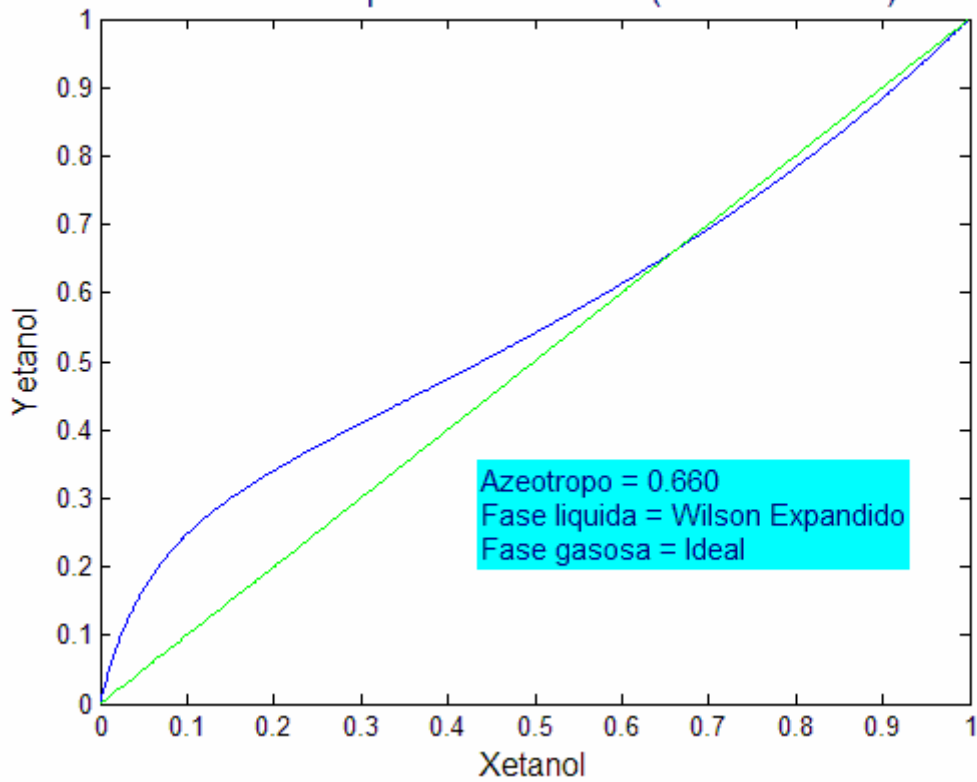
Tabela A.1: Dados de Equilíbrio do Sistema Etanol-Água (Deckema, 1981).

Dados Experimentais		
T (K)	X1	Y1
373,00	0,00	0,0000
363,00	0,05	0,3372
358,93	0,10	0,4521
356,97	0,15	0,5056
355,90	0,20	0,5359
355,14	0,25	0,5589
354,52	0,30	0,5794
353,99	0,35	0,5987
353,52	0,40	0,6177
353,10	0,45	0,6377
352,75	0,50	0,6558
352,42	0,55	0,6765
352,13	0,60	0,6986
351,85	0,65	0,7250
351,60	0,70	0,7550
351,42	0,75	0,7840
351,30	0,80	0,8167
351,22	0,85	0,8591
351,20	0,90	0,8959
351,24	0,95	0,9474
351,33	1,00	1,0000

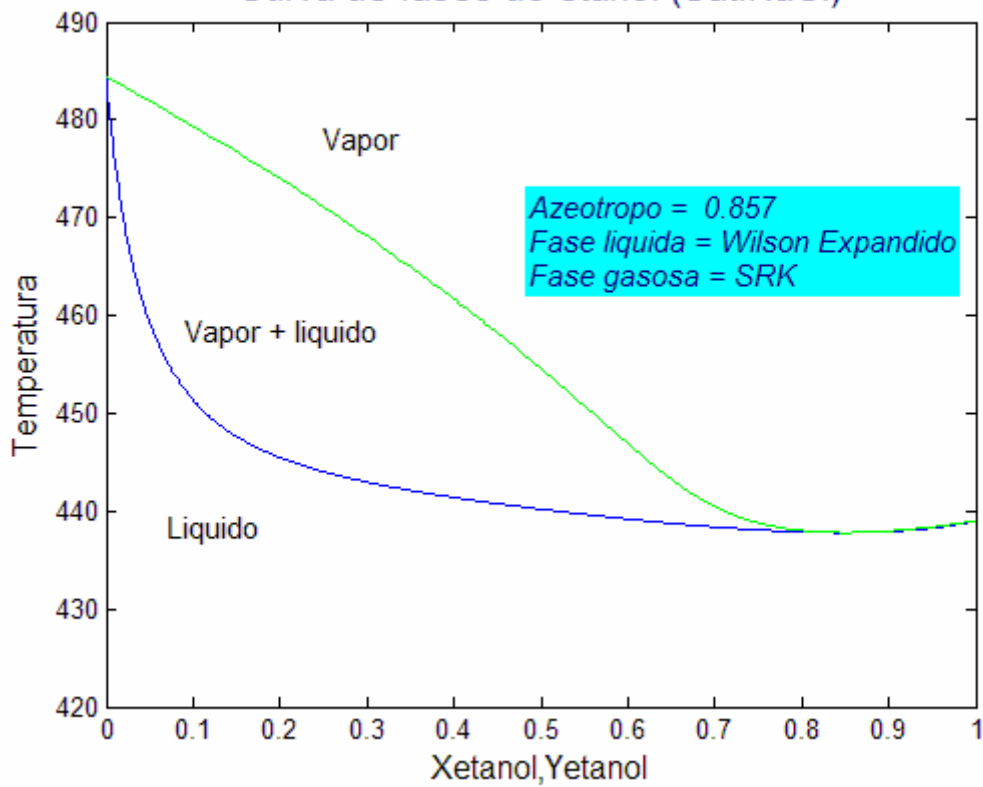
Anexo II – Simulações



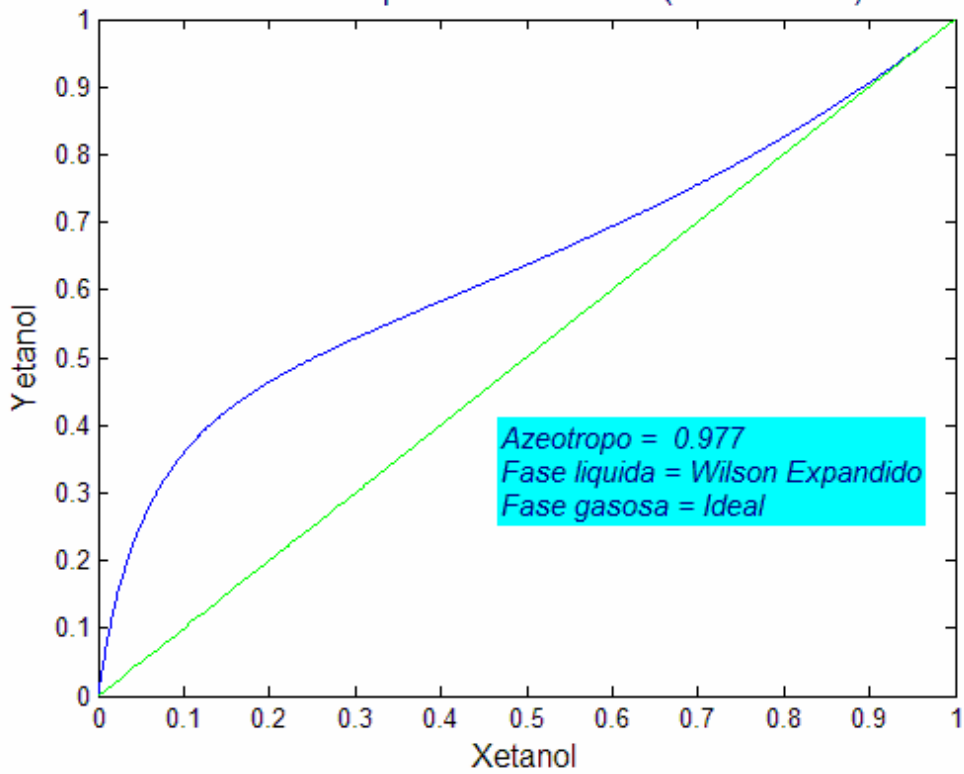
Curva de Equilibrio do etanol(10% de NaCl)



