

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PRODUÇÃO DE ETANOL ANIDRO POR DESTILAÇÃO EXTRATIVA
UTILIZANDO SOLUÇÕES SALINAS E GLICEROL

KARINA MATUGI

SÃO CARLOS, 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PRODUÇÃO DE ETANOL ANIDRO POR DESTILAÇÃO EXTRATIVA
UTILIZANDO SOLUÇÕES SALINAS E GLICEROL

KARINA MATUGI

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como requisito para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Roberto de Campos Giordano
Coorientador: Prof. Dr. Luiz Fernando de Moura

SÃO CARLOS, 2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

M445pe Matugi, Karina.
Produção de etanol anidro por destilação extrativa
utilizando soluções salinas e glicerol / Karina Matugi. -- São
Carlos : UFSCar, 2013.
172 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2013.

1. Destilação. 2. Simulação por computador. 3. Glicerol. 4.
Acetato de potássio. 5. Cloreto de cálcio. 6. Coeficiente de
atividade. I. Título.

CDD: 663.16 (20ª)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
KARINA MATUGI APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 15
DE FEVEREIRO DE 2013.

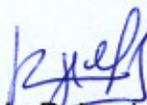
BANCA EXAMINADORA:



Roberto de Campos Giordano
Orientador, UFSCar



André Bernardo
UFSCar



Rafael de Pelegrini Soares
UFRGS

Dedico este trabalho a minha família por possibilitarem e compreenderem essa decisão.
Ao Flávio pelo apoio incondicional e pelo carinho.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Prof. Dr. Roberto de Campos Giordano e Prof. Dr. Luiz Fernando de Moura meus profundos agradecimentos pelos desafios proporcionados que incentivaram meu crescimento pessoal e profissional, e pela amizade. Este tempo trabalhando e aprendendo juntos sempre será lembrado com muito carinho.

Ao Prof. Dr. Everaldo César de Costa Araújo minha gratidão pela atenção e conselhos de sempre quando nos momentos de dúvida ao simular no ASPEN[®].

À Eng.^a Ariella Machado de Oliveira Montebello do Grupo Exal pelos dados do processo industrial de produção de etanol e ao Prof. Dr. Martín Aznar pelos dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas salinos, meus agradecimentos.

Ao Prof. Dr. José Teixeira Freire muito obrigada por sempre me inspirar a buscar o conhecimento. Seus conselhos como professor e amigo ficarão guardados em minha memória.

À Ma. Claudia Ramos da Silva pelos muitos ensinamentos de como lidar com a vida acadêmica, meus agradecimentos.

Obrigada aos meninos Felipe, Gabriel e Izack pela amizade, companhia e eventuais contribuições ao trabalho. E também a todos do Departamento de Engenharia Química, em especial a Evelyn e Alcione, por todo carinho.

“Eu amaria e respeitaria um Deus que desafiasse os homens a abandonar suas conchas para se tornarem seres alados!”

Rubem Alves

RESUMO

Uma alternativa de combustível renovável é o etanol anidro a partir da biomassa. Sua produção deve visar o consumo mínimo de recursos hídricos e energéticos. O gargalo do processo está localizado no *downstream* que necessita de desenvolvimento tecnológico com fundamentação da termodinâmica. Este mestrado busca trabalhar neste aspecto estudando a desidratação do etanol pela destilação extrativa fazendo uso do solvente líquido glicerol, dos sais acetato de potássio e cloreto de cálcio, ou de ambos os tipos de recursos. Esses recursos, chamados de agentes de separação, conseguem “quebrar” a barreira da azeotropia e possuem vantagens como não contaminação do produto de topo e menor consumo de energia. A coluna de retificação mais o sistema de desidratação convencional são substituídos por uma única coluna de destilação extrativa que é a própria coluna de retificação, adicionando os agentes de separação na corrente de refluxo. A simulação é realizada no estado estacionário utilizando modelo rigoroso de cálculo da coluna. Para sistemas não eletrolíticos foi utilizado o modelo UNIFAC, e para sistemas envolvendo eletrólitos os modelos UNIFAC com adição do termo de Debye-Hückel e UNIFAC-Dortmund. Valores máximos para os desvios absolutos médios de temperatura e de fração molar de etanol na fase vapor foram de 5,51 K e 0,0646, respectivamente. Apesar disso, observou-se que os desvios foram maiores na região de menor concentração de etanol. A simulação da coluna extrativa com glicerol convergiu gerando etanol anidro conforme a especificação, mostrando ser uma prova do conceito de que a aplicação do processo proposto foi bem sucedida. A simulação da destilação extrativa salina apresentou dificuldades de convergência que deverão ser estudadas em futuros trabalhos.

Palavras-chave: Simulação. Destilação extrativa. Glicerol. Acetato de potássio. Cloreto de cálcio. Coeficiente de atividade.

ABSTRACT

An alternative of renewable fuel is the anhydrous ethanol from biomass. Its production has to aim the minimum consumption of hydric and energetic resources. The bottleneck of the process is located in the downstream that requires technological development with thermodynamics reasoning. This master's degree seeks to address this aspect by studying the dehydration of ethanol by extractive distillation making use of liquid solvent glycerol, salts of potassium acetate and calcium chloride, or both kinds of resources. These resources, called separation agents, can "break" the barrier of azeotropy and have advantages such as no top product contamination and lower energy consumption. The rectification column plus the conventional dehydration system are replaced by a single extractive distillation column which is itself the rectification column, adding the separating agents in the reflux stream. The simulation is performed in steady state using a rigorous model for calculating the column. For non-electrolytic systems UNIFAC model was used, and for systems involving electrolytes UNIFAC model with the addition of the Debye-Hückel term and UNIFAC-Dortmund model. Maximum values for the mean of absolute deviations of temperature and of ethanol molar fraction in vapor phase were 5,51 K and 0,0646 respectively. Though, it was observed that the deviations were higher in the region of least ethanol concentration. The simulation of extractive column with glycerol converged generating anhydrous ethanol following the specification, being a proof of the concept that the application of the proposed process was successful. The simulation of the saline extractive distillation presented difficulties of convergence which will need to be studied in future works.

Key Words: Simulation. Extractive distillation. Glycerol. Potassium acetate. Calcium chlorate. Coefficient of activity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução do consumo anual de gasolina comum e aditivada e etanol anidro no Brasil.....	24
Figura 2 - Configuração industrial da destilação no processo de produção de bioetanol.	30
Figura 3 – Configuração industrial de desidratação do etanol por destilação azeotrópica com ciclohexano.	32
Figura 4 – Configuração de desidratação do etanol por destilação extrativa com MEG.	33
Figura 5 – Configuração de desidratação do etanol por peneiras moleculares.	34
Figura 6 – Fração molar de etanol na fase vapor pela fração molar de etanol na fase líquida de uma mistura binária etanol-água a pressão atmosférica.	44
Figura 7 - Fração molar de etanol na fase vapor pela fração molar de etanol em base livre de sal na fase líquida de uma mistura etanol-água a pressão atmosférica sem e com cloreto de cálcio.	45
Figura 8 – Fração molar de etanol na fase vapor pela fração molar de etanol em base livre de solvente (glicerol e etileno glicol) a 1 atm.	46
Figura 9 – Aspectos a serem considerados no desenvolvimento de um processo de separação.	50
Figura 10 – Questões comuns perguntadas ao engenheiro químico no desenvolvimento de um processo de separação.	51
Figura 11 – Diagrama ternário do sistema água-etanol-álcool isoamílico/isobutanol a 1 atm em base molar construído no simulador ASPEN® utilizando o modelo UNIFAC para o coeficiente de atividade e a fase vapor considerada ideal.	53
Figura 12 – ELV de mistura equimolar de (a) tolueno e benzeno, e (b) água e etanol	56
Figura 13 – Entalpia (a) e volume (b) de mistura da solução água-etanol.	57
Figura 14 – Variação comum da fugacidade de referência numa solução miscível A-B.	58
Figura 15 – Conceito do método de contribuição de grupos aplicado à mistura etanol e n-hexano.	60
Figura 16 – Coeficiente de atividade iônico médio experimental em função da molalidade do sal.	64
Figura 17 – Esquema da solvatação da salmoura em visão molecular.	74

Figura 18 – Esquema de um estágio arbitrário.	89
Figura 19 – Esquema do processo de produção de etanol anidro proposto utilizando coluna de destilação extrativa.	92
Figura 20 – Diagrama do equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário água-etanol.	97
Figura 21 – Logaritmo neperiano (LN) do coeficiente de atividade em função da fração molar de etanol na fase líquida.	97
Figura 22 – Fração molar do etanol na fase vapor calculado pelo modelo UNIFAC em função da fração molar do etanol na fase vapor experimental.	98
Figura 23 – Temperatura (K) calculada pelo modelo UNIFAC em função da temperatura (K) experimental.	98
Figura 24 – Desvio da fração molar de etanol na fase vapor em função da fração molar de etanol na fase líquida.	99
Figura 25 – Desvio da temperatura (K) em função da fração molar de etanol na fase líquida.	99
Figura 26 – Desvio absoluto na temperatura (K) em função das frações molares de etanol e glicerol na fase líquida.	100
Figura 27 – Temperatura calculada (K) em função da temperatura experimental (K).	102
Figura 28 – Fração molar de etanol na fase vapor calculada em função da fração molar de etanol na fase vapor experimental.	102
Figura 29 – Desvio da temperatura em função da fração molar de etanol na fase líquida. ..	103
Figura 30 – Desvio da temperatura em função da fração molar de sal.	103
Figura 31 – Desvio da fração molar de etanol na fase vapor em função da fração molar de etanol na fase líquida.	104
Figura 32 – Desvio da fração molar de etanol na fase vapor em função da fração molar de sal.	104
Figura 33 – Temperatura calculada (K) em função da temperatura experimental (K).	106
Figura 34 – Fração molar de etanol na fase vapor calculada em função da fração molar de etanol na fase vapor experimental.	106
Figura 35 – Desvio da temperatura em função da fração molar de etanol na fase líquida. ..	107
Figura 36 – Desvio da temperatura em função da fração molar de sal.	107
Figura 37 – Desvio da fração molar de etanol na fase vapor em função da fração molar de etanol na fase líquida.	108
Figura 38 – Desvio relativo da fração molar de etanol na fase vapor em função da fração molar de sal.	108

Figura 39 – Diagrama de solubilidade do sistema quaternário a 298 K e 1 atm.	132
Figura 40 – (a) Representação espacial de temperatura por composição de dados de ELLV para um sistema ternário. (b) Projeção da região de ELLV.	133
Figura 41 – Diagrama de fases temperatura por composição de um sistema binário (a) que exhibe comportamento eutético, (b) formando soluções sólidas.	134

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Comparação de processos de concentração e desidratação de etanol.	28
Quadro 2 – Sumário de tecnologias de desidratação por destilação extrativa.....	35
Quadro 3 – Comparação entre a destilação azeotrópica e extrativa.	38
Quadro 4 – Trabalhos relacionados à destilação extrativa com glicerol.	39
Quadro 5 – Trabalhos relacionados à destilação extrativa salina.	41
Quadro 6 – Trabalhos relacionados à destilação extrativa salina com solvente líquido.	43
Quadro 7 - Modelos de coeficiente de atividade para sistemas não eletrolíticos.	59
Quadro 8 – Modelos de coeficiente de atividade para soluções eletrolíticas de solventes mistos.....	68
Quadro 9 – Características das simulações realizadas no Excel® e no ASPEN® para o teste preliminar da modelagem da coluna de destilação.....	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Consumo regional de energia (kWh/capita & TWh) e crescimento populacional (%) entre 1990-2008.	21
Tabela 2 – Composição média do vinho delevedurado.	25
Tabela 3 – Especificações do etanol anidro combustível (EAC) e do etanol hidratado combustível (EHC) de acordo com a resolução da ANP nº7, de 9.2.2011, da ASTM D 4806-07 e da JASO M361.	27
Tabela 4 – Fração molar de sal solúvel em vários sistemas líquidos à temperatura de saturação.	52
Tabela 5 – Azeótropos em base molar a 1 atm para sistemas binários formados a partir das substâncias consideradas na mistura multicomponente. Previsão realizada no simulador ASPEN® utilizando o modelo UNIFAC para o coeficiente de atividade e a fase vapor considerada ideal.	52
Tabela 6 – Parâmetro $v_k^{(i)}$ utilizado no modelo UNIFAC.	62
Tabela 7 - Parâmetros R_k , Q_k utilizado no modelo UNIFAC.	62
Tabela 8 – Parâmetro a_{nm} (K) utilizado no modelo UNIFAC.	62
Tabela 9 – Informações dos solventes.	73
Tabela 10 - Parâmetros R_k , Q_k utilizados no modelo apresentado por Kikic, Fermeglia e Rasmussen.	73
Tabela 11 – Parâmetro a_{nm} (K) utilizado no modelo apresentado por Kikic, Fermeglia e Rasmussen.	74
Tabela 12 – Parâmetros R_k , Q_k e Nh_k utilizados no modelo apresentado por Achard, Dussap e Gros.	76
Tabela 13 – Parâmetro $a_{ij,k}$ (K) utilizado no modelo apresentado por Achard, Dussap e Gros.	77
Tabela 14 – Parâmetro u_{ij} (K) utilizado no modelo apresentado por Achard, Dussap e Gros.	77

Tabela 15 – Parâmetro u_{ji} (K) utilizado no modelo apresentado por Achard, Dussap e Gros.....	77
Tabela 16 – Parâmetros $b_{k,ion}$ e $c_{k,ion}$ utilizado no modelo apresentado por Yan.....	79
Tabela 17 – Parâmetros $b_{c,a}$ e $c_{c,a}$ utilizado no modelo apresentado por Yan.....	79
Tabela 18 - Parâmetros R_k e Q_k utilizados no modelo apresentado por Aznar e Telles.	81
Tabela 19 – Parâmetros de interação utilizados no modelo apresentado por Aznar e Telles.....	81
Tabela 20 – Resumo dos resultados obtidos pelos autores na aplicação de seus modelos.	83
Tabela 21 – Parâmetros da correlação para o cálculo da pressão de vapor.	86
Tabela 22 – Entalpias padrão de formação do gás ideal (a 25°C) dos solventes.....	87
Tabela 23 – Características das flegmas líquida e vapor.	93
Tabela 24 – Desvios médios absolutos para cálculo da temperatura de bolha de 61 pontos experimentais para o sistema ternário água-etanol-cloreto de cálcio...	101
Tabela 25 – Desvios médios absolutos para cálculo da temperatura de bolha de 125 pontos experimentais para o sistema ternário água-etanol-acetato de potássio.....	105
Tabela 26 – Dados de entrada da coluna de destilação multicomponente.....	110
Tabela 27 – Desvios relativos médios relevantes dos resultados obtidos no ASPEN® comparados à simulação realizada no Excel® da coluna de destilação de sete estágios com alimentação multicomponente.	111
Tabela 28 - Desvios relativos médios das frações mássicas dos resultados obtidos no ASPEN® comparados à simulação realizada no Excel® da coluna de destilação de sete estágios com alimentação multicomponente.....	112
Tabela 29 – Resultados da simulação da coluna extrativa proposta com fornecimento de energia por injeção de vapor saturado (15502 kg/h, 2,5 bar e 128°C) para três vazões de glicerol.	114