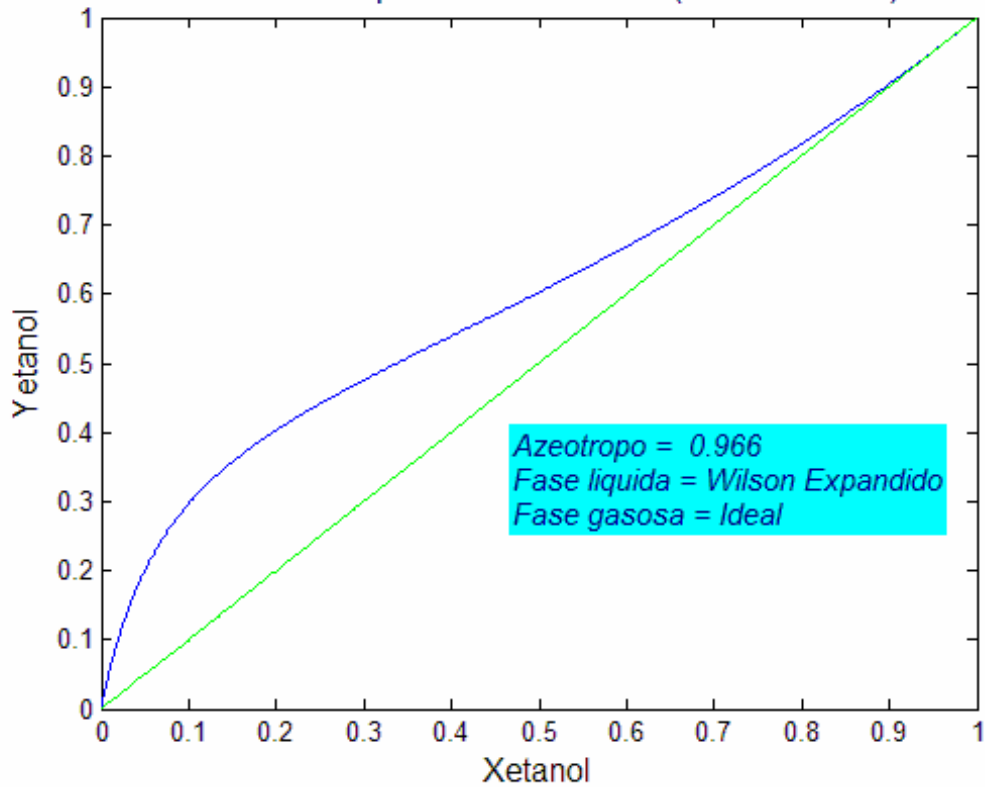
Curva de fases do etanol (Sat. NaCl)



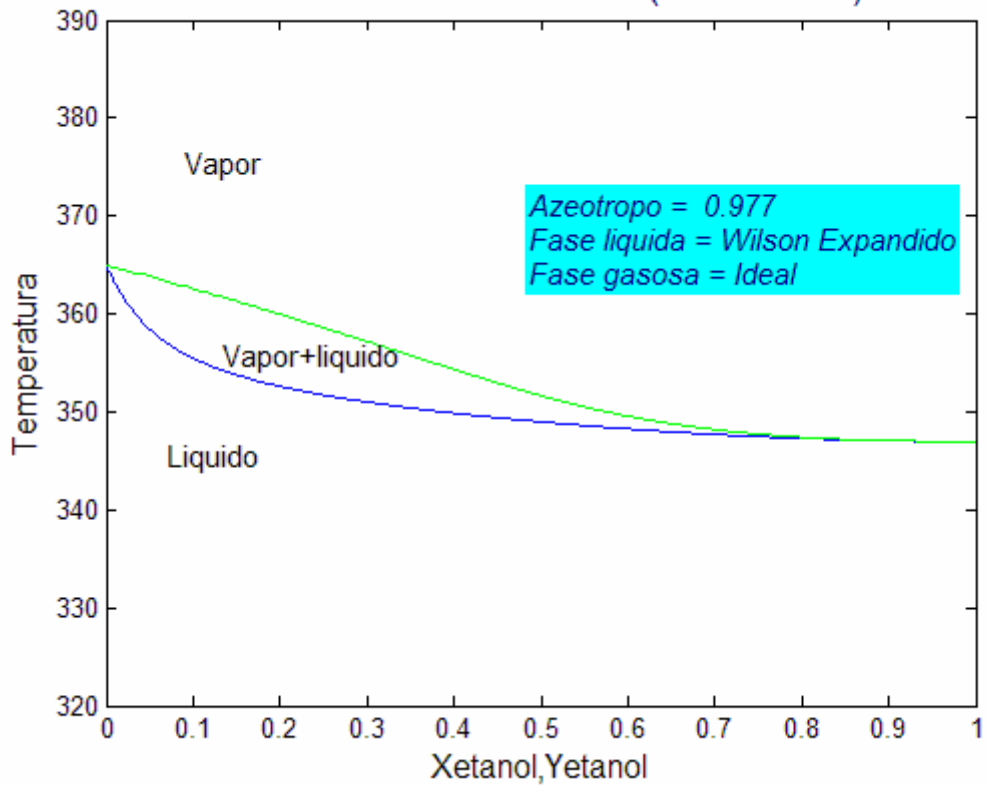
Curva de Equilibrio do etanol(5% de KCl)



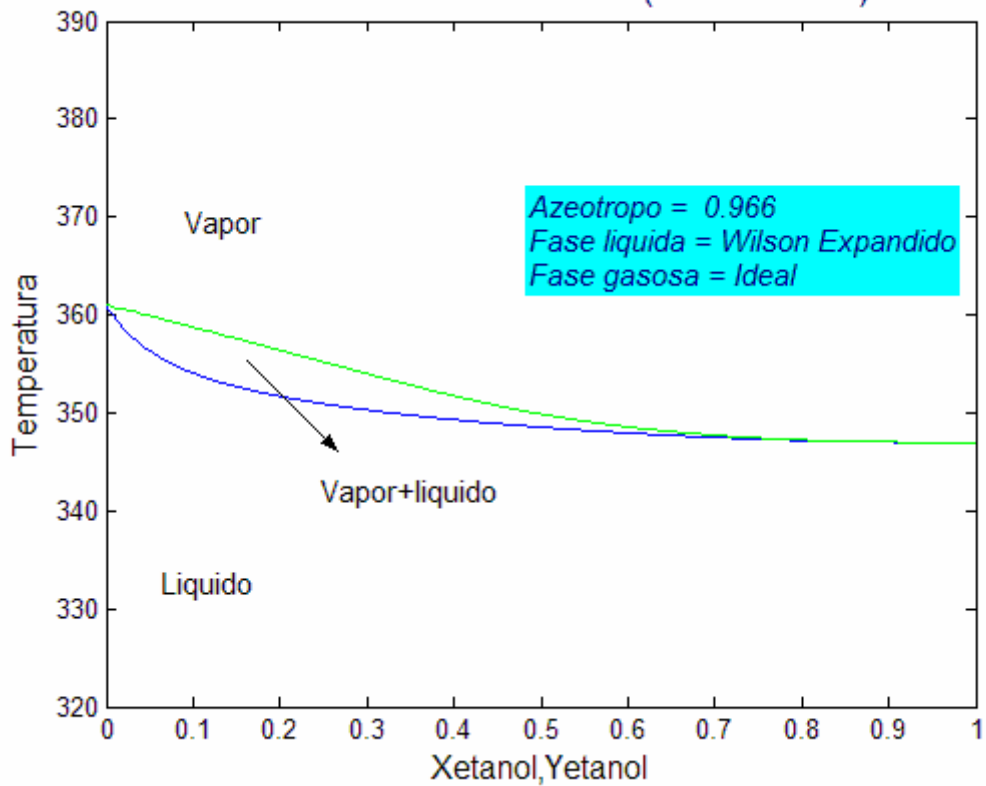
Curva de Equilibrio do etanol (10% de KCl)