LISTA DE ABREVIATURAS

°GL	Teor alcoólico em volume
°INPM	Teor alcoólico em massa
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
DH	Debye-Hückel
DIPPR	Design Institute for Physical Property Data
EAC	etanol anidro combustível
EHC	etanol hidratado combustível
ELL	equilíbrio líquido-líquido
ELLV	equilíbrio líquido-líquido-vapor
ELV	equilíbrio líquido-vapor
ESL	equilíbrio sólido-líquido
GRG	gradiente reduzido generalizado
JASO	Japanese Automotive Standards Organization
KDB	Korean Data Bank
LR	long range
MEG	monoetilenoglicol
MESH	equações de balanço de <u>M</u> assa, relações de <u>E</u> quilíbrio, <u>S</u> omatórios de frações molares e balanços entálpicos - <u>H</u> - de energia
MR	medium range
NCOMP	número total de componentes
NIST	National Institute of Standards and Technology
NRTL	Non-Random Two Liquids
NSTG	número total de estágios
SR	short range
UNIFAC	UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients
UNIQUAC	UNIversal QUAsi-Chemical

LISTA DE SÍMBOLOS

Principais Símbolos

q	área de superfície de van der Waals para a molécula
Q	área de superfície para o grupo funcional, calor fornecido
a	atividade
C_p	capacidade térmica
e	carga do elétron
γ	coeficiente de atividade
ϕ	coeficiente de fugacidade do componente puro, fração de volume molecular
$\hat{\phi}$	coeficiente de fugacidade na mistura
K	constante de equilíbrio
ε	permissividade, constante dielétrica, coordenada de reação
R	constante dos gases, volume para o grupo funcional
d	densidade
ρ	densidade
η	eficiência de Murphree
ψ	energia de interação, potencial de superfície
U	energia interna, vazão molar de líquido que sai
G	energia livre de Gibbs
\bar{G}	energia livre de Gibbs parcial
h	entalpia
H	entalpia, constante de Henry, equação de balanço de energia
\bar{H}	entalpia parcial
S	entropia, fração de vapor que sai
E	equação de equilíbrio
I	força iônica
θ	fração de área de superfície molecular
s	fração de líquido que sai

x	fração molar na fase líquida
X	fração molar de grupo funcional
y	fração molar na fase vapor
ν	soma dos coeficientes estequiométricos, fração volumétrica
f	fugacidade do componente puro, vazão molar da alimentação para um componente
\hat{f}	fugacidade na mistura
∞	infinito
M	massa molecular, equação de balanço de massa
m	molalidade
N_A	número de Avogadro
z	número de coordenação
ν	número de grupos k na molécula i
Nh	número de hidratação
n	número de mols
z	parâmetro UNIFAC, carga do íon, fração molar da fase sólida
l	parâmetro UNIFAC, vazão molar de líquido para um componente
Γ	parte do termo residual do coeficiente de atividade calculado pelo modelo UNIFAC
μ	potencial químico
P	pressão
rr	razão de refluxo
T	temperatura
ν	vazão molar de líquido para um componente
W	trabalho, vazão molar de vapor que sai
Δ	variação
F	vazão total molar da alimentação
L	vazão total molar de líquido
α	volatilidade relativa
r	volume de van der Waals para a molécula
\bar{V}	volume parcial molar
V	volume, vazão total molar de vapor

Sobrescritos

-	ânion
+	cátion
<i>C</i>	combinatorial
<i>i</i>	componente <i>i</i>
<i>j</i>	componente <i>j</i>
<i>D – H</i>	Debye-Hückel
<i>EX</i>	excesso
<i>L</i>	fase líquida
<i>S</i>	fase sólida
<i>V</i>	fase vapor
<i>SL</i>	fusão
<i>gi</i>	gás ideal
<i>H</i>	hidratado
<i>ID</i>	ideal
<i>LR</i>	<i>long range</i>
<i>MR</i>	<i>medium range</i>
<i>o</i>	no estado padrão
<i>R</i>	residual
<i>sat</i>	saturação
<i>SR</i>	<i>short range</i>
<i>n</i>	solvente <i>n</i>
<i>LV</i>	vaporização
*	na diluição infinita, do prato ideal

Subscritos

<i>w</i>	água
-	ânion
+	cátion

<i>i</i>	componente <i>i</i>
<i>j</i>	componente <i>j</i> , estágio <i>j</i>
<i>f</i>	formação
<i>k</i>	grupo funcional <i>k</i>
<i>m</i>	grupo funcional <i>m</i>
<i>n</i>	grupo funcional <i>n</i> , solvente <i>n</i>
<i>ion</i>	íon
\pm	médio
<i>ref</i>	referência
<i>r</i>	relativo
<i>o</i>	solvente

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO.....	21
1.1	Cenário Atual – o combustível renovável de interesse e seu contexto.....	23
1.2	Apresentação do Problema	25
1.2.1	Processos de Concentração e Desidratação de Etanol.....	28
1.2.2	Processo Industrial de Concentração e Desidratação de Etanol.....	29
	Concentração de Etanol - descrição baseada na realizada por Marafante (1993)	29
	Destilação Azeotrópica - descrição baseada na realizada por Marafante (1993)	31
1.2.3	Processos de Desidratação Alternativos	33
1.2.4	Destilação Extrativa.....	34
1.3	Objetivos do Estudo	36
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	37
2.1	Destilação Extrativa.....	37
2.1.1	Destilação Extrativa com Glicerol.....	38
2.1.2	Destilação Extrativa Salina.....	40
2.1.3	Destilação Extrativa com Sal Dissolvido em Solvente Líquido.....	43
2.2	Equilíbrio Líquido-Vapor na Destilação Extrativa.....	43
2.2.1	Efeito do Glicerol	46
2.2.2	Efeito Salino	47
2.3	Desafios do Trabalho.....	47
3	MODELAGEM DO PROCESSO E FERRAMENTAS DA SIMULAÇÃO.....	49
3.1	Modelagem do Equilíbrio Líquido-Vapor	49
3.1.1	Hipóteses e Considerações	51
3.1.2	Abordagem do Equacionamento do Equilíbrio Líquido-Vapor	53
	Abordagem “fi-fi”	53
	Abordagem “gama-fi”	54
3.1.3	Coefficiente de Atividade	55
	Convenção e Estado de Referência	57
3.1.4	Modelos para Coeficiente de Atividade	59
	Modelo de Contribuição de Grupos UNIFAC (FREDENSLUND; GMEHLING; RASMUSSEN, 1977).....	60

3.1.5	Coefficiente de Atividade de Sistemas Salinos	63
	Modelo de Debye-Hückel	65
3.1.6	Modelos para Coeficiente de Atividade de Sistemas Salinos	66
3.1.7	Modelos Termodinâmicos Moleculares Preditivos para Coeficiente de Atividade de Sistemas Salinos	71
	Modelo apresentado por Kikic, Fermeglia e Rasmussen	71
	Modelo apresentado por Achard, Dussap e Gros	74
	Modelo apresentado por Yan et al.	77
	Modelo utilizado por Aznar e Telles	79
	Resultados Comparativos dos Modelos Encontrados na Literatura	81
3.2	Modelagem da Coluna de Destilação Extrativa	83
3.2.1	Hipóteses e Considerações	84
	Eficiência de Murphree	85
	Cálculo da Pressão de Vapor	86
	Cálculo das Entalpias Molares	86
3.2.2	Equações MESH	88
3.3	Ferramentas da Simulação	91
3.4	Processo de Desidratação Proposto	91
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	95
4.1	Avaliação da Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor	95
4.1.1	Sistema Água-Etanol	96
4.1.2	Sistema Água-Etanol-Glicerol	100
4.1.3	Sistema Água-Etanol-Sal	101
	Cloreto de Cálcio	101
	Acetato de Potássio	105
4.2	Resultados da Modelagem da Coluna de Destilação	109
4.3	Simulação do Processo de Desidratação Proposto	113
4.3.1	Destilação Extrativa com Glicerol	113
4.3.2	Destilação Extrativa Salina	115
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	116
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118
	APÊNDICE	130
	APÊNDICE A	130
	Critério de Equilíbrio	130

Equilíbrio de Fases	131
Equilíbrio Líquido-Líquido	132
Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor	132
Equilíbrio Sólido-Líquido	133
Equilíbrio Químico	135
APÊNDICE B.....	136
ANEXO.....	159
ANEXO A.....	159
ANEXO B.....	160
Equação de estado e modelos para coeficiente de atividade utilizados do banco do simulador ASPEN®	160
Parâmetros fornecidos pelo ASPEN®.....	167

1 INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO

Em 2011 chegou-se à marca de sete bilhões de habitantes no planeta (ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS – ONU). De acordo com a Tabela 1, o aumento da população humana é um fato, como também é o aumento do consumo *per capita* e total de energia e, conseqüentemente, de matéria (inclusive água).

Tabela 1 - Consumo regional de energia (kWh/capita & TWh) e crescimento populacional (%) entre 1990-2008.

	kWh/capita			População (milhões)			Consumo de energia (1000 TWh)		
	1990	2008	Crescimento	1990	2008	Crescimento	1990	2008	Crescimento
EUA	89,021	87,216	- 2 %	250	305	22 %	22.3	26.6	20 %
EU-27	40,24	40,821	1 %	473	499	5 %	19.0	20.4	7 %
Oriente Médio	19,422	34,774	79 %	132	199	51 %	2.6	6.9	170 %
China	8,839	18,608	111 %	1,141	1,333	17 %	10.1	24.8	146 %
América Latina	11,281	14,421	28 %	355	462	30 %	4.0	6.7	66 %
África	7,094	7,792	10 %	634	984	55 %	4.5	7.7	70 %
Índia	4,419	6,28	42 %	850	1,14	34 %	3.8	7.2	91 %
Outros*	25,217	23,871	nd	1,43	1,766	23 %	36.1	42.2	17 %
Mundo	19,422	21,283	10 %	5,265	6,688	27 %	102.3	142.3	39 %

Fonte: IEA/OECD, Population OECD/World Bank
Consumo de energia = kWh/capita* Média capita (população) = 1000 TWh
Outros: Matematicamente calculado, inclui, por exemplo, países na Ásia e na Austrália. O consumo de energia varia entre os "outros países": por exemplo, na Austrália, Japão ou Canadá, a energia consumida per capita é maior que em Bangladesh ou Burma.

Fonte: INTERNATIONAL ENERGY AGENCY – IEA (2010).

Sabe-se que, dentre todas as etapas da indústria, uma das que mais geram gastos é a separação e purificação do produto final e de coprodutos (etapa de *downstream*). A destilação, por exemplo, é de longe a técnica de separação mais comum na indústria química de processo, responsável por 90% a 95% das separações. As 40.000 colunas de destilação aproximadamente em uso são responsáveis por aproximadamente 40% da energia utilizada pela indústria química de processo dos Estados Unidos, conforme Humphrey e Siebert¹ (*apud* WANKAT, 2007). Minimizar o consumo de recursos hídricos ou energéticos diminuindo custos com equipamentos nos processos de separação e purificação do produto e de subprodutos é um desafio e uma oportunidade de trabalho para um engenheiro químico.

¹ HUMPHREY, J. L.; SIEBERT, A. F. Separation technologies: an opportunity for energy savings. **Chemical Engineering Progress**, v.88, n. 3, p. 32 – 41, 1992.

Paralelo a isso, uma grande parcela da energia e dos materiais consumidos por todo o mundo vem das refinarias de combustível fóssil. Por causa do aumento do preço dos recursos fósseis, de sua disponibilidade incerta e de suas questões ambientais, estão sendo promovidas soluções alternativas capazes de reduzir o consumo de combustíveis fósseis. O consumo de biocombustíveis cresceu de 157,5 bilhões de litros por dia em 2007 para 289,3 bilhões de litros por dia em 2011 de acordo com a *United States Energy Information Administration – EIA*.

Portanto, o que motiva este trabalho é a necessidade de avanço tecnológico na etapa de *downstream* de um processo de produção de um combustível renovável. Dessa forma, uma pequena explanação do material contido neste documento é exposta a seguir.

O **capítulo 1** introduz a motivação e o problema a ser tratado por este trabalho de mestrado. Mostra-se o processo industrial de concentração e desidratação de etanol e a visão geral dos processos alternativos de concentração e desidratação de etanol, em particular da destilação extrativa. Ao fim, define a tecnologia escolhida para avaliação do problema e aponta objetivos do estudo.

O **capítulo 2** se inicia procurando retratar a literatura no que concerne a destilação extrativa. Esse capítulo é dividido em duas partes principais, as quais apresentam trabalhos de destilação extrativa com glicerol ou salina e trabalhos de equilíbrio líquido-vapor dando ênfase a sistemas salinos. Conclui-se com um resumo crítico da literatura.

No **capítulo 3** são fornecidas a modelagem do equilíbrio líquido vapor e a da coluna de destilação extrativa, colocando em evidência as hipóteses, considerações, modelos termodinâmicos, correlações e métodos matemáticos utilizados. As ferramentas de simulação são apresentadas e, ao fim do capítulo, o processo de desidratação proposto é exposto.

No **capítulo 4** os resultados são discutidos. É aferida, inicialmente, a predição do equilíbrio líquido-vapor de vários sistemas partindo da composição hidroalcoólica e, depois, a modelagem da coluna de destilação. A simulação do processo proposto é apresentada e analisada dentro das restrições das ferramentas computacionais.

No **capítulo 5** conclusões gerais e sugestões para trabalhos futuros são delineadas.

O **apêndice** disponibiliza a modelagem de equilíbrios de fases não levados em consideração nesta dissertação e códigos das funções criadas em *Visual Basic*.

O **anexo** mostra o fluxograma do processamento de cana e os modelos e parâmetros do simulador ASPEN®.

1.1 Cenário Atual – o combustível renovável de interesse e seu contexto

A definição de biorrefinaria apareceu pela primeira vez na legislação americana, na *Farm Bill*, de 2002, com o significado de instalações, equipamentos e processos que convertem a biomassa em biocombustíveis e produtos químicos e podem ainda gerar eletricidade. Dentre as várias definições de biorrefinaria, a mais exaustiva foi realizada pelo IEA *Bionergy Task 42 “biorefineries”*: “biorrefinaria é o processamento sustentável de biomassa em um espectro de produtos e energias comercializáveis” (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA)², 2007, *apud* CHERUBINI, 2010).

Em síntese, biorrefinaria é um termo relativamente novo que se refere ao uso de matérias-primas renováveis e de seus resíduos, de maneira integral e diversificada para a produção, por rota química ou biotecnológica de uma variedade de substâncias e energia, com a mínima geração de resíduos e emissões de gases poluidores (BASTOS, 2007).

A biorrefinaria tem como um dos principais produtos os biocombustíveis. Dentre eles os mais comuns são o bioetanol, o biodiesel e o biogás derivado do amido, mas também podem ser produzidos óleos vegetais, biometanol e bioéteres. Atualmente, dois tipos de biocombustíveis são produzidos em larga escala: bioetanol e biodiesel. O biodiesel é predominantemente produzido a partir de óleo de canola na Europa, de palma na Ásia e de soja no Brasil. A maior parte do bioetanol é produzida a partir de milho nos Estados Unidos e de cana-de-açúcar no Brasil, enquanto menores quantidades são obtidas na Europa tendo como matéria-prima o trigo e a beterraba. (GOLDEMBERG, 2008).

Em 2011, a produção mundial total de bioetanol chegou a 87,1 bilhões de litros. Os Estados Unidos são o maior produtor de bioetanol, com uma produção de 52,3 bilhões de litros por ano em 2011 (UNITED STATES ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION – EIA), e o Brasil é o segundo maior produtor mundial, gerando 27,4 bilhões de litros por ano (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR – ÚNICA).

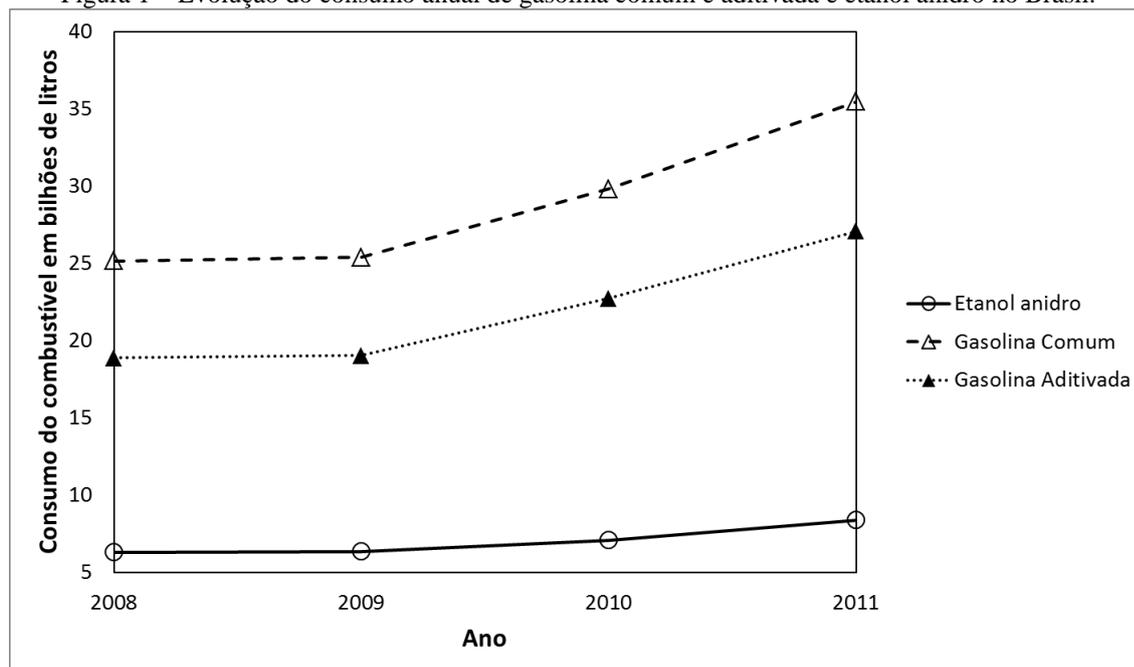
O etanol anidro é utilizado como solvente em diversos segmentos industriais, principalmente em tintas e vernizes; é matéria-prima para diversos produtos químicos como

² INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). IEA bioenergy task 42 on biorrefineries: co-production of fuels, chemicals, power and materials from biomass. In: Minutes of the third task meeting, 2007, Copenhagen. **Anais**. Copenhagen: 25-26 March 2007.

acetato de etila, ésteres glicóis, acetaldeído, éter dietílico, entre outros; é um desinfetante natural; e é utilizado como substrato na produção de vinagre ou ácido acético. Contudo, é em sua aplicação como combustível que este trabalho se respalda.

O etanol é considerado o combustível mais promissor do futuro desde que seja obtido de fontes renováveis, a biomassa, e que seja ambientalmente amigável. A introdução de etanol não somente economiza gasolina, substituindo-a, como também notadamente aumenta a extensão de combustão do combustível, desse modo reduzindo o nível de monóxido de carbono no escapamento. O etanol realça a eficiência do motor e é um excelente agente de limpeza da máquina (FROLKOVA et al., 2010). No Brasil, de 20 a 25% do custo da gasolina são dados pela adição de etanol anidro, e o consumo deste está intimamente ligado ao da gasolina (Figura 1).

Figura 1 – Evolução do consumo anual de gasolina comum e aditivada e etanol anidro no Brasil.



Fonte: UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR – ÚNICA (2012).

O combustível renovável de interesse do estudo é, portanto, o etanol anidro. No contexto brasileiro tem-se como matéria-prima para o etanol anidro a cana-de-açúcar. O anexo A mostra um exemplo de processamento industrial de cana-de-açúcar. Este mestrado concentra seus esforços na etapa final do processamento: a concentração e desidratação de etanol do vinho delevedurado, sendo este o produto da fermentação do caldo extraído da cana-de-açúcar pelas leveduras.

1.2 Apresentação do Problema

O vinho delevedurado é o que constitui a alimentação das colunas de destilação para a produção de etanol anidro. Na Tabela 2 é apresentada a composição média do vinho delevedurado fornecida pela Usina da Pedra, de acordo com a safra 2005/2006 e por Batista (2008) com base em vários autores.

Tabela 2 – Composição média do vinho delevedurado.

Composto	Usina da Pedra (<i>apud</i> DIAS, 2008)	Vários autores (<i>apud</i> BATISTA 2008)
Unidade	mg/L	(m/m)
Acetaldeído	8,7	$(1,0 - 8,3).10^{-5}$
Acetona	10,9	-
Acetato de etila	-	$(5,5 - 11,9).10^{-6}$
Acetaldeído	< 0,5	-
iso-Propanol	-	$1,020.10^{-6}$
n-Propanol	103,1	$(2,1 - 6,8).10^{-5}$
iso-Butanol	330,3	$(1,3 - 4,9).10^{-5}$
n-Butanol	< 2,5	-
Etanol	0,0726 (m/m)	0,05 – 0,08
Metanol	-	$0,0 - 3,0.10^{-8}$
Sólidos solúveis totais	2000	-
Álcoois superiores	1938,3	-
Álcool isoamílico	1504,9	$(2,7 - 18,8).10^{-5}$
Teor de água	0,9122 (m/m)	0,92 - 0,95
Glicerol	0,0039 (m/m)	-
Ácido acético	< 3.10^{-4} (m/m)	$(3,3 - 99,3).10^{-4}$
Açúcares redutores totais (ART)	0,07 %	-

Fonte: Usina da Pedra (*apud* DIAS, 2008) e obtido por vários autores: OLIVEIRA³ (2001), BOSCOLO et al.⁴ (2000) e CARDOSO et al.⁵ (2003), *apud* BATISTA (2008).

³ OLIVEIRA, E. S. **Características fermentativas, formação de compostos voláteis e qualidade da aguardente de cana obtida por linhagens de leveduras isoladas de destilarias artesanais.** Tese (Doutorado em Tecnologia em Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2001.

⁴ BOSCOLO, M.; et al. Identification and dosage by hrgc of minor alcohols and esters in brazilian sugarcane spirit. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 1, p. 86, 2000.

⁵ CARDOSO, D. R.; et al. Influência do material do destilador na composição química das aguardentes de cana – Parte II. **Química Nova**, v. 26, n. 2, p. 165, 2003.

O bioetanol é obtido a baixas concentrações, geralmente diluído em água e coprodutos. Esses coprodutos são componentes minoritários, a maioria álcoois com volatilidade menor do que a do etanol como podem ser observados na Tabela 2. O valor do teor desses componentes de menor escala no produto final é de grande importância para a determinação da qualidade do produto (BATISTA, 2008) e são eles que caracterizam as correntes do processo de destilação como a corrente de óleo fúsel que é retirada para a eliminação de álcool isoamílico.

As destilarias devem seguir as normas dos países para os quais querem vender seu produto. A Tabela 3 apresenta as especificações segundo a ANP (Associação Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustíveis), ASTM (*American Society for Testing and Materials*) e segundo JASO (*Japanese Automotive Standards Organization*) para o álcool hidratado (etanol hidratado combustível - EHC) e anidro (etanol anidro combustível - EAC).

Assim tem-se de destacar dois pontos: a baixa concentração de etanol e a natureza multicomponente do vinho. Deseja-se concentrar o vinho delevaturado até a especificação de EHC e depois até EAC. O passo crucial é transpor a “barreira” da azeotropia, situação em que as composições das fases líquida e vapor do sistema água-etanol se tornam iguais (95,63% em massa ou 89,43% molar em etanol a 78,2 °C e pressão atmosférica), não sendo possível a separação dos componentes por destilação convencional. Então, o problema a ser estudado é como atingir a especificação do EAC partindo dessa mistura (vinho delevaturado) com tais características.

Este mestrado tenta contribuir com a simulação do processo na concentração e desidratação do vinho até chegar a essas especificações. Nos itens 1.2.1 e 1.2.2 um panorama dos processos de concentração e desidratação de etanol é apresentado, bem como o processo utilizado atualmente e seus problemas.

Tabela 3 – Especificações do etanol anidro combustível (EAC) e do etanol hidratado combustível (EHC) de acordo com a resolução da ANP nº7, de 9.2.2011, da ASTM D 4806-07 e da JASO M361.

ESPECIFICAÇÃO		LIMITE			
		Brasil - ANP		EUA - ASTM	Japão - JASO
CARACTERÍSTICA	UNIDADE	EHC	EAC	EHC	EAC
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas		Sem suspensão. Límpido e incolor.	
Cor	-				
Acidez total, máx. (em miligramas de ácido acético)	mg/L	30	30	0,0070 (% massa)	
Condutividade elétrica máx.	µS/m	350	350	-	500
Potencial hidrogeniônico	-	6,0 a 8,0	-	6,5 - 9,0	6,0 - 8,0
Massa específica a 20°C	kg/m ³	811	791,5	-	-
Teor alcoólico	% volume	96	99,6	-	99,5
	% massa	93,8	99,3	-	-
Teor de etanol mín.	% volume	94,5	98	92,1	-
Teor de água máx.	% volume	4,9	0,4	1	0,7 (% massa)
Teor de metanol máx.	% volume	1	1	0,5	4 g/L
Resíduo por evaporação máx.	mg/100mL	5	5	-	5
Goma lavada	mg/100mL	5	5	5	-
Teor de hidrocarboneto máx.	% volume	3	3	-	-
Teor de cloreto máx.	mg/kg	1	1	40	-
Teor de sulfato máx.	mg/kg	4	4	-	-
Teor de ferro máx.	mg/kg	5	5	-	-
Teor de sódio máx.	mg/kg	2	2	-	-
Teor de cobre máx.	mg/kg	-	0,07	0,1	0,1
Teor de enxofre máx.	mg/kg	-	-	30	10
Sulfato de prata máx.	mg/kg	-	-	4	-
Conteúdo de agente de modificação	% volume	-	-	1,96 - 5,0	-

Fonte: ASSOCIAÇÃO NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E COMBUSTÍVEIS – ANP (2011) e *apud* SHIOYA (2008).

1.2.1 Processos de Concentração e Desidratação de Etanol

Encontra-se na literatura uma série de trabalhos que reúnem vários processos possíveis de concentração e desidratação do etanol. Apresentam-se no Quadro 1 processos de recuperação e desidratação de etanol.

Quadro 1 – Comparação de processos de concentração e desidratação de etanol.

Processo	Princípio	Vantagem	Desvantagem
Desidratação química	Reação com CaO. Formação de componente insolúvel em etanol, seguido de destilação ou decantação.	Cal é barata. Alta qualidade do etanol anidro. Possibilidade de recuperação do aditivo.	Processo batelada (recuperação: 97-98%). Alto requerimento de energia.
Destilação a vácuo	Variação de pressão. Duas colunas (a segunda com pressão menor que 11,5 kPa).	Utilização das colunas de destilação já instaladas. Redução do número de trocadores de calor.	Grande número de bandejas. Alta razão de refluxo. Grande diâmetro da coluna. Grande quantidade de vapor.
Destilação azeotrópica	Alteração da volatilidade relativa. Desidratação por ciclohexano, n-heptano.	Possibilidade de recuperação do aditivo. Uso da infraestrutura já existente.	Aditivos de origem fóssil e tóxica. Alto consumo de energia.
Destilação extrativa	Alteração da volatilidade relativa. Componente adicionado é menos volátil.	Menor consumo de energia comparada à destilação azeotrópica.	Depende do terceiro componente adicionado.
Separação por membranas (Hiper-filtração, pervaporação, permeação de vapor)	Seletividade por tamanho molecular.	Não apresenta contaminação por solvente. Necessita menos energia que os processos de destilação.	Presença de sólidos no vinho pode inviabilizar a etapa de concentração. Fluxo limitado. Necessidade de regeneração do leito. Alto custo das zeólitas.

Fonte: FROLKOVA; RAEVA (2010); HUANG et al. (2008, 2010); JUNQUEIRA (2010); KUMAR; SINGH; PRASAD (2010).

Obs.: no trabalho, o termo destilação azeotrópica é referente à destilação azeotrópica heterogênea, uma vez que a homogênea é de pequena importância e aplicação no sistema etanol-água.

Huang et al. (2008 e 2010) tratam do problema dentro do contexto de uma biorrefinaria. Kumar, Singh e Prasad (2010) apresentam uma visão geral da produção de

etanol anidro inclusive fazendo comparações dos processos de separação em termos energéticos, onde se destaca a destilação extrativa salina entre os processos de destilação que menos consomem energia. Frolkova e Raeva (2010) apresentam os métodos de desidratação de etanol resultantes de processos fermentativos.