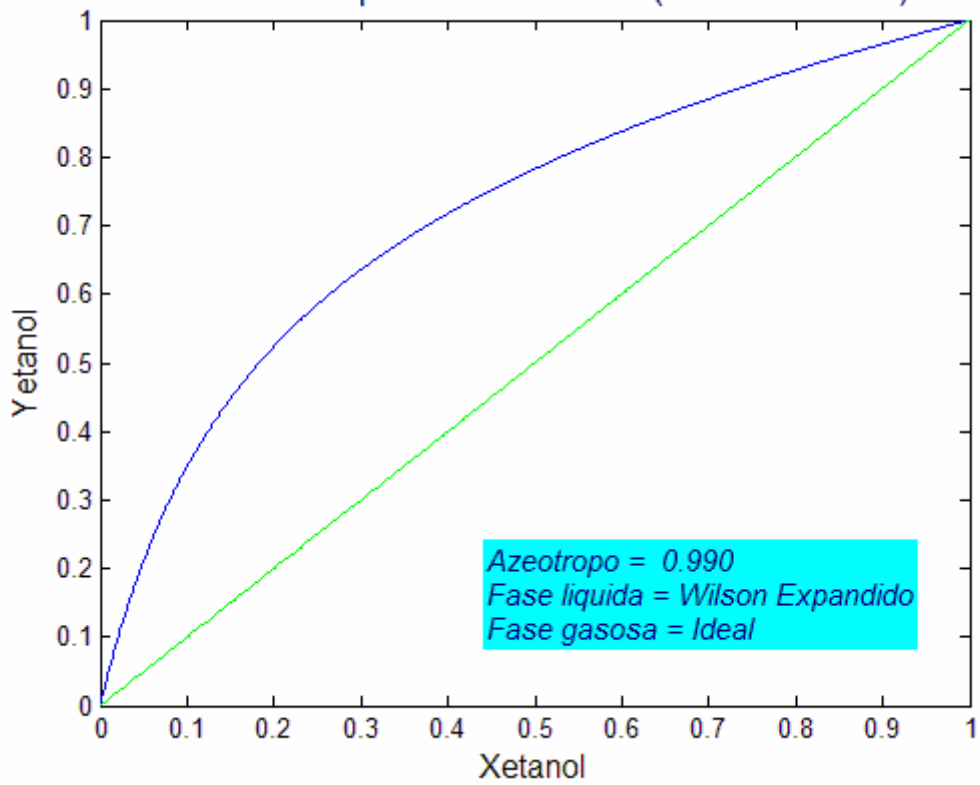
Curva de fases do etanol (5% de KCl)



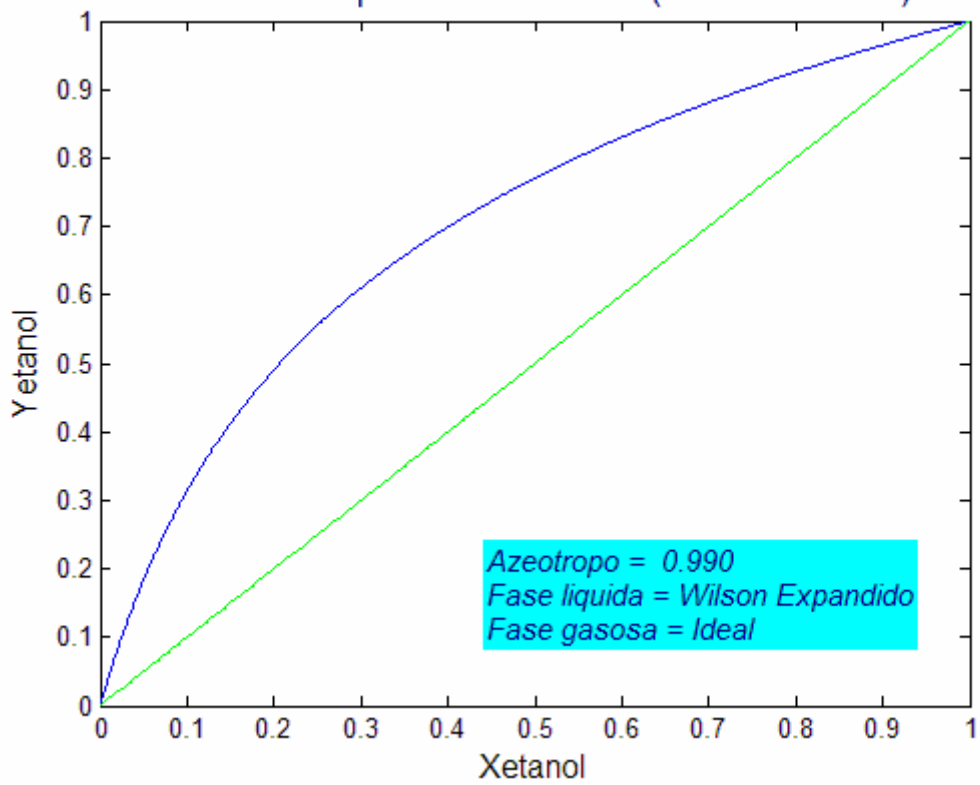
Curva de fases do etanol (10% de KCl)



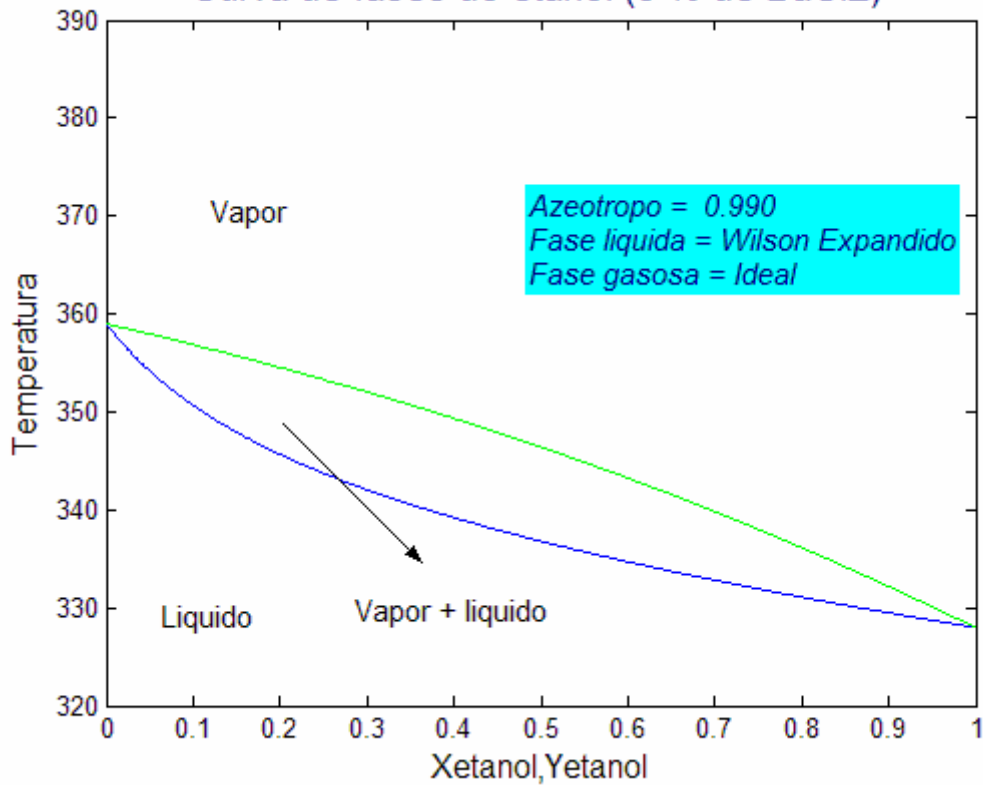
Curva de Equilibrio do etanol (5 % de BaCl₂)