A seleção do processo mais adequado para um determinado tratamento depende das características da alimentação e dos objetivos a serem atingidos (PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS). A escolha do método de desidratação de bioetanol depende inicialmente da capacidade da unidade de fermentação. Para pequenas escalas (até 25 L/h para a produção de álcool combustível), por exemplo, é apropriado o uso de destilação extrativa em batelada, pervaporação ou adsorção (FROLKOVA; RAEVA, 2010).

1.2.2 Processo Industrial de Concentração e Desidratação de Etanol

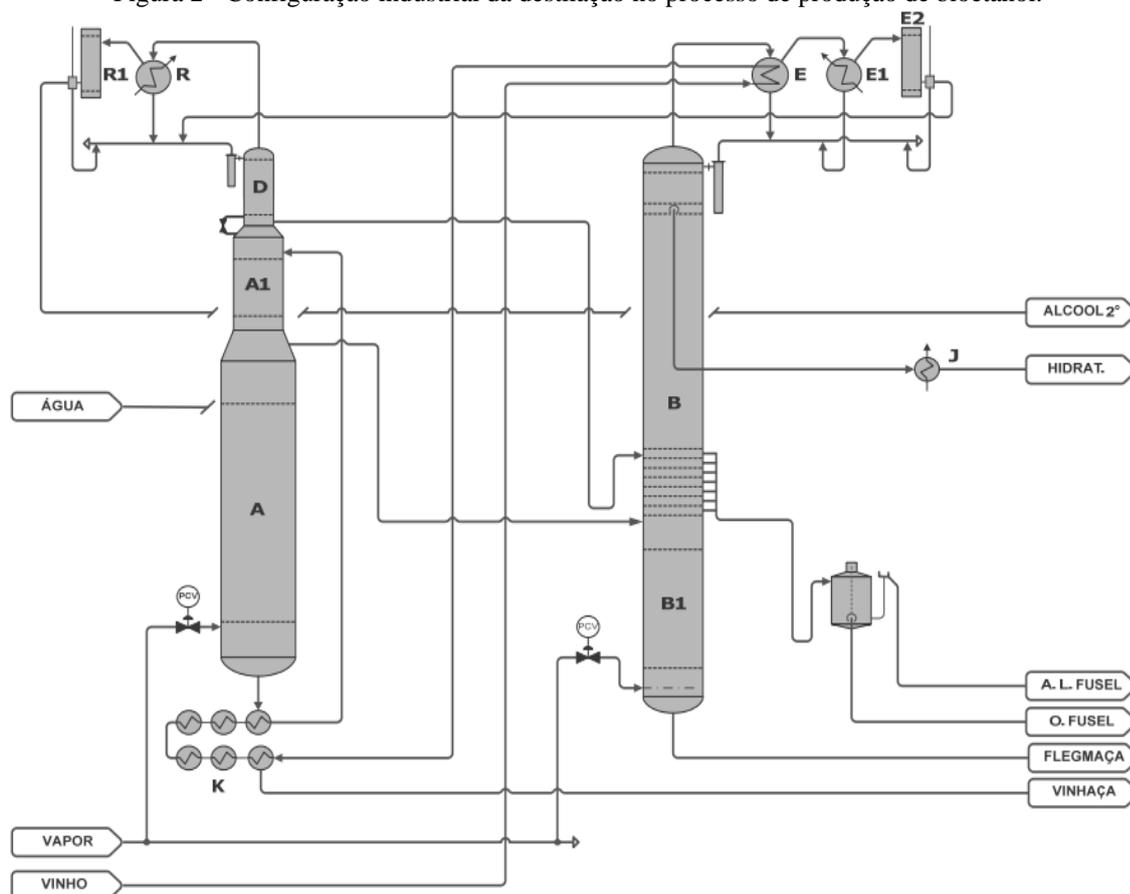
É considerada neste trabalho uma unidade de destilação e desidratação industrial como aquela composta por duas colunas de destilação seguidas de uma coluna de destilação azeotrópica com ciclohexano, apesar de se saber da utilização em destilarias de outros processos para a desidratação como a destilação extrativa com monoetilenoglicol, ou peneiras moleculares (que são citados posteriormente como processos “alternativos”).

Concentração de Etanol - descrição baseada na realizada por Marafante (1993)

Na instalação do complexo observam-se cinco colunas de destilação, denominadas “A”, “A1”, “D”, “B1” e “B” (Figura 2).

A coluna “A” é a de esgotamento do vinho e possui em torno de 20 bandejas. A alimentação é admitida pela coluna “A1” ou de epuração, contendo cerca de 4 bandejas. A coluna “D”, com cerca de 6 bandejas, é a concentradora de álcool de cabeça. Estas 3 colunas formam, geralmente, um único conjunto denominado coluna de destilação. O segundo conjunto é constituído pela coluna “B”, possuindo 45 bandejas, instalada sobre a “B1”, com 15 bandejas. Esse conjunto chama-se retificação e é de onde se retira o álcool hidratado.

Figura 2 - Configuração industrial da destilação no processo de produção de bioetanol.



Fonte: MEIRELLES (2006)

Considerando o aparelho na produção normal de álcool hidratado (ou retificado), o vinho é bombeado para alimentar a coluna “A1” em sua última bandeja, sendo previamente aquecido pelos vapores alcoólicos provenientes da coluna “B” no aquecedor “E” (70/75°C) e, no trocador “K” (90/95°C), em contracorrente com a vinhaça (produto de base da coluna A). Ao entrar na coluna “A1”, o vinho sofre uma epuração, ou seja, seus produtos mais voláteis (de cabeça) de característica ácida são vaporizados na coluna “D”, sobreposta a “A1”, e separada por uma bandeja cega. Na coluna “D”, há uma concentração dos componentes mais voláteis, formando o álcool de segunda, enquanto no fundo é obtida a flegma líquida, a qual também é alimentada ao conjunto de retificação. Seus vapores alcoólicos são condensados nos condensadores “R” e “R1”, utilizando a água como refrigerante, e retornados ao sistema. Cerca de 8 a 10% deste condensador é extraído do processo com o intuito de melhorar a qualidade do álcool.

Os vapores ricos em álcool (40/50 °GL), denominados flegma vapor, abandonam a coluna “A1” na última bandeja, dirigindo-se para o conjunto retificador, entrando pelo espaço

vazio entre as colunas “B” e “B1”. A flegma vai se esgotando em álcool à medida que desce através das bandejas de “B1”, abandonando a base desta, sob a denominação de flegmaça. A coluna “B1” é aquecida em sua base por uma quantidade de vapor necessária para evitar restos de álcool na flegmaça. A coluna “B” aquecida pelos vapores “A” recebe vapores alcoólicos de flegma que sobem através de suas bandejas, enriquecendo seus teores em álcool, enquanto o líquido descendente se desalcooliza. Os vapores mais ricos em álcool da coluna “B” são encaminhados para os condensadores “E”, “E1” e “E2”, sendo então condensados e retornados no topo de “B”. O álcool retificado (93,8° INPM) abandona a coluna “B” (bandejas 40 e 42) e é resfriado por água no refrigerador “J”, vertendo-se a seguir, e encaminha-se ao tanque medidor. As impurezas da flegma, chamadas de óleo fúsel, que se constituem basicamente por álcoois homólogos superiores como o álcool isoamílico, mantêm-se em pontos determinados na coluna “B” e são extraídas para não depreciar a qualidade final do álcool.

Vale ressaltar que esta configuração é utilizada há muitos anos e não foi originalmente projetada para este processo, mas adaptada para a produção de álcool combustível. Sendo assim, configurações otimizadas e mais adequadas a este processo são utilizadas em algumas destilarias (DIAS, 2008). As variáveis operacionais das colunas de destilação influenciam fortemente no consumo de vapor de processo. Como consequência da redução no consumo de vapor, menos energia precisaria ser fornecida à planta, aumentando, portanto, a quantidade de matéria-prima disponível para a cogeração de energia elétrica e para o processo de produção de álcool de segunda geração, que possibilitaria o aumento de produção sem aumentar a área plantada (JUNQUEIRA, 2010).

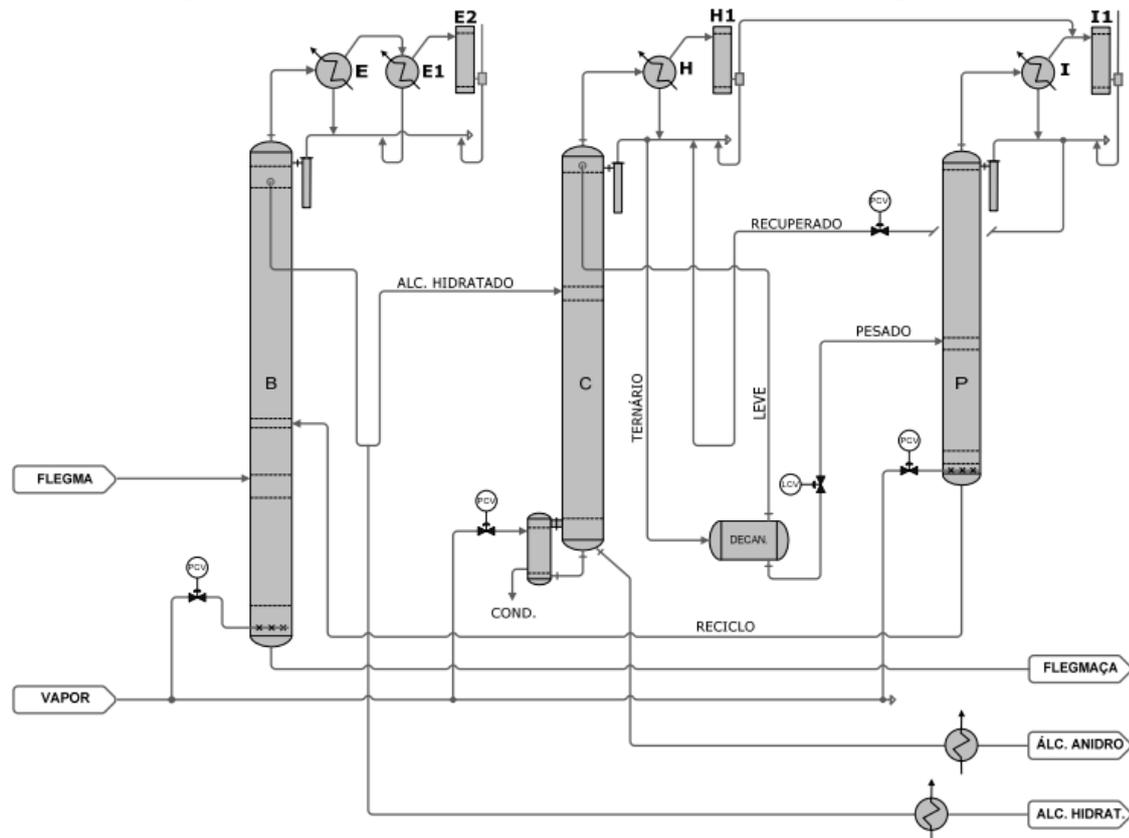
Destilação Azeotrópica - descrição baseada na realizada por Marafante (1993)

Na coluna de desidratação, o ciclohexano é adicionado no topo, e o bioetanol anidro é retirado no fundo, com aproximadamente 99,7° GL ou 0,4% de água em peso. A mistura ternária retirada do topo é condensada e decantada, enquanto a parte rica em água é enviada à coluna de recuperação de ciclohexano. Na fabricação do álcool anidro, utilizam-se além das cinco colunas usadas para a produção de álcool hidratado, mais duas: a coluna “C” de desidratação, composta por 42 bandejas e um decantador de ciclohexano, esta com cerca de 20 bandejas (Figura 3).

O fluxograma é o mesmo que se utiliza para o álcool hidratado até sua retirada da coluna “B”, de onde o mesmo é enviado, agora, não para a “resfriadeira”, mas para a coluna

“C”, na bandeja de número 28. Esta coluna possui ciclohexano, que encontrando o álcool hidratado, muda sua composição azeotrópica, formando três zonas distintas: o ternário álcool-água-ciclohexano, o binário álcool-ciclohexano e o álcool desidratado, respectivamente do topo à base da coluna.

Figura 3 – Configuração industrial de desidratação do etanol por destilação azeotrópica com ciclohexano.



Fonte: MEIRELLES (2006).

O álcool anidro é então retirado como produto de base da coluna e resfriado em “J”. O aquecimento da coluna “C” é feito de maneira indireta, evitando-se a diluição do produto final. O ternário álcool-água-ciclohexano é vaporizado do topo da coluna “C” para dois condensadores “H” e “H1”, operando em série com água de resfriamento, que condensa e retorna a mistura para “C”, a qual flui para o decantador de benzol acoplado no topo da coluna. No decantador, o ternário se separa em duas fases: a superior, rica em ciclohexano e pobre em álcool e água, que retorna ao processo; e a inferior, pobre em ciclohexano e rica em álcool e água, que é encaminhada à coluna “P”.

A coluna de “deciclohexanolagem” “P” tem como função recuperar o ciclohexano que vaporiza através de suas bandejas até dois condensadores, “I” e “I1”, retornando parte do

condensado à coluna “C” e parte a “P”. A porção contendo água e álcool, retirada na base da coluna “P”, é enviada para “B”.

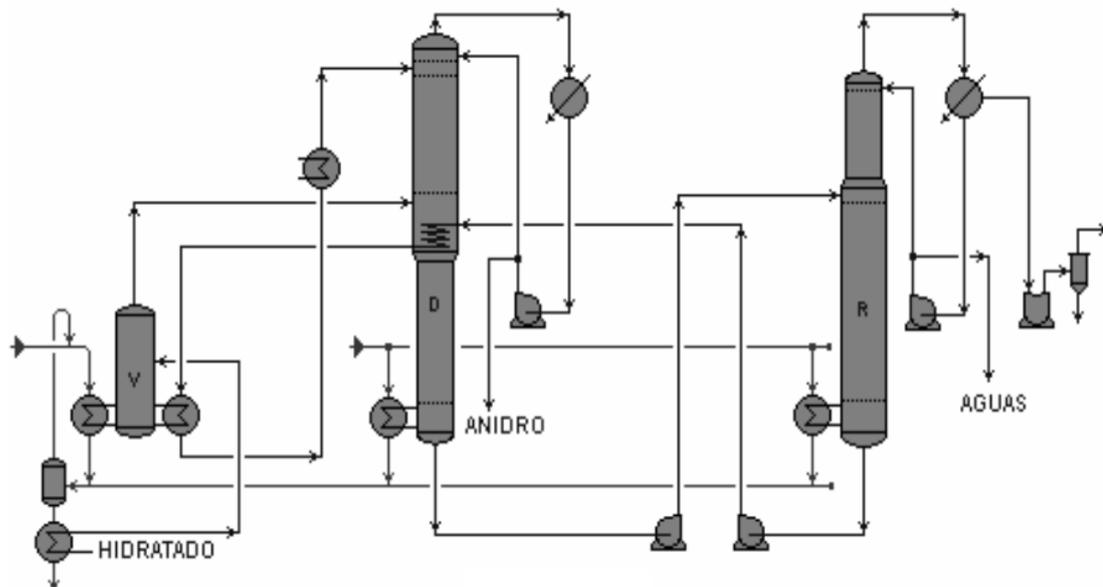
A destilação azeotrópica tem sido amplamente estudada em muitos trabalhos e livros e aplicada na indústria do álcool para desidratação do etanol (cerca de 60% das plantas no Brasil são baseadas na destilação azeotrópica). Entretanto, esse processo relata algumas desvantagens associadas com o alto grau de não idealidade, os múltiplos estados estacionários, limites da destilação, longas transições e equilíbrio líquido-líquido heterogêneo, limitando a faixa de operação do sistema a diferentes distúrbios da alimentação (GIL *et al.*, 2012). O alto consumo de vapor (1,5 a 1,6 kg de vapor/L de etanol) e a perda de desidratante como contaminante no etanol anidro (MEIRELLES, 2006) são consequências.