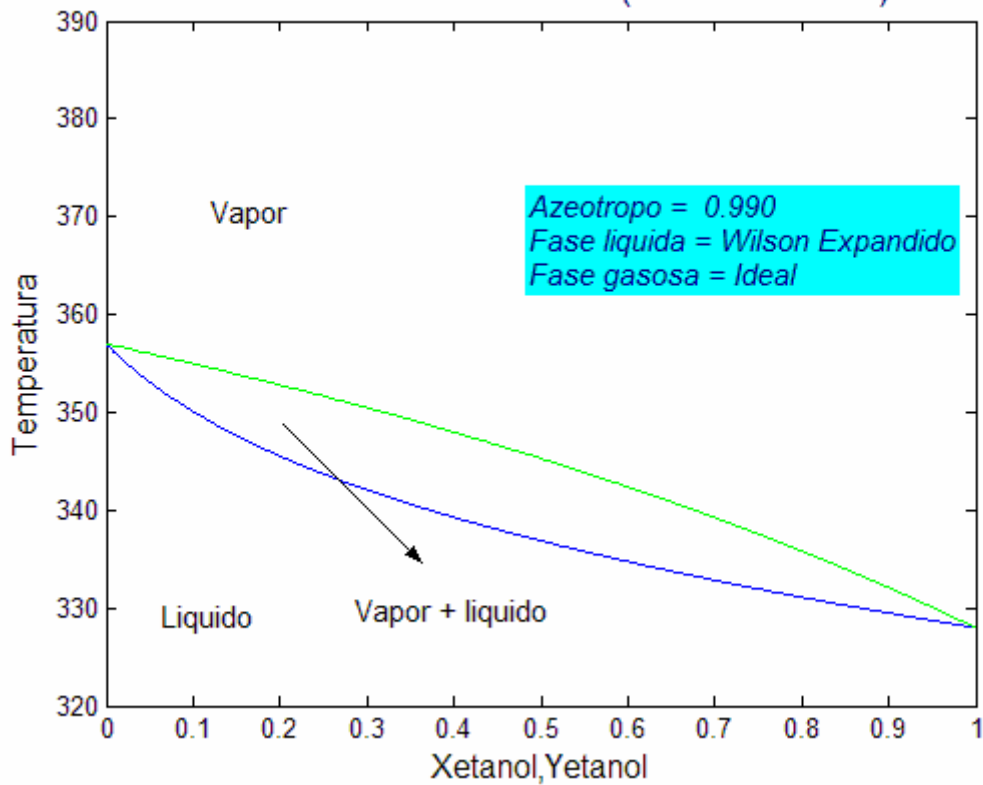
Curva de Equilibrio do etanol (10% de BaCl₂)



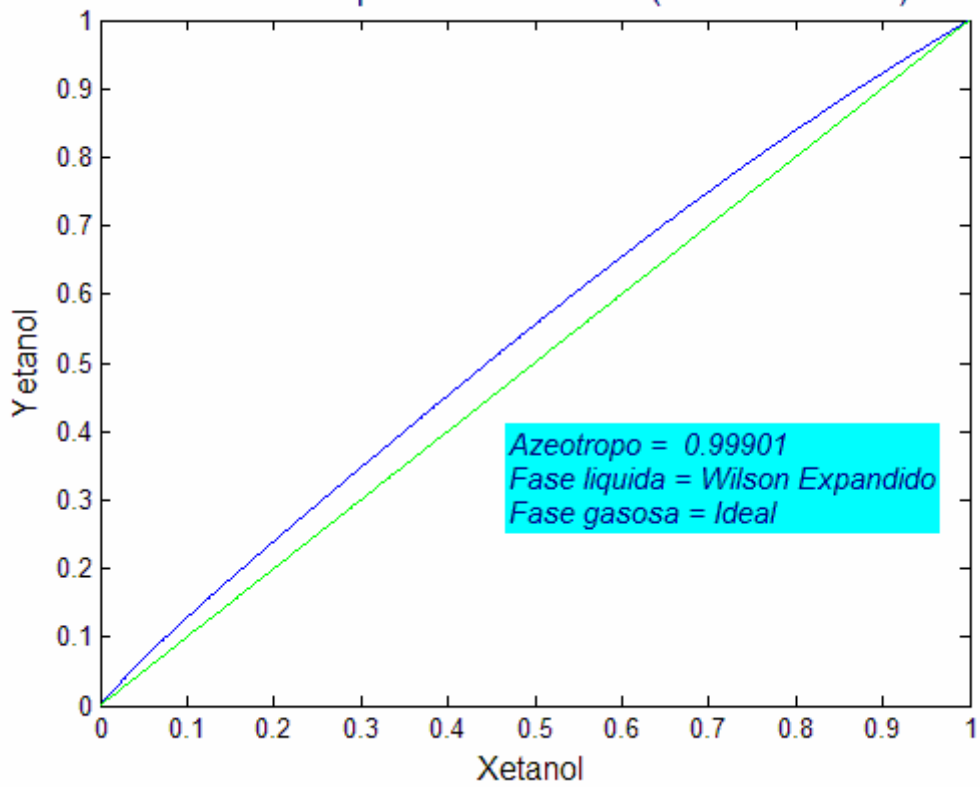
Curva de fases do etanol (5 % de BaCl₂)



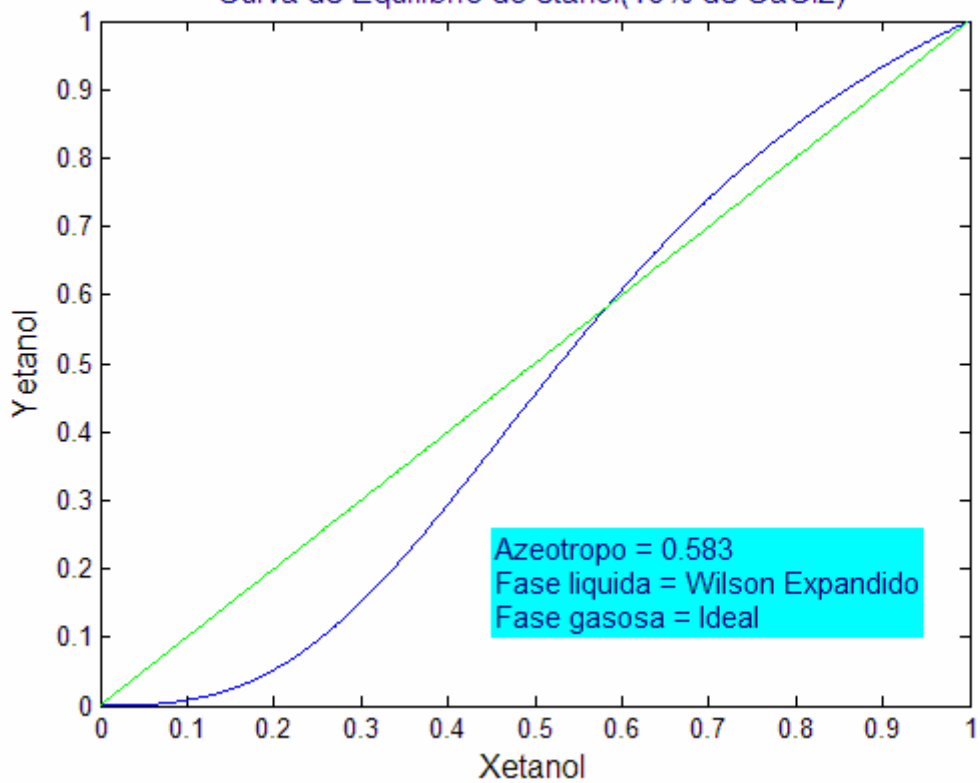
Curva de fases do etanol (10% de BaCl₂)