1.2.3 Processos de Desidratação Alternativos

Outros dois processos de aplicação industrial mais recente é a desidratação extrativa com monoetileno glicol (MEG) e peneiras moleculares.

A implantação da destilação extrativa com MEG (Figura 4) no Brasil teve início em 2001 com otimização do projeto (integrações energéticas e malhas de controle). A principal desvantagem é a requisição de vapor de alta pressão (3 a 4 bar, com consumo de 0,6 a 0,7 kg de vapor/L de etanol) (MEIRELLES, 2006).

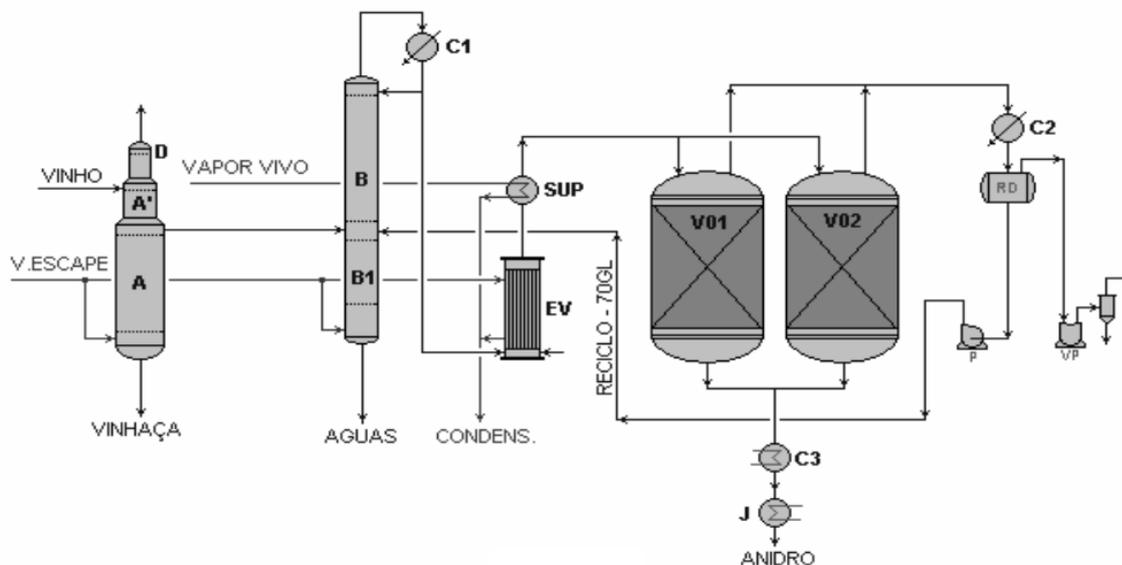
Figura 4 – Configuração de desidratação do etanol por destilação extrativa com MEG.



Fonte: MEIRELLES (2006).

O processo com peneira molecular (Figura 5) por não se basear nos mesmos princípios da destilação tem um consumo de vapor menor (0,55 a 0,60 kg/L de etanol). Contudo, o reciclo para a coluna “B” consome 0,20 a 0,25 kg/L de etanol. Sua principal desvantagem é a não fabricação de zeólitas no Brasil, sendo que elas correspondem a 1/3 do custo do equipamento (MEIRELLES, 2006).

Figura 5 – Configuração de desidratação do etanol por peneiras moleculares.



Fonte: MEIRELLES (2006).

Dessa forma, é interessante a análise de estratégia diferente para uma melhoria tecnológica do processo. A destilação extrativa dispõe de vários agentes de menor custo que o MEG, como o glicerol que pode ser cotado por até metade do preço do MEG (CHEMICAL INDUSTRY NEWS & CHEMICAL MARKET INTELLIGENCE – ICIS).

1.2.4 Destilação Extrativa

O Quadro 2 apresenta diferentes componentes que podem ser adicionados, chamados também de extratores ou agente de separação, na coluna de destilação extrativa.

Na seleção de um extrator para a destilação extrativa, inúmeros fatores são considerados incluindo disponibilidade, custo, corrosividade, pressão de vapor, estabilidade, calor de vaporização, reatividade, toxicidade, coeficientes de atividade na diluição infinita no solvente do componente a ser separado, e a facilidade de recuperação do agente. Uma triagem

inicial é baseada na medição ou predição dos coeficientes de atividade na diluição infinita (SEADER; HENLEY; ROPER, 2010).

Quadro 2 – Sumário de tecnologias de desidratação por destilação extrativa.

Tecnologia	Exemplos	Vantagem	Desvantagem
Com solvente líquido	Etileno glicol Éter dietílico Tolueno, Furfural Glicerina	Menor consumo de energia que a destilação azeotrópica pelo maior ponto de bolha do solvente adicionado.	Razão mássica de solvente/alimentação de 5-8 aumenta consumo de energia (p/ recuperar solvente)
Com sal dissolvido	KAc, CaCl ₂ , NaCl, KCl, KI...	Alta capacidade de produção e baixo consumo de energia devido à pequena razão de agente, não contamina o produto de topo pela não volatilidade do sal, componentes amigáveis.	Potenciais problemas de diluição, transporte e reciclo de sal. Potenciais problemas de aglomeração e erosão do equipamento.
Com sal dissolvido em solvente líquido	Etileno glicol com Ac ⁻ > Cl ⁻ > NO ₃ ⁻	Soma as vantagens de ambos os aditivos (operação fácil e alta habilidade de separação).	Menos possibilidade de sais adequados. Potencial corrosão do equipamento pelos sais. Possível contaminação do produto de topo pelo líquido extrator.
Com líquido iônico	([BMIM] ⁺ [BF ₄] ⁻), ([EMIM] ⁺ [BF ₄] ⁻), ([BMIM] ⁺ [Cl] ⁻).	Não contamina o produto de topo pela não volatilidade. Redução considerável no consumo de energia por causa especialmente da maior variedade de opções de regeneração viáveis.	Podem ser caros (halogênios). Pouca estabilidade para aplicações a longo prazo. Formação de quantidades pequenas de HF (corrosivo e tóxico).
Com polímeros hiperramificados	Polietileno glicol (10%) Poliácido acrílico (0,45%)	Excelente eficiência e seletividade de separação. Não contamina o produto de topo.	Depende do polímero empregado. Possibilidade de degradação.

Fonte: baseado em HUANG et al. (2008).

O uso de glicerol como solvente é de grande atratividade no contexto brasileiro uma vez que é renovável e coproduto da produção do biodiesel (DIAS, 2008). E a destilação extrativa salina tem como grande vantagem o efeito de *salting out* do etanol com pequenas quantidades de sal.

Ambas as alternativas utilizam-se de agentes de baixo custo e são de baixo impacto ambiental (se escolhidos sais como acetato de potássio e cloreto de cálcio, os mais utilizados). E a utilização do sal dissolvido no glicerol pode diminuir o custo energético no processo de recuperação.

1.3 Objetivos do Estudo

Adquirir uma composição completa e única do vinho é muito difícil por este ser resultado de todo processo (anexo A) desde o plantio da cana de açúcar. A composição do vinho utilizada no estudo deve ser baseada em composições já estudadas, limitando-se a um número de componentes ao mesmo tempo representativo e razoável para implementação na simulação.

O processo de concentração e destilação convencional como descrito está certamente destinado a melhorias ou a substituição. Uma tecnologia em desenvolvimento é a destilação extrativa salina e/ou com glicerol.

Desse modo, o objetivo do trabalho é realizar a análise energética do processo de destilação extrativa (sal e/ou o glicerol) aplicado na produção de etanol anidro. Como objetivos específicos seguem-se:

- 1) Estudo do equilíbrio líquido-vapor em especial para sistemas eletrolíticos;
- 2) Criação de planilhas de Excel[®] reprodutíveis acopladas a funções e rotinas em linguagem de programação *Visual Basic*;
- 3) Avaliação de modelos termodinâmicos para coeficientes de atividade;
- 4) Proposição de um processo de desidratação utilizando a tecnologia de destilação extrativa salina e/ou com glicerol;
- 5) Estudo de modelagem e simulação de colunas de destilação extrativa;
- 6) Modelagem e simulação de colunas de destilação extrativa com alimentação multicomponente variando dados de processo;
- 7) Análise dos diversos cenários comparando com o processo convencional;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica objetiva abranger os principais avanços relacionados à destilação extrativa salina e/ou com glicerol. Primeiramente, a destilação extrativa é apresentada, como também as principais diferenças entre a destilação extrativa e a azeotrópica. A seguir, são apontando trabalhos que relatam a quebra do azeótropo pelos componentes adicionados em estudo. Por fim, a literatura é avaliada com o intuito de conseguir prever desafios do trabalho.

2.1 Destilação Extrativa

O nome *extractive distillation* (destilação extrativa em português) foi introduzida por Dunn et al.⁶ (*apud* SEADER; HENLEY; ROPER, 2010) em referência a separação comercial de tolueno da mistura de hidrocarbonetos da parafina usando fenol como solvente.

Na destilação extrativa, um agente selecionado com alto ponto de ebulição é utilizado para alterar o comportamento do equilíbrio líquido-vapor da mistura e conseqüentemente aumentar o fator de separação de componentes chaves. O agente pode entrar na coluna a poucos pratos abaixo do topo e sai do fundo sem formação de azeótropos. O fenômeno da azeotropia bem como a ação do extrator são explicados no tópico 2.2.

No caso da destilação extrativa muitas das desvantagens encontradas na destilação azeotrópica heterogênea não estão presentes. O Quadro 3 apresenta as diferenças entre os dois métodos de desidratação.

⁶ DUNN, C. L.; et al. Toluene Recovery by Extractive Distillation. **Transactions of the American Institute of Chemical Engineers**, v. 41, p. 631, 1945.

Quadro 3 – Comparação entre a destilação azeotrópica e extrativa.

Característica	Destilação Azeotrópica	Destilação Extrativa
Agente de separação	Limitado	Flexível
Condição de separação	Controlado pela azeotropia	Variado pelo calor
Equilíbrio	ELL e azeotropia	Sem ELL e sem azeotropia
Energia	Maior gasto para vaporizar o agente de separação	Menor gasto, o agente de separação não é vaporizado
Pureza do produto	Pode estar contaminado, se a etapa de separação líquido-líquido não for bem sucedida	Alto grau de pureza já na destilação
Simulação	Instável e complexa	Simple (solventes líquidos)

Fonte: PIENAAR (2012), DIAS (2008), SEADER; HENLEY; ROPER (2010).

2.1.1 Destilação Extrativa com Glicerol

Mariller⁷ (1950) *apud* Dias (2008) apresenta um processo de produção de etanol anidro criado por Mariller, Granger e Ruymbeke utilizando glicerina e soluções glicéridas (soluções de sais como K_2CO_3) como agentes desidratantes. O uso de glicerina permitia a obtenção de etanol 99,2 °GL, e de soluções glicéridas de etanol de 99,9 a 100 °GL. No mesmo trabalho, Mariller relata a dificuldade de recuperação do solvente em meados do século 19 em que a glicerina era muito utilizada na produção EAC entrando em desuso por problemas de automação. A recuperação era realizada em refervedor tipo *Kettle* o qual consumia vapor de alta pressão (3 a 4 bar) e operava a baixas pressões (da ordem de 5 mmHg).

O Quadro 4 mostra um resumo dos trabalhos encontrados na literatura que remetem ao uso de glicerol na destilação extrativa para produção de etanol anidro. Observa-se uma baixa razão de glicerol por alimentação (razão mássica por volta de 3), diferente do comumente esperado para destilação extrativa com solventes líquidos (Quadro 2, razão mássica de 5 a 8), mostrando a flexibilidade da técnica.

⁷ MARILLER, C. *Destilación y rectificación de los líquidos industriales*. Buenos Aires: Hachette. 1950.

Quadro 4 – Trabalhos relacionados à destilação extrativa com glicerol.

Trabalho	Ano	Alvo do Estudo
UYAZAN et al. ⁸	2006	Glicerol. Modelo NRTL. Quebra do azeótropo com razão molar solvente/alimentação de 0,9 partindo de uma alimentação a 0,88 de etanol. Análise de sensibilidade com critério no consumo de energia utilizando método rigoroso na modelagem. 1249 MJ/kg EAC na coluna extrativa mais 224 MJ/kg EAC na coluna regenerativa.
DIAS et al. ⁹	2009	Glicerol. Modelo UNIQUAC e UNIFAC. Razão molar solvente/alimentação de 0,34. Análise de sensibilidade com critério no consumo de energia utilizando método rigoroso na modelagem. 664 MJ/kg EAC na coluna extrativa (35 estágios) mais 393 MJ/kg EAC na coluna regenerativa (10 estágios).
GARCÍA-HERREROS et al.	2011	Glicerol. Modelo NRTL. MatLab. Razão molar solvente/alimentação de 0,52. Otimização. Coluna extrativa viável economicamente. 1524 MJ/kg EAC na coluna extrativa mais 323 MJ/kg EAC na coluna regenerativa.
GIL et al.	2012	Glicerol. Modelo NRTL. ASPEN [®] . Razão molar solvente/alimentação de 0,45 partindo de uma alimentação a 0,9 de etanol. Controle do sistema. Duas colunas (18 e 6 estágios) a altas temperaturas.
SOUZA et al.	2012	Glicerol. Modelo NRTL. Razão molar solvente/alimentação de 0,9 partindo de uma alimentação a 0,85 de etanol. Coluna batelada e de recheio (anéis de Rasching). Quebra do azeótropo com razão molar solvente/alimentação de 0,5. Desvio com dados experimentais de 2,1%.

Fonte: *apud* GARCÍA-HERREROS et al. (2011) ou do acervo pessoal.