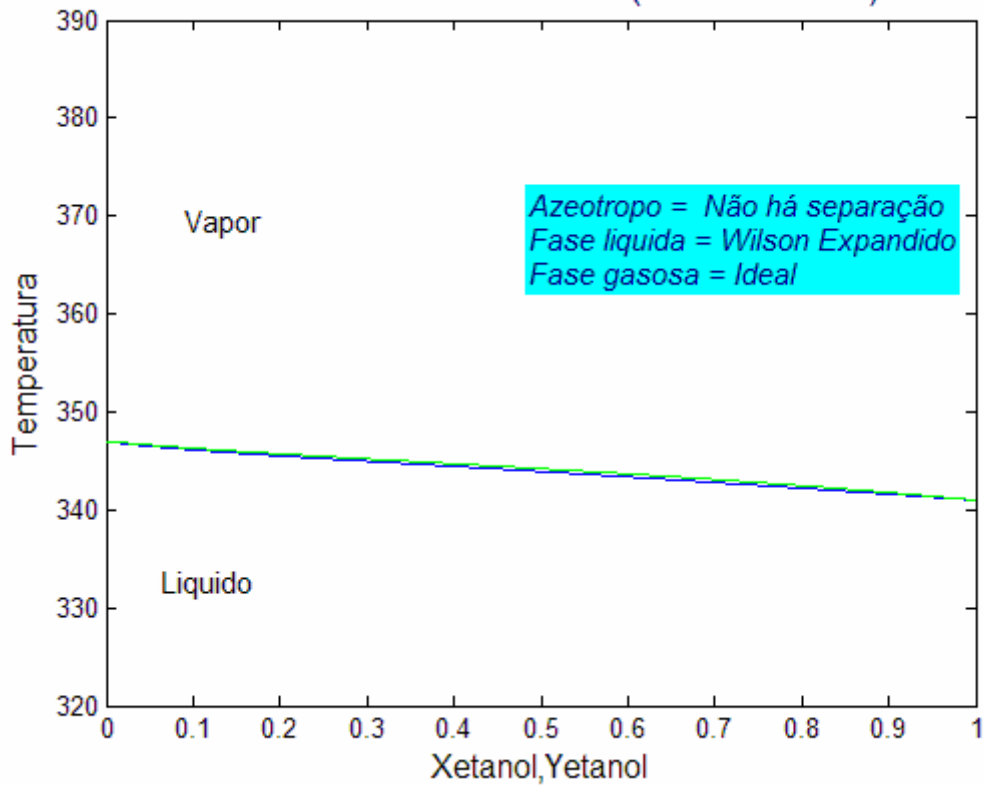
Curva de Equilíbrio do etanol (5% de CaCl₂)



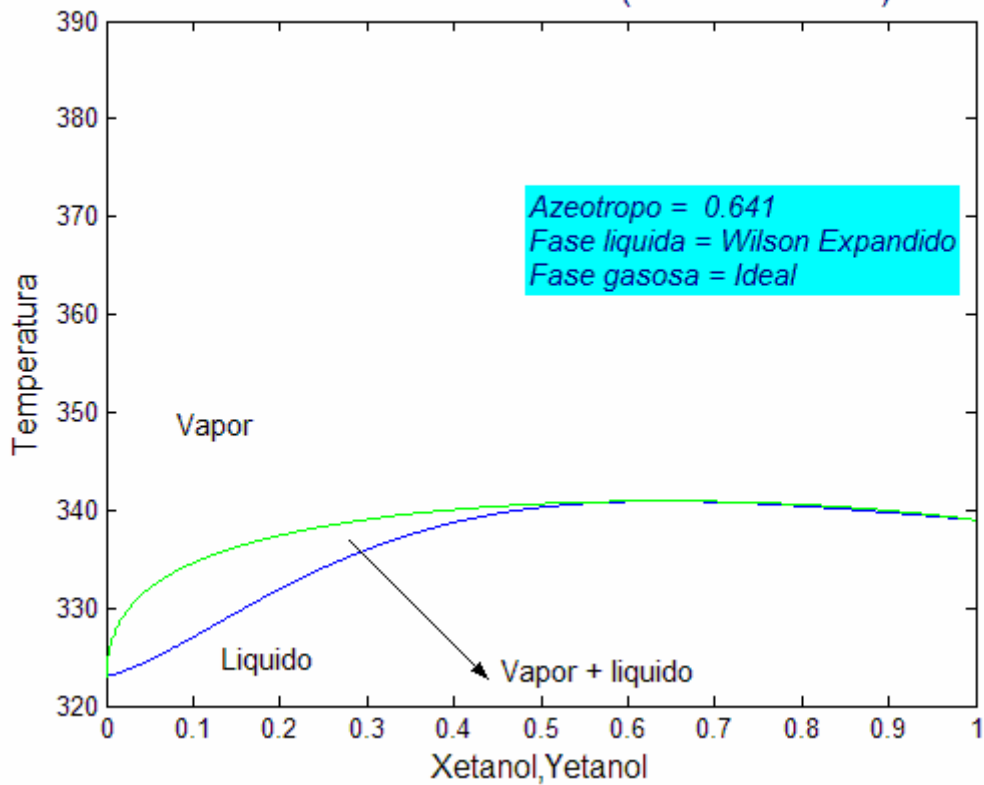
Curva de Equilíbrio do etanol(10% de CaCl₂)



Curva de fases do etanol (5% de CaCl₂)



Curva de fases do etanol (10% de CaCl₂)



Anexo III – Algoritmo Computacional

%Cálculo da constante de equilíbrio

nc=2;

% Constantes de Antoine

A1=[7.43137;6.53247];

A2=[6162.36;7173.79];

A3=[359.3826;389.474];

Pc =[925.3;3206.7];

% Temperatura de saturação dos componentes puros na presença do eletrólito

if (X_sal==0.25)

 T_etanol=77.7 + 273;

 T_H2O=108.8 + 273;

end

if(X_sal==0.5)

 T_etanol=90.7 + 273;

 T_H2O=128.8 + 273;

end

if (X_sal==0.75)

 T_etanol=110.7 + 273;

```

T_H2O=148.8;

end

if(X_sal==0.9)

    T_etanol=130.7 + 273;
    T_H2O=168.8 + 273;

End

if(X_sal==0)

    T_etanol= 55 + 273;
    T_H2O=87 + 273;
end

% Cálculo dos coeficientes de fugacidade para a fase líquida

gama=[];

% Van Laar para multicomponentes

if strcmp(tipoEL,'Van laar')

% Constantes de Van Laar (A11 A12 A13 ; A21 A22 A23 ; A31 A32 A33)

A11 = 0;      A21 = 0.9542;
A12 = 1.7302;  A22 = 0;

A =[A11 A12 ; A21 A22 ]

for i=1:nc

```



```

Soma1 = A(i,:)*X(:);
Soma2 = A(:,i)*X(:);
soma3 = 1 - X(i)*Soma1/(X(i)*Soma1 + (1 - X(i))*Soma2);

gama_new = exp((Soma1/(1-X(i)))*soma3*soma3);

gama=[gama ;gama_new]

end

```

% Wilson modificado (Tan, 1987)

```

else if strcmp(tipoEL,'Wilson')

T_etanol =(9/5)*(T_etanol-273) + 32;
T_H2O =(9/5)*(T_H2O-273) + 32;

P_sat_TB_Etanol =(1.013/14.7)*Pc(1)*exp(A1(1) - A2(1)/(A3(1)+T_etanol));
P_sat_TB_H2O =(1.013/14.7)*Pc(2)*exp(A1(2) - A2(2)/(A3(2)+T_H2O));

AS1=P_sat_TB_Etanol/P;
AS2=P_sat_TB_H2O/P;

AS =[AS1;AS2];

A11 = 1;      A21 = 0.7899;
A12 = 0.1813;  A22 = 1;

A =[A11 A12 ; A21 A22 ]

for i=1:nc

```

```

Soma1 = A(i,:)*X(:);

Soma4 = A(i,:)*X(:)/((AS(i)-1)*X(i) + A(i,:)*X(:))

Soma2 =[];
for j=1:nc

    Soma2_New= (X(j)*A(j,i))/((AS(j)-1)*X(j)+(A(j,:)*X(:)));

    Soma2=[Soma2;Soma2_New]

end

Soma3=ones(1,nc)*Soma2(1:nc);

Soma_total = Soma4 -log((AS(i)-1)*X(i)+Soma1)- Soma3;

gama_new = exp(Soma_total);

gama=[gama ;gama_new]

end

```

%Modelo de gás ideal

```

else

for i=1:nc

    gama_new =1;

    gama=[gama ;gama_new];

```

end

end

end

% Cálculo dos coeficientes de fugacidade para a fase gasosa

%Modelo de gás ideal

if strcmp(tipoEG,'Ideal')

FI=[];

for i=1:nc

FI_New=1;

FI=[FI ;FI_New];

end

%Modelo SRK

else

%Temperaturas Criticas

Tc = [929.3 ; 1165.1]; % Rankine

Tc = Tc*5/9; % Kelvin

% Pressoes Criticas

Pc = [925.3 ; 3206.7]; % psi

Pc = Pc*1.013/14.7; % bar

% Fatores acentricos

```
Wc = [ 0.6341 ; 0.3477 ];
```

```
% Parametros de Interacao Binaria
```

```
KIJ = [0 0 ; 0 0];
```

```
Tc=Tc(:);
```

```
Pc=Pc(:);
```

```
Wc=Wc(:);
```

```
UNS=ones(nc,1);
```

```
% Parâmetros da Eq de Estado solicitada
```

```
if isequal(upper(tipoEE(1:2)),'PR') % Parâmetros Peng-Robinson
```

```
    omegaa=0.45724; omegab=0.07780;
```

```
    U=2;      W=-1;
```

```
    d=[0.37464; 1.54226; -0.26992];
```

```
else % Parâmetros Redlich-Kwong-Soave
```

```
    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;
```

```
% Coordenadas Reduzidas
```

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

% Coeficientes B (nc por 1) e BM

$B = \omega_{gab} \cdot Pr. / Tr;$

$BM = B' \cdot y(1:nc);$

% Coeficientes alfa ou FI

$f = [UNS \ Wc \ Wc. \ *Wc] \cdot d;$

$fi = 1 + f. \cdot (1 - \sqrt{Tr});$

$fi = fi. \cdot fi;$

% $T \cdot (dfi/dT) / fi$

$dfiTfi = -f. \cdot \sqrt{Tr./fi};$

% Coeficientes A (nc por 1) e AY (nc por 1)

$A = \omega_{gaa} \cdot Pr. \cdot fi. / (Tr. \cdot Tr);$

$RA = \sqrt{A};$

$AY = y(1:nc-1) \cdot RA;$

% Coeficiente AM

$AM = AY' \cdot (1 - KIJ) \cdot AY;$

% $A + T \cdot dA/dT$

$ATdAdT = -AM + AY' \cdot (1 - KIJ) \cdot (AY. \cdot dfiTfi);$

% Novo AY (nc por 1)

$AY = (1 - KIJ) \cdot AY;$

$AY = 2 \cdot AY. \cdot RA;$

```
% 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));
```

```
% Selecionando o Z pelo tipo de fase
```

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

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

```
% Coeficientes D, E, F e LFI
```

```
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);
```

```
end
```

```
T_f =(9/5)*(T-273) + 32;
```

% Calculo da pressão de saturação

```
P_sat =[];
```

```
for j=1:nc
```

```
    P_sat_New =(1.013/14.7)*Pc(j)*exp(A1(j) - A2(j)/(A3(j)+T_f));;
```

```
    P_sat =[P_sat;P_sat_New];
```

```
End
```

% Calculo da constante de Equilíbrio

```
K=[];
```

```
for i=1:nc
```

```
    K_New = gama(i)*P_sat(i)/(F1(i)*P);
```

```
    K=[K ; K_New];
```

```
end
```

% Calculo das propriedades termodinâmicas (entalpia)

```
function [HGI]= H_GasIdeal_Etanol_agua(T,y)
```

```
nc=2;
```

```
A=[]; B=[]; C=[];
```

```
A=[29.24; 28.84];
```

```
B=[0.16628; 0.0120553];
```

```
C=[-.49*1E-4; -1E-8 ];
```

```

I=[];

for(i=1:nc)

I_New =A(i)*(T-298)+ B(i)*((T*T-(298*298))/2) + C(i)*((T*T*T-(298*298*298))/3)
I=[I; I_New];

end

%Para somar as entalpias de cada componente e obter a entalpia do estagio

Soma = ones(1,nc)*(y.*I);

HGI= Soma; % Entalpia do estagio considerando os componentes como gases
ideais

disp(['HGI: ' num2str(HGI)]);

```

% Algoritmo para a determinação da temperatura do ponto de Bolha

```

function [TN,YN,K]= PB_Etanol_agua(T,P,X,Y,X_sal)

%Calculo do Ponto de Bolha

global EECUB_PAR

% Controles de Convergência

iter=0; FBV=0; FB=0; TV=0;
erro=1;

```



```

while (erro>1E-6)&(iter<=50)

    errount=1; n=0;

    while (errount>1E-5)&(n<=40)

% function para o calculo da constante de equilibrio

        [K]=equilibrio(T,P,Y,X,X_sal,'V','SRK','Wilson','Ideal' );
        YN=K.*X/sum(K.*X);

        errount=norm(YN-Y);

        Y=YN; % Calculo do novo Y
        n=n+1;

    end;

%Método da secante para determinação da temperatura
    FBV=FB;

    FB=sum(K.*X)-1;

    if iter==0,          TN=T*1.001;

    else,                TN=T-FB*(T-TV)/(FB-FBV); % Secante

    end;

    erro=abs(TN-T);

    TV=T;

```

```
T=TN;
```

```
iter=iter+1;
```

```
end;
```

% Algoritmo para a determinação da temperatura do ponto de Orvalho

```
function [TN,XN,K]= PO_Etanol_agua(T,P,Y,X,X_sal)
```

```
%Calculo do Ponto de Orvalho
```

```
global EECUB_PAR
```

```
% Controles de Convergencia
```

```
iter=0; FOV=0; FO=0; TV=0;
```

```
erro=1;
```

```
while (erro>1E-6)&(iter<=50)
```

```
erroit=1; n=0;
```

```
while (erroit>1E-5)&(n<=40)
```

```
% function para o calculo da constante de equilíbrio
```

```
[K]=equilibrio(T,P,Y,X,X_sal,'L','SRK','Wilson','Ideal');
```

```
XN=(Y./K)/sum(Y./K);
```

```

erroot=norm(XN-X);
X=XN; % Calculo do novo X
n=n+1;

end;

```

%Método da secante para determinação da temperatura

```

FOV=FO;
FO=sum(Y./K)-1;
if iter==0,
    TN=T*1.001;
else,
    TN=T-FO*(T-TV)/(FO-FOV);
end
erro=abs(TN-T);
TV=T;
T=TN;
iter=iter+1;
end;

```

% Algoritmo do Bubble point de Wang-Henke

%Entrando com as especificações do algoritmo:

```

J=[ ]; L=[ ];
F_Carga=[ ];
Z_etanol=[ ];
T_input_carga=[ ];
Fase=[ ];
F_Retirada=[ ];

N = input('Digite o numero de estagios da coluna de destilação =');
N_cargas= input('Digite a quantidade de cargas da coluna de destilação =');