Junqueira (2010) indica como desvantagem deste processo a decomposição do glicerol em acroleína (substância tóxica). Contudo, a reação de desidratação de glicerol na presença de catalisadores ácidos ocorre a altas temperaturas, em torno de 350 a 500°C (YAN *et al.*, 2009).

⁸ UYAZÁN, A. M.; GIL, I. D.; AGUILAR, J.; RODRÍGUEZ, G.; CAICEDO, L. A. **Fuel grade ethanol production by extractive distillation: process simulation with glycerol** (engl. transl.). Ing. Invest. v. 26. p. 45. 2006.

⁹ DIAS, M. O. S.; JUNQUEIRA, T. L.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M. R. W.; VAZ ROSSEL, C. E. V. **Anhydrous bioethanol production using bioglycerol** – simulation of extractive distillation processes. Comput. Aided Chem. Eng. v. 26. p.519. 2009.

2.1.2 Destilação Extrativa Salina

Existe uma pesquisa histórica da comercialização desse método na indústria (processo HIAG). Entre 1930-1950, por volta de 100 usinas utilizavam essa tecnologia na Europa e sua capacidade era de até 43000 toneladas por hora. A última planta desse tipo foi encontrada em operação no Brasil em 1965. Essa tecnologia de desidratação de etanol emprega uma mistura de acetatos de potássio e de sódio, os quais eram introduzidos no refluxo quente da coluna (FROLKOVA; RAEVA, 2010).

Apesar disso, esse processo nunca teve realmente sucesso por problemas técnicos encontrados no manuseio dos sais sólidos, na dissolução e subsequente recristalização do sal e pela necessidade de materiais especiais de construção para evitar corrosão. Em contrapartida, naquele tempo a economia de energia não era uma prioridade para motivar os pesquisadores a trabalharem nesses problemas (KUMAR; SINGH; PRASAD, 2010).

O Quadro 5 é um apanhado de várias contribuições para o estudo da destilação extrativa salina.

Observa-se na literatura grande aplicação do acetato de potássio e do cloreto de cálcio na destilação extrativa seja por suas baixas toxidades ou pela influência na volatilidade relativa do sistema etanol-água (explicada no tópico 2.2). Uma grande preocupação é a recuperação do sal, uma vez que pequenas quantidades de sal (abaixo de 10% molar) já atuam de maneira eficaz no processo. As técnicas mais habituais foram a evaporação e o *spray-dryer*.

Os primeiros autores preocuparam-se em realizar experimentos que pudessem validar o processo. A metodologia de adicionar o sal na corrente de refluxo foi a mais usual como também a de alimentar a coluna com maiores concentrações de etanol. Alguns artigos mostram a aplicação de pressões abaixo da atmosférica indicando o processo misto de destilação extrativa salina e destilação à baixa pressão.

A partir de 1990, não foram encontrados trabalhos com dados experimentais, somente simulações. Adotou-se na maioria dos casos modelagem rigorosa calculando os coeficientes de atividade por NRTL-eletrólitos (NRTL-E) por Chen e Evans¹⁰ (1986) ou UNIQUAC estendido (UNIQUAC-E) por Macedo, Skovborg e Rasmussen (1990), e considerando a fase vapor ideal.

¹⁰ CHEN, C. C.; EVANS, L. B. A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 32, p. 444 – 454, 1986.

Quadro 5 – Trabalhos relacionados à destilação extrativa salina.

Trabalho	Ano	Alvo do Estudo
COOK; FURTER ¹¹	1968	KAc. Coluna de 12 bandejas valvuladas. Sal adicionado (5 a 10% molar) na corrente de refluxo e acumulado no fundo da coluna. Recuperação por evaporação e cristalização.
SCHMITT; VOGELPOHL ¹²	1983	KAce. Planta piloto com coluna de pratos perfurados. Efeito da concentração de sal e da razão de refluxo na operação da coluna.
LYND; GRETHLEIN ¹³	1984	KAce. Com coluna pré-concentradora, e coluna concentradora de sal e <i>spray-dryer</i> . Mais rentável economicamente e energeticamente.
BARBA; BRANDINI; DI GIACOMO ¹⁴	1985	CaCl ₂ . Coluna de empacotamento (0,25 atm). Coluna pré-concentradora, e cristalizador a vácuo e <i>spray-dryer</i> .
NISHI ¹⁵	1975	CaCl ₂ . Dados de ELV a 1 atm e simulação da coluna a 0,25 atm.
ZEITSCH ¹⁶	1989	CaCl ₂ . Pré-coluna de esgotamento (1 atm). Coluna extrativa (a 0,34 atm). Evaporador de dois estágios, <i>spray tower</i> e <i>drum dryer</i> .
SIKLÓS et al ¹⁷	1982	NaCl e KAce saturados. Simulação. Sistema pseudo-binário (Wilson e equação empírica). Método de Newton-Raphson.
CESPEDES e RAVAGNANI ¹⁸	1995	LiCl, CaCl ₂ e KAce. Simulação. Sistema pseudo-binário (UNIQUAC-E). Ignora contribuição do sal no balanço de energia.

Fonte: *apud* FROLKOVA, RAEVA (2010); HUANG et al. (2008, 2010); KUMAR, SINGH, PRASAD (2010).

¹¹ COOK, R. A.; FURTER, W. F. Extractive distillation employing a dissolved salt as separating agent. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 46, p. 119 – 123, 1968.

¹² SCHMITT, D. VOGELPOHL, A. Prediction of the salt effect on the vapour-liquid equilibrium of binary mixtures. **Fluid Phase Equilibrium**, v. 9, p. 167 – 176, 1982.

¹³ LYND, L. R.; GRETHLEIN, H. E. IHOSR/extractive distillation for ethanol separation. **Chemical Engineering Progress**, v. 80, p. 59 – 62, 1984.

¹⁴ BARBA, D. BRANDINI, V. DI GIACOMO, G. Hyperazeotropic ethanol salted-out by extractive distillation: theoretical evaluation and experimental check. **Chemical Engineering Science**, v. 40, p. 2287 – 2292, 1985.

¹⁵ NISHI, Y. Vapour-liquid equilibrium relations for the systems accompanied by hypothetical chemical reaction containing salt. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 8, p. 187 – 191, 1975.

¹⁶ ZEITSCH, K. J. **Continuous process for absolute ethanol production** (with CaCl₂ water removal). German. Patent n. 3727171. 1989.

¹⁷ SIKLÓS, J.; et al. A simulation of the distillation of ethanol-water mixtures containing salts. **Hungarian Journal of Industrial Chemistry**, v. 10, p. 309 – 316, 1982.

¹⁸ CESPEDES, A. P.; RAVAGNANI, S. P. Modelado y simulacion del proceso de destilacion extractive salina de etanol. **Informacion Tecnologica CIT**, Chile, v. 6, p. 17 – 20, 1995.

Quadro 5 – Trabalhos relacionados à destilação extrativa salina.

Trabalho	Ano	Alvo do Estudo
JIMÉNEZ	1995	CaCl ₂ , LiCl e KAc. Simulação. UNIQUAC-E. Método de Naphtali-Sandholm. Alimentação simultânea na corrente de alimentação (19,8% molar de etanol) e na de refluxo. Coluna de 25 a 45 estágios teóricos dependendo do sal. De 5,234 a 7,327 MJ/ kg EAC, e de 6,28 a 10,467 MJ/kg EAC em cada coluna respectivamente.
REIS	1996	CaCl ₂ , LiCl e KAc. Simulação. UNIQUAC-E. Método de colocação ortogonal. Estado estacionário. Alimentação com 20% molar de etanol. Coluna de 30 estágios teóricos.
ROCHA	1998	KAc. Simulação. UNIQUAC-E (ELV). Método Runge-Kutta-Gill. Alimentação com 50% molar de etanol. Coluna pré-concentradora com 20 estágios. Coluna com 35 e 45 estágios de equilíbrio. Regime transiente.
PINTO et al.	2000	NaCl, KCl, KI, CaCl ₂ . Simulação. Modelo NRTL-E. ASPEN [®] . Alimentação com 11% molar de etanol. Coluna de 30 estágios teóricos. Problemas com parâmetros. De 2,184 a 2,979 MJ/kg EAC.
LIGERO e RAVAGNANI	2003	KAc. Simulação. UNIQUAC-E. Método de Naphtali-Sandholm. Dois processos distintos com recuperação de sal (alimentação diluída, 2,4% molar de etanol, e concentrada, 60%). Coluna com 37 estágios de equilíbrio. <i>Spray dryer</i> . 9,27 MJ/kg EAC.
LLANO-RESTREPO et al.	2003	CaCl ₂ . Simulação. Modelo NRTL-E. Método de Naphtali-Sandholm. Contribuição do sal no balanço de energia. Alimentação com 20% molar de etanol. Coluna com 22 estágios de equilíbrio. 1,998 MJ/kg EAC.
HASHEMI et al.	2011	CaCl ₂ . Simulação. Modelo Wilson. Equações MESH resolvidas usando o método de Wang-Henke. Alimentação com 20% molar de etanol. Coluna com 22 estágios de equilíbrio. 2,964 MJ/kg EAC.

Fonte: elaborado pela autora.

A destilação salina traz uma série de problemas consigo. O mais preocupante é a corrosão, principalmente com soluções aquosas com sais de cloreto que podem necessitar de materiais mais caros resistentes à corrosão para construção da coluna. Além disso, a presença de sais favorece o aumento de espuma necessitando de antiespumantes ou de aumento do diâmetro da coluna, e favorece também a possibilidade de ocorrer precipitação do sal já dissolvido necessitando de atenção em avaliar a concentração de sal constantemente e de manter o refluxo perto do ponto de ebulição (SEADER; HENLEY; ROPER, 2010).

2.1.3 Destilação Extrativa com Sal Dissolvido em Solvente Líquido

A eficiência de separação pode ser aumentada pela combinação de agentes de separação. Diferente da destilação salina, essa tecnologia não necessita da recuperação de sal (FROLKOVA; RAEVA, 2010). O sal e o solvente líquido são recuperados juntos diminuindo o gasto energético se comparado ao gasto do processo se somente fosse reavido o sal.

O solvente líquido mais frequentemente utilizado na literatura é o etileno glicol e o sal é o cloreto de cálcio como é apresentado no Quadro 6.

Quadro 6 – Trabalhos relacionados à destilação extrativa salina com solvente líquido.

Trabalho	Ano	Alvo do Estudo
VAN RAYMMBEKE ¹⁹	1922	CaCl ₂ , ZnCl ₂ , K ₂ CO ₃ dissolvidos em glicerol.
LEI et al. ²⁰	2002	Etileno glicol e vários sais. Medidas de ELV dando ênfase nos dados das volatilidades relativas da mistura etanol-água.
GIL et al.	2008	Etileno glicol e cloreto de cálcio. Modelo NRTL. ASPEN [®] . Destilado com 99,5% molar de etanol. Razão solvente/alimentação de 0,3 e de refluxo molar de 0,35. 18 pratos teóricos.

Fonte: *apud* FROLKOVA, RAEVA (2010); HUANG et al. (2008, 2010); KUMAR, SINGH, PRASAD (2010); GIL et al. (2008).

2.2 Equilíbrio Líquido-Vapor na Destilação Extrativa

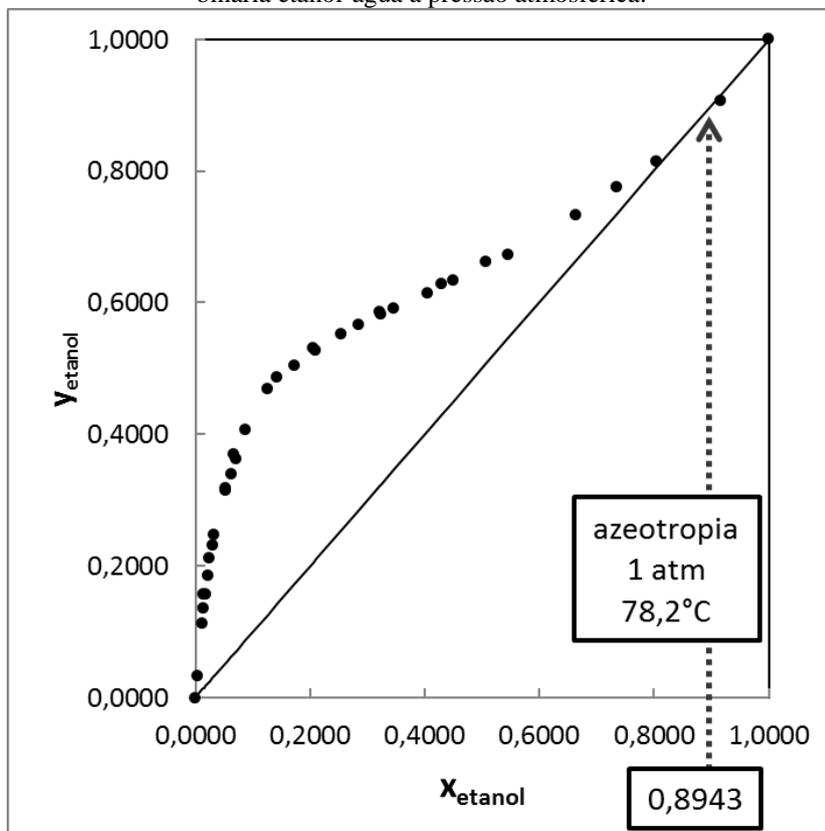
A palavra azeótropo significa “ebulição constante” do grego *a-* (não), *zeo-* (ebulição) e *tropos-* (mudança). Assim, quando há a formação de um azeótropo isso implica que as composições das fases líquida e vapor da mistura de dois ou mais componentes são iguais no equilíbrio a uma dada temperatura e pressão. Se o vapor coexistir com uma única fase líquida o azeótropo é chamado de homogêneo, caso contrário, de heterogêneo (PIENAAR, 2012).

A mistura binária água-etanol forma azeótropos homogêneos. A pressão de 1 atm e temperatura de 78,2°C essa solução forma um azeótropo de composição molar 0,8943 de etanol (Figura 6).

¹⁹ VAN RUYMEMBEKE, J. Extractive distillation process for the production of fuel grade alcohols. U.S. Patent n. 1.474216. 1922.

²⁰ LEI, Z.; WANG, H.; ZHOU, R.; DUAN, Z. **Influence of salt added to solvent on extractive distillation.** Chem. Eng. J. v. 87. p. 149 – 156. 2002.

Figura 6 – Fração molar de etanol na fase vapor pela fração molar de etanol na fase líquida de uma mistura binária etanol-água a pressão atmosférica.



Fonte: dados experimentais de KOREAN DATA BANK – KDB (2012).