```

```

X_sal=input('Digite a composicao do sal =');
N_Retiradas= input('Digite a quantidade de retiradas da coluna de destilação
    =');
El =input('Digite a eficiencia do prato =');
Rr =input('Digite a Razao de Refluxo =');
nc=2;
P=1; % Pressao em bar
BETA=zeros(N,1); %Fração Vaporizada das cargas

for i=1:N_cargas
    j = input('Digite o estagio da carga =');
    f_carga=input('Digite a vazao molar da carga =');
    t_input_carga=input('Digite a temperatura da carga =');
    z_etanol=input('Digite a composicao do etanol =');
    J=[J j];
    F_Carga=[F_Carga f_carga];
    T_input_carga=[T_input_carga t_input_carga];
    Z_etanol=[Z_etanol z_etanol];
end

if N_Retiradas ~= 0
    for i=1:N_Retiradas
        l = input('Digite o estagio da Retirada =');
        f_retirada=input('Digite a vazao molar da Retirada =');
        fase =input('Digite 1 para a fase vapor ou 2 para fase liquida da retirada =');
        L=[L l];
        F_Retirada=[F_Retirada f_retirada];
        Fase=[Fase fase];
    end
end
end

```

Fração molar da Carga

Z=[]; U=[]; T_CARGA=[];

F=[]; W=[];

for i=1:N

count=0;

for k =1:N_cargas

if J(k)==i

count=1;

Z_New=[Z_etanol(k); 1-Z_etanol(k)];

F_New=F_Carga(k);

T_CARGA_New=T_input_carga(k);

break;

end

end

if count==0

Z_New=[0; 0];

F_New=0;

T_CARGA_New=0;

end

count=0;

for p =1:N_Retiradas

if L(p)==i

count=1;

if Fase(p)==1

W_New=F_Retirada(p);

U_New=0;

else

U_New=F_Retirada(p);

W_New=0;

end

```

        break;
    end
end

if count==0
    U_New=0;
    W_New=0;
end

Z=[Z Z_New];
F=[F;F_New];
T_CARGA=[T_CARGA;T_CARGA_New];
U=[U;U_New];
W=[W;W_New];

end

```

% Balanço de Massa

```

V1=0;
L1=Rr*U(1);
V2=L1 + U(1);

```

% Estimativas iniciais para o início do algoritmo :

```

T=[ ]; V=[ ]; L=[ ];
for i=1:N
    % Estimativa inicial das temperaturas dos estagios
    T_New= 300 + 10*(i-1)
    T =[T;T_New];
    % Estimativa inicial das vazoes da fase vapor
    if i==1
        V_New=0;
    else

```

```

    V_New=V2;
end
V=[V;V_New];
% Estimativa inicial das vazoes da fase liquida
if i==N
    L_New=ones(1,i)*F(1:i,1)-ones(1,i)*U(1:i,1)-ones(1,i)*W(1:i,1);
else
L_New =ones(1,i)*F(1:i,1)-ones(1,i)*U(1:i,1)-ones(1,i)*W(1:i,1)+V2;
end
L=[L;L_New];

end

% Considerando Solução Ideal para calculo de K_Ideal

A1=[7.43137;6.53247];
A2=[6162.36;7173.79];
A3=[359.3826;389.474];
Pc =[925.3;3206.7];
X_ideal =[]; Y_ideal =[ ];

T_CARGA_F=(9/5)*(T_CARGA-273) + 32;

for i=1:N

    K_Ideal_New =[ ];
    Y_ideal_New= [ ];
    X_ideal_New=[ ];
    if(F(i)~=0)
        for j=1:nc
            P_SAT =(1.013/14.7)*Pc(j)*exp(A1(j) - A2(j)/(A3(j)+T_CARGA_F(i)));
            K_Ideal_New = [K_Ideal_New ; P_SAT/P];
        end
    end
end

```

```

    Y_ideal_New = K_Ideal_New.*Z(:,i);
    X_ideal_New=Z(:,i)./K_Ideal_New;
    Y_ideal_New=Y_ideal_New/(ones(1,nc)*(Y_ideal_New));
    X_ideal_New=X_ideal_New/(ones(1,nc)*(X_ideal_New));
else
    Y_ideal_New=[0;0];
    X_ideal_New=[0;0];

end

    Y_ideal=[Y_ideal Y_ideal_New];
    X_ideal=[X_ideal X_ideal_New];

end

% Cálculo da Entalpias das Cargas :

    X_CARGA=[ ]; T_CARGA_PB =[ ]; K_PB=[ ]; HL_CARGA_PB=[ ];
    HV_CARGA_PB=[ ];          % Para o caso da carga ser vapor

    Y_CARGA=[ ];T_CARGA_PO =[ ]; K_PO=[ ]; HL_CARGA_PO=[ ];
    HV_CARGA_PO=[ ];          % Para o caso da carga ser líquida

for i=1:N

    if(F(i)~=0)

        [T_PB,Y_New,K_New_PB]=PB_Etanol_agua(T_CARGA(i),P,Z(:,i),Y_ideal(:,i),X_sal);

        [T_PO,X_New,K_New_PO]=PO_Etanol_agua(T_CARGA(i),P,Z(:,i),X_ideal(:,i),X_sal);

```



```

[HGI_Liq_PB]= H_GasIdeal_Etanol_agua(T_PB,Z(:,i));
[HGI_Vap_PO]= H_GasIdeal_Etanol_agua(T_PO,Z(:,i));

T_CARGA_PB_New=T_PB;
T_CARGA_PO_New=T_PO;

K_PB=[K_PB K_New_PB]; % Definindo os valores de Kij
K_PO =[K_PO K_New_PO]; % Definindo os valores de Kij

X_ideal(:,i)=X_New; % Determinação da composição da fase líquida no
ponto de orvalho

Y_ideal(:,i)=Y_New; % Determinação da composição da fase líquida no
ponto de bolha

else

HGI_Liq_PB=0;
HGI_Vap_PO=0;
T_CARGA_PB_New=0;
T_CARGA_PO_New=0;

end

```

%Cálculo das entalpias nas condições do ponto de bolha

```

HL_CARGA_New_PB = HGI_Liq_PB ;
HL_CARGA_PB=[HL_CARGA_PB ; HL_CARGA_New_PB ];

```

%Cálculo das entalpias nas condições do ponto de orvalho

```

HV_CARGA_New_PO = HGI_Vap_PO ;
HV_CARGA_PO=[HV_CARGA_PO ; HV_CARGA_New_PO ];

```

```

    T_CARGA_PB = [T_CARGA_PB ;T_CARGA_PB_New];
    T_CARGA_PO = [T_CARGA_PO ;T_CARGA_PO_New];
end

K=[]; H_CARGA=[];

for (i=1:N)

    if(BETA(i) ==0)

        H_CARGA_New = HL_CARGA_PB(i) ;
        H_CARGA = [H_CARGA ;H_CARGA_New];

        if(F(i)~=0)

            T_CARGA(i,1) = T_CARGA_PB(i,1);

            [K_Ideal]=equilibrio(T(i),P,Y_ideal(:,i),Z(:,i),X_sal,'L','SRK','Wilson','Ideal');

        end

    else if (BETA(i) ==1)

        H_CARGA_New = HV_CARGA_PO;
        H_CARGA = [H_CARGA ;H_CARGA_New];

        if(F(i)~=0)

            T_CARGA(i,1) = T_CARGA_PO(i,1);