O fenômeno é uma característica intrínseca da não linearidade do equilíbrio de fase de misturas com fortes interações moleculares. Azeótropos são formados devido a diferenças nas forças intermoleculares de atração entre componentes da mistura (ligações de hidrogênio e outros). O desvio da idealidade é determinado pelo balanço entre as forças físico-químicas entre componentes diferentes e idênticos.

Para misturas binárias: quando existem mais forças de atração entre os componentes, há a formação de um azeótropo de ponto de temperatura de bolha máximo (desvio negativo da lei de Raoult), do contrário, quando são forças de repulsão que comandam o comportamento, há formação de ponto de temperatura de bolha mínimo (desvio positivo da lei de Raoult). Para misturas multicomponentes o ponto de azeotropia não é necessariamente um ponto extremo de temperatura de ebulição numa condição isobárica, contudo pode ser um extremo local.

A facilidade da separação ou grau de enriquecimento é medida pela volatilidade relativa (α_{ij} , equação 1) entre dois componentes i e j . Ela muda com a temperatura, a pressão e a composição e quanto mais se distanciar de 1, mais fácil de separar um componente do

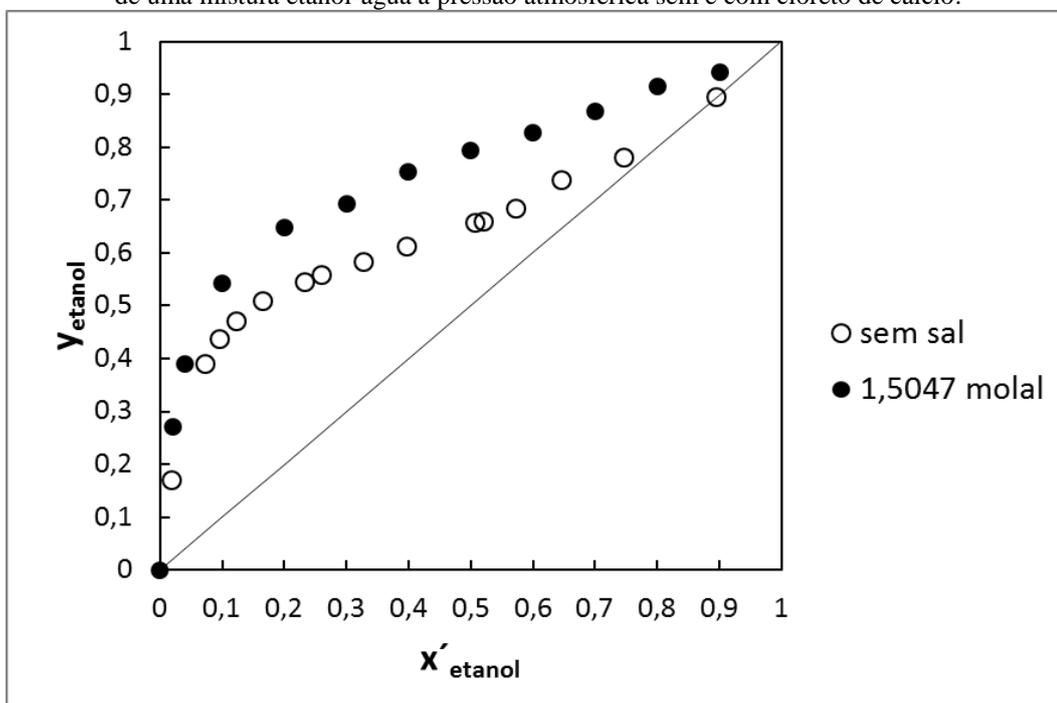
outro. Na azeotropia, a volatilidade relativa é igual a 1 e o vapor não é capaz de se enriquecer mais.

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \quad (1)$$

A destilação comum se torna economicamente inviável para $0,95 < \alpha_{ij} < 1,05$, devido ao grande número de estágios teóricos e alta razão de refluxo necessários (PIENAAR, 2012). Assim métodos especiais são aplicados a misturas azeotrópicas como a destilação extrativa.

Nesta técnica, um agente selecionado com alto ponto de ebulição é utilizado para alterar os coeficientes de atividade da fase líquida e consequentemente aumentar o fator de separação ou a volatilidade relativa dos componentes chaves (SEADER; HENLEY; ROPER, 2010). Isto é, ocorre a modificação do comportamento do ELV da mistura azeotrópica, como, por exemplo, mostra a Figura 7 a quebra do azeótropo etanol-água pela adição de cloreto de cálcio.

Figura 7 - Fração molar de etanol na fase vapor pela fração molar de etanol em base livre de sal na fase líquida de uma mistura etanol-água a pressão atmosférica sem e com cloreto de cálcio.

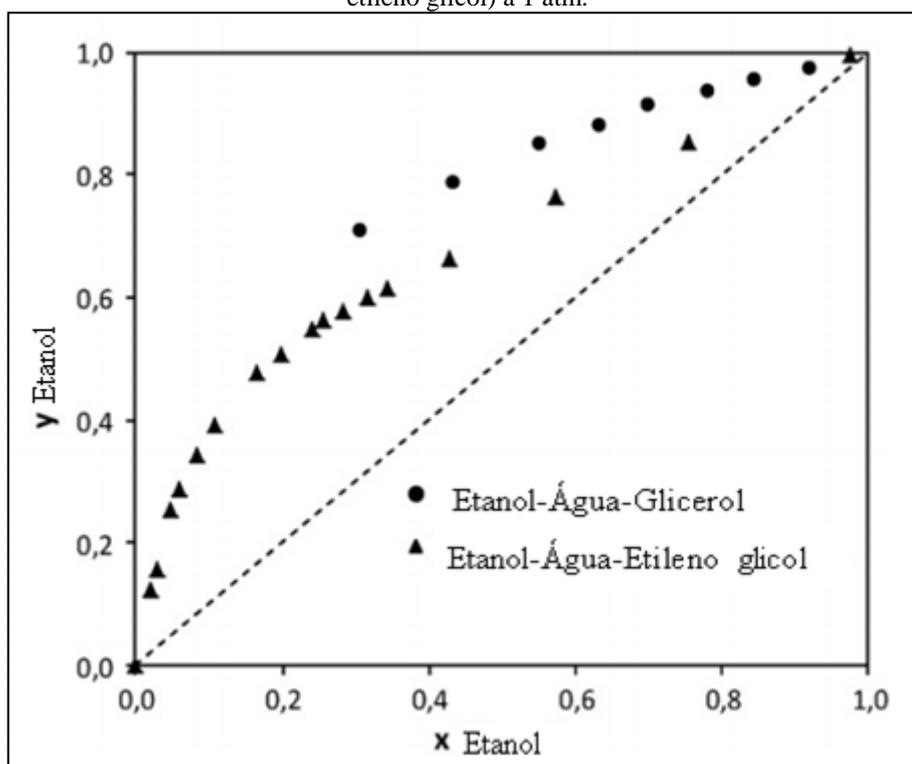


Fonte: dados experimentais sem sal de SEADER, SÜROLA, BARNICKI (1999) e com sal de NISHI (1975).

2.2.1 Efeito do Glicerol

Lee e Pahl²¹ (1985, *apud* GIL; GOMEZ; RODRIGUEZ, 2012) relataram que glicóis usados como solventes eliminam o azeótropo etanol-água e mudam a curva de equilíbrio líquido-vapor (Figura 8). Etileno glicol é bem conhecido como solvente na destilação extrativa de misturas com um bom rendimento nos resultados. Entretanto, o glicerol mostra um melhor rendimento na modificação da curva de equilíbrio favorável a destilação, consequência do longo comprimento da cadeia de carbono e a da existência de oxigênio na cadeia de carbono.

Figura 8 – Fração molar de etanol na fase vapor pela fração molar de etanol em base livre de solvente (glicerol e etileno glicol) a 1 atm.



Fonte: GIL; GOMEZ; RODRIGUEZ (2012)

²¹ LEE, F.; PAHL, R. Solvent screening study and conceptual extractive distillation process to produce anhydrous ethanol from fermentation broth. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 24, n. 1, p. 168 – 172, 1985.

2.2.2 Efeito Salino

No século XIX, alguns autores observaram os efeitos de vários sais dissolvidos na fase líquida, a partir de dados do equilíbrio líquido-vapor do sistema água e etanol (FURTER; COOK, 1967; FUTER, 1977). A maioria dos sais investigados, tendo como destaques o acetato de potássio e o cloreto de cálcio, foi mais solúvel em água do que em etanol, enriquecendo a fase vapor em álcool. Assim sendo, o estudo (LONG; McDEVIT, 1952) concluiu que um sal tende a enriquecer a fase vapor no componente líquido em que foi menos solúvel (*salting out*, ou aumento do coeficiente de atividade do etanol). Contudo, sais (como cloreto de mercúrio, cloreto cúprico, acetato de cálcio, acetato de bário) mais solúveis em etanol do que em água, apresentam o resultado inverso, *salting in* ou diminuição do coeficiente de atividade do etanol (MERANDA; FURTER, 1974²² *apud* JIMÉNEZ, 1995).

O efeito salino, *salting out*, na destilação é conveniente uma vez que implica em quantidades pequenas de sal na sua utilização. O efeito salino depende da concentração de sal na solução e do parâmetro do efeito salino, que é função de fatores como o grau de diferença de solubilidade entre os componentes puros, grau de dissociação do sal na solução, carga do íon, raio do íon e outros (JOHSON; FURTER, 1960²³ *apud* JIMÉNEZ, 1995).

2.3 Desafios do Trabalho

Hendriks et al. (2010) apresenta resultados de um questionário sobre necessidades da indústria de propriedades termodinâmicas e de transporte realizada por *Working Party on Thermodynamic and Transport Properties* da *European Federation of Chemical Engineering*, EFCE. Eles alertam carência de precisão, confiança e consistência termodinâmica dos dados experimentais. Similarmente, apontam grande necessidade de modelos preditivos confiáveis, e não apenas correlações, que alcancem uma longa faixa de composições, temperaturas, e pressões, e que sejam capazes de prever propriedades primárias (equilíbrio de fase) e secundárias (entalpia, capacidade calorífica, etc.).

²² MERANDA, D.; FURTER, W. F. Salt effects on vapor-liquid equilibrium: some anomalies. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 20, n. 1, p. 103-108, 1974.

²³ JOHSON, A. I.; FURTER, W. F. Salt effect in vapor-liquid equilibrium, part II. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 38, p. 78-87, 1960.

O mesmo trabalho indica que o uso de novos métodos, como o *Statistical Associated-Fluid Theory* – SAFT, está crescendo, mas eles não estão ainda em posição de substituir os métodos tradicionais como as equações cúbicas de estado (especialmente na indústria de óleo e gás) e a abordagem de contribuição de grupos UNIFAC. Um problema comum com a gama de métodos é a falta de padronização, de dados de referência, e de implementações corretas e transparentes, especialmente em programas de simulação disponíveis comercialmente.

O questionário ainda apresenta uma grande variedade de sistemas em que um trabalho mais profundo é preciso. Por exemplo, para sistemas com eletrólitos, modelos melhores são necessários, que sejam capazes de descrever todos os tipos de comportamento de fase e misturas com outros tipos de componentes.

Na literatura revisada neste trabalho, os problemas indicados por Hendriks et al. (2010) foram deparados. Não houve trabalhos que simularam as três fases (sólido, líquido e vapor) e a dissociação do sal por falta de modelos capazes de prever o comportamento dos sais. A mistura multicomponente na alimentação no processo de desidratação com sais não foi abordada pela literatura (Quadro 4, Quadro 5 e Quadro 6). A consistência termodinâmica dos dados experimentais nem sempre foi realizada.

Dessa forma, o grande desafio está na confiabilidade dos resultados tendo em vista os modelos termodinâmicos utilizados.

3 MODELAGEM DO PROCESSO E FERRAMENTAS DA SIMULAÇÃO

Definir como serão tratados os dados, numa modelagem ou simulação, significa escolher como serão realizados os cálculos dos parâmetros ou das propriedades físicas ou termodinâmicas e como o processo será elaborado. Uma escolha a ser feita é a do grau de especificidade a ser considerado nesses cálculos, uma vez que uma abordagem mais simples é de mais fácil entendimento e aplicabilidade. Hipóteses e considerações, como conceber a coluna adiabática e a entalpia de mistura nula, são utilizadas para simplificar.

Este capítulo abrange resumidamente o desenvolvimento da modelagem matemática do equilíbrio líquido-vapor e da coluna de destilação extrativa utilizada para geração dos resultados. Ao fim dele, as ferramentas computacionais que possibilitaram a simulação são apresentadas bem como o processo de desidratação proposto.

3.1 Modelagem do Equilíbrio Líquido-Vapor

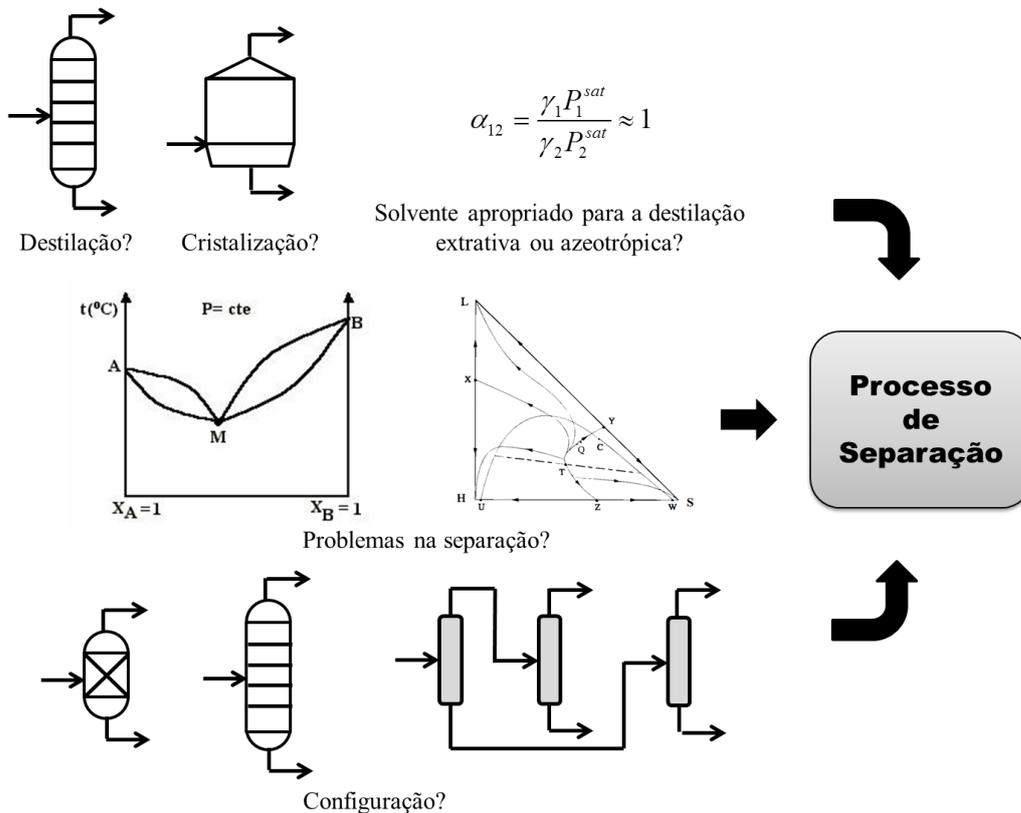
Gmehling (2009) indica três diferentes aspectos os quais devem ser considerados no desenvolvimento (incluindo sua modelagem) de um processo de separação (Figura 9).