```

```

[K_Ideal]=equilibrio(T(i),P,Z(:,i),X_ideal(:,i),X_sal,'L','SRK','Wilson','Ideal');

    end

end

end

[K_Ideal]=equilibrio(T(i),P,Y_ideal(:,i),X_ideal(:,i),X_sal,'L','SRK','Ideal','Ideal');

K=[K K_Ideal];

end

iter=0; erro=1;

while (erro>1E-6)&(iter<=50)

% Montando a matriz Tridiagonal para o calculo das composições
molares da fase líquida nos estágios

A=[ ]; B=[ ]; C=[ ]; D=[ ]; % Coeficientes da Matriz Tridiagonal
B_New=[ ];A_New=[ ];C_New=[ ];D_New=[ ]; % Montando os coeficientes

for(i=1:N)

    if(i >1)

        A_New = V(i) + ones(1,i-1)*(F(1:i-1)-W(1:i-1)-U(1:i-1))+ zeros(nc,1);

    else

```

```

    A_New = [0;0];

end

if(i < N)

    C_New = V(i+1)*K(:,i+1);
    B_New = -(V(i+1) + ones(1,i)*(F(1:i)-W(1:i)-U(1:i)) + U(i)+((V(i)+
    W(i))*K(:,i)));
else

    B_New = -(ones(1,i)*(F(1:i)-W(1:i)-U(1:i)) + U(i)+((V(i)+ W(i))*K(:,i)));
    C_New = [0;0];

end

D_New = -F(i).*Z(:,i)

A=[A A_New];
B=[B B_New];
C=[C C_New];
D=[D D_New];

end

A=reshape(A.',2*N,1);
B=reshape(B.',2*N,1);
C=reshape(C.',2*N,1);

```

```
D=reshape(D.',2*N,1);
```

```
C_Redefinido = [0;C(1:2*N-1)]; % Redefinido para montar a matriz tridiagonal
```

% Montagem da Matriz Tridiagonal :

```
M=diag(B)+ full(spdiags(A(2:2*N), [-1], 2*N, 2*N)) + full(spdiags(C_Redefinido,  
[1], 2*N, 2*N));
```

```
X_Calc = inv(M)*D ;      % Equação matricial para definição dos novos  
valores de X
```

```
X_Calc = reshape(X_Calc,N,nc).';      % Transformando o resultado da  
matriz tridiagonal que esta na forma ...
```

```
... vetorial em uma matriz
```

```
% Normalizando o X_New
```

```
X_Normalizado=[ ];
```

```
for(i=1:N)
```

```
    Soma2 = [ones(1,nc)];
```

```
    Soma = [ones(1,nc)]*abs(X_Calc(:,i));
```

```
    X_New_Normalizado = abs(X_Calc(:,i))/Soma ;
```

```
    X_Normalizado=[X_Normalizado X_New_Normalizado];
```

```
end
```

```
Y_Star = K.* X_Normalizado ;
```

% Calculo da temperatura pelo ponto de bolha e da fração molar na fase gasosa

T_Calc=[]; Y_Calc =[]; K_Calc =[]; HRESV =[]; HRESL =[];

for(i=1:N)

[
T_New,Y_Star_New,K_New]=PB_Etanol_agua(T(i),P,X_Normalizado(:,i),
Y_Star(:,i),X_sal);

Y_Calc=[Y_Calc Y_Star_New];

K_Calc=[K_Calc K_New];

T_Calc=[T_Calc ; T_New];

end

Cálculo da Entalpias das fases líquida e gasosa nos estágios

HGI_Vapor=[]; HGI_Liquida=[];

% Calculo das entalpias para as fases líquida e gasosa nas condições ideais

for(i=1:N)

[HGI_Liquida_New]=

H_GasIdeal_Etanol_agua(T_Calc(i),X_Normalizado(:,i));

[HGI_Vapor_New]= H_GasIdeal_Etanol_agua(T_Calc(i),Y_Calc(:,i));

HGI_Vapor=[HGI_Vapor ; HGI_Vapor_New];

HGI_Liquida=[HGI_Liquida ; HGI_Liquida_New];

end

% Calculo das entalpias para as fases liquida e gasosa nas condições reais

HL_Real_Stage = HGI_Liquida ;

HV_Real_Stage = HGI_Vapor ;

**% Montando a matriz Bidiagonal para o cálculo das vazões molares
líquida e gasosa dos estágios**

Unitario=ones(1,N);

ALFA=[];BETA2=[];GAMA=[]; %Coeficientes da matriz bidiagonal em
função das entalpias p/ o calculo de V

for(i=1:N)

if(i >1)

ALFA_New = HL_Real_Stage(i-1) - HV_Real_Stage(i) ;

else

ALFA_New = - HV_Real_Stage(i) ;

end

if(i < N)

BETA2_New = HV_Real_Stage(i+1) - HL_Real_Stage(i) ;

else

BETA2_New = - HL_Real_Stage(i) ;

end

if(i >1)

```
GAMA_New = (Unitario(1:i-1)*F(1:i-1) - Unitario(1:i-1)*W(1:i-1) - Unitario(1:i-1)*U(1:i-1) - V(1))*(HL_Real_Stage(i) - HL_Real_Stage(i-1)) + ...  
+ F(i)*(HL_Real_Stage(i) - H_CARGA(i)) + W(i)*(HV_Real_Stage(i) - HL_Real_Stage(i)) ;
```

else

```
GAMA_New = F(i)*(HL_Real_Stage(i) - H_CARGA(i)) +  
W(i)*(HV_Real_Stage(i) - HL_Real_Stage(i)) ;
```

end

```
ALFA=[ALFA ; ALFA_New];  
BETA2=[BETA2 ; BETA2_New];  
GAMA=[GAMA ; GAMA_New];
```

end

```
GAMA_Redefinido = [GAMA(2)-ALFA(2)*V(2);GAMA(3:N-1)]; % Redefinido  
para montar a matriz Bidiagonal
```

% Matriz Bidiagonal :

```
M_BD = diag(BETA2(2:N-1))+ full(spdiags(ALFA(3:N-1), [-1], N-2, N-2));
```

```
V_New = inv(M_BD)*GAMA_Redefinido ; % Equação matricial para  
definição dos novos valores de V
```



```
V_Calc = [V(1);V(2);V_New];
```

%Cálculo das novas vazões molares na fase líquida

```
L_Calc=[];
```

```
for(i=1:N)
```

```
    if(i<N)
```

```
        L_New = V_Calc(i+1) + Unitario(1:i)*F(1:i) - Unitario(1:i)*W(1:i) -  
                Unitario(1:i)*U(1:i) - V_Calc(1);
```

```
    else
```

```
        L_New = Unitario(1:i)*F(1:i) - Unitario(1:i)*W(1:i) - (1:i)*U(1:i) - V_Calc(1);
```

```
    end
```

```
    L_Calc=[L_Calc ; L_New];
```

```
end
```

% Cálculo do erro

```
ABS =((T_Calc - T)./T_Calc).*((T_Calc - T)./T_Calc);
```

```
erro = ones(1,N)*ABS ;
```

```
iter = iter+1;
```

```
Demostrativo=['erro=' num2str(erro)      'iter=' num2str(iter)]
```

```
disp(Demostrativo); pause
```

% Atualização das variáveis determinadas pelo método

T= T_Calc;

X=X_Normalizado;

Y=Y_Calc;

V=V_Calc;

L=L_Calc;

K=K_Calc;

end

% Demonstração dos resultados na tela de comando do Matlab

disp(' ');

disp('Resultados da Coluna em estado estacionario');

disp('-----');

SEP='-----';

SEPCOL=strvcat(' ','-----', repmat(' ',nc,1));

COL1=strvcat('Comp.',SEP,'Etanol','agua');

COL2=strvcat(' Z ',SEP,num2str(Z));

COL3=strvcat(' X ',SEP,num2str(X));

COL4=strvcat(' K ',SEP,num2str(K));

COL5=strvcat(' Y ',SEP,num2str(Y));

TAB=[COL1 SEPCOL COL2 SEPCOL COL3 SEPCOL COL4 SEPCOL COL5];

disp(TAB);