- 1) O engenheiro deve decidir qual processo de separação utilizar;
O processo de destilação é aplicado por muitas vantagens (energia como agente de separação e grande diferença de densidade entre as duas fases fluidas, líquida e vapor).
- 2) O engenheiro deve prever os problemas (azeotropia, no caso da destilação);
No caso de comportamento azeotrópico, o engenheiro químico deve considerar um processo de separação alternativo ou híbrido, ou um solvente adequado para a separação do sistema azeótropo pela destilação azeotrópica ou extrativa.

3) O engenheiro deve determinar o número de estágios teóricos ou o tamanho da coluna de recheio e a sequência da separação (quando o objetivo é o projeto ótimo).

Quando temos um problema de processo devem-se determinar as vazões de alimentação, de solvente e de energia (vapor/corrente de resfriamento).

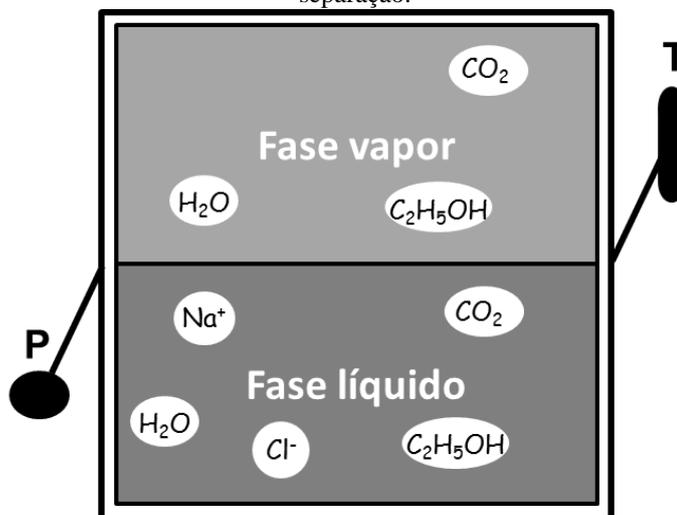
Figura 9 – Aspectos a serem considerados no desenvolvimento de um processo de separação.



Fonte: adaptado de GMEHLING (2009).

Para que tudo isso seja possível o conhecimento do equilíbrio de fases como função da temperatura, pressão e composição do sistema é necessário. Normalmente, sistemas multicomponentes com componentes polares, não polares, supercríticos, eletrólitos devem ser considerados. Na Figura 10 é apresentado um típico sistema quaternário com etanol, água, gás carbônico e cloreto de sódio.

Figura 10 – Questões comuns perguntadas ao engenheiro químico no desenvolvimento de um processo de separação.



Fonte: adaptado de GMEHLING (2009).

Numa visão global, sistemas eletrolíticos (sistemas que contém eletrólitos como na Figura 10) são caracterizados pela presença de sais inorgânicos e/ou orgânicos, água, químicos orgânicos e gases não condensáveis. Nesse sistema, num primeiro momento, devem ser contabilizados todos os possíveis equilíbrios envolvidos: o equilíbrio químico da dissociação/ionização dos sais, o equilíbrio sólido-líquido da precipitação dos sais, o equilíbrio líquido-líquido de algum químico orgânico pouco solúvel em água, o equilíbrio líquido-vapor dos fluidos e a solubilidade dos voláteis.

3.1.1 Hipóteses e Considerações

Devido à natureza complexa do comportamento termodinâmico dos sistemas eletrolíticos, a determinação do equilíbrio de um sistema salino/eletrolítico torna-se difícil. O trabalho requerido para resolver o problema quando considerados todos os equilíbrios envolvidos seria imenso e o alcance de modelos termodinâmicos para o cálculo desses equilíbrios e a disponibilidade de dados experimentais não são suficientes para o propósito do estudo.

Dessa forma, a simplificação do problema torna-se uma necessidade. Neste trabalho, é considerado somente o equilíbrio líquido-vapor considerando solução multicomponente com eletrólitos fortes, ou seja, totalmente dissociados/ionizados para uma faixa de concentração de sal abaixo da saturação. Tal consideração para o tema do mestrado é pertinente uma vez que

para os sais a serem utilizados (KAc e CaCl_2) a concentração normalmente empregada está abaixo da concentração de saturação como visto por Ligeró (1999), e modelos de coeficiente de atividade que supõem dissociação total desses sais são factíveis (discutidos ainda nesta seção). A Tabela 4 apresenta a solubilidade dos sais cloreto de cálcio e acetato de potássio em etanol anidro e água.

Tabela 4 – Fração molar de sal solúvel em vários sistemas líquidos à temperatura de saturação.

Sal	Etanol anidro	Hidroalcoólico $x'_{\text{etanol}} = 0,99$	Hidroalcoólico $x'_{\text{etanol}} = 0,02$	Água
$\text{CaCl}_2^{(a)}$	0,20	0,23	0,10	0,50 ^(c)
$\text{KAc}^{(b)}$	0,10	0,31	0,15	0,50

Fonte: (a) LINKE; SEIDELL (1965)²⁴; (b) MERANDA; FURTER (1966)²⁵ *apud* JIMENÉZ (1995); LIGERO (1999); (c) PÁTEK; KLOMFAR; SOUČOVA (2008).

A mistura multicomponente é caracterizada no item 3.4.

A análise dos pontos de azeotropia do sistema (Tabela 5) indica que para o estudo em questão o único azeótropo que se deve ter maior atenção é o do sistema binário água-etanol.

Tabela 5 – Azeótropos em base molar a 1 atm para sistemas binários formados a partir das substâncias consideradas na mistura multicomponente. Previsão realizada no simulador ASPEN[®] utilizando o modelo UNIFAC para o coeficiente de atividade e a fase vapor considerada ideal.

Sistema	x_1	x_2	Temperatura (°C)
água(1)-etanol(2)	0,1065	0,8935	78,04
água(1)-álcool isoamílico(2)	0,8266	0,1734	94,96
água(1)-propanol(2)	0,5776	0,4224	88,17
água(1)-isobutanol(2)	0,6821	0,3179	90,13

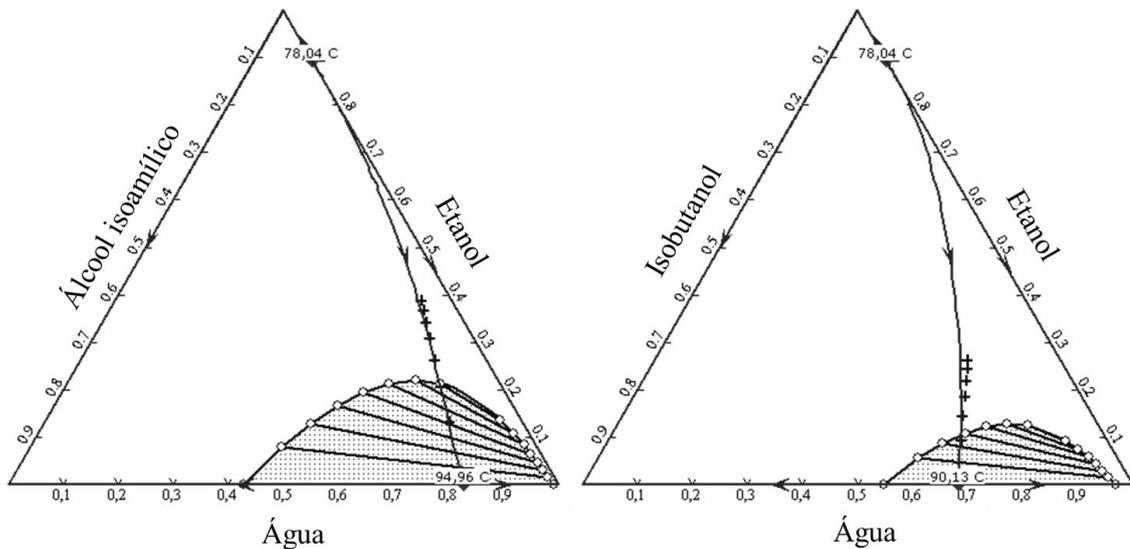
Fonte: elaborada pela autora.

Dentre os componentes considerados na mistura multicomponente, o álcool isoamílico e o butanol são os únicos que formam duas fases líquidas com a água, contudo o equilíbrio líquido-líquido-vapor não foi considerado uma vez que há uma forte indicação pelos diagramas ternários (Figura 11) das concentrações de álcool isoamílico e butanol na coluna não atingirem o mínimo necessário para a formação de duas fases líquidas.

²⁴ LINKE, W. F.; SEIDELL, A. **Solubilities of inorganic and metal-organic compounds**. Washington: American Central Society, 1965.

²⁵ MERANDA, D.; FURTER, W. F. Vapor-liquid equilibrium data for system: ethanol-water saturated with potassium acetate. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 44, n. 5, p. 298 – 300, 1966.

Figura 11 – Diagrama ternário do sistema água-etanol-álcool isoamílico/isobutanol a 1 atm em base molar construído no simulador ASPEN® utilizando o modelo UNIFAC para o coeficiente de atividade e a fase vapor considerada ideal.



Fonte: elaborada pela autora.

No apêndice A, a dedução do critério de equilíbrio está desenvolvida. A seguir é apresentada a abordagem do equacionamento do equilíbrio líquido-vapor utilizada neste trabalho. Contudo, a fim de se indicar como prever possíveis problemas no processo (precipitação do sal na coluna de destilação, dissociação de sais fracos e divisão em duas fases líquidas), no apêndice A é exposto brevemente os cálculos do ELL, ELLV, ESL e equilíbrio químico.

3.1.2 Abordagem do Equacionamento do Equilíbrio Líquido-Vapor

No equilíbrio líquido-vapor, as fugacidades do componente i no vapor e no líquido são iguais:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (2)$$

Mas essa relação não pode ser usada diretamente para calcular o fator de separação ou a volatilidade relativa dos sistemas a serem separados. Com o uso de quantidades auxiliares, como o coeficiente de fugacidade ϕ_i e o coeficiente de atividade γ_i , duas abordagens podem ser derivadas.

Abordagem “ f_i - f_i ”

Se definirmos as fugacidades como

$$\hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i^V \cdot y_i \cdot P \quad (3)$$

$$\hat{f}_i^L = \hat{\phi}_i^L \cdot x_i \cdot P \quad (4)$$

Então o critério de equilíbrio se torna

$$\hat{\phi}_i^L \cdot x_i = \hat{\phi}_i^V \cdot y_i \quad (5)$$

sendo que o coeficiente de fugacidade pode ser calculado (equação 14) por uma equação de estado (*Equation Of State* – EOS) capaz de descrever o comportamento PVT (de Pressão, Volume e Temperatura) de ambas as fases líquida e vapor.

$$\ln \hat{\phi}_i^{fusa} = -\frac{1}{RT} \int_0^P \left(\frac{RT}{P} - \bar{V}_i \right) dP \quad (6)$$

Essa abordagem possui vantagens de poder ser aplicada a componentes supercríticos, além de ser possível, já que se utilizaria de EOS, o cálculo de outras propriedades termofísicas como densidades, entalpias, capacidades caloríficas e pressões de vapor de componentes puros e misturas (GMEHLING, 2009).

Contudo, não é recomendado utilizar essa abordagem (a EOS pode ser inexata) para misturas que se distanciam da idealidade (CARLSON, 1996), tais como as tratadas neste trabalho, misturas com componentes polares e eletrólitos. Nas soluções eletrolíticas, os íons interagem fortemente entre si e com o solvente através de suas cargas elétricas, então desvios da idealidade são relevantes mesmo em concentrações pequenas. Os íons não são voláteis a pressão atmosférica e temperatura ambiente, assim uma abordagem diferente é necessária para o comportamento termodinâmico de soluções eletrolíticas (THOMSEN, 1997).

Abordagem “gama-fi”

Se escolhermos quantificar a não idealidade da fase vapor usando o coeficiente de fugacidade (equação 3) e a não idealidade da fase líquida usando o coeficiente de atividade (equação 7), adotando o mesmo estado de referência para as duas fases, geralmente em situações de baixas e médias pressões, obteremos a equação 8 conhecida como equação do tipo “gama-fi” (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2005):

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i \cdot x_i \cdot f_i^o \quad (7)$$

$$\gamma_i \cdot x_i \cdot f_i^o = \hat{\phi}_i^V \cdot y_i \cdot P \quad (8)$$

A fugacidade padrão f_i^o da espécie i pode ser calculada, na temperatura e pressão do sistema pela relação:

$$f_i^o = f_i = P_i^{sat} \left(\frac{f_i^{sat}}{P_i^{sat}} \right) \left(\frac{f_i}{f_i^{sat}} \right) = P_i^{sat} \cdot \phi_i^{sat} \cdot \exp \left(\frac{1}{RT} \int_{P_i^{sat}}^P V_i dP \right) \quad (9)$$

sendo ϕ_i^{sat} o coeficiente de fugacidade do componente i puro na saturação e P_i^{sat} a pressão de vapor ou de saturação. O termo exponencial da equação 9 remete-se ao fator de correção de Poynting que a exceção de ácidos carboxílicos normalmente é desprezado (igualado a 1).

Substituindo a equação 9 na equação 8 tem-se:

$$y_i \cdot \hat{\phi}_i^V \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^{sat} \cdot \phi_i^{sat} \cdot \exp \left(\frac{1}{RT} \int_{P_i^{sat}}^{P^o} V_i^L dP \right) \quad (10)$$

Desprezando o fator de correção de Poynting, tem-se:

$$y_i \cdot \hat{\phi}_i^V \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^{sat} \cdot \phi_i^{sat} \quad (11)$$

Se for considerado que os valores dos coeficientes de fugacidade são muito próximos, então:

$$y_i \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^{sat} \quad (12)$$

A equação 12 é a Lei de Raoult modificada (considerando as não idealidades da fase líquida) e foi utilizada neste trabalho para o cálculo do equilíbrio (ponto de bolha).

Deve-se salientar que essas equações são utilizadas somente para os componentes não eletrolíticos da mistura, uma vez que os sais vão existir somente na fase líquida. Contudo, as concentrações molares das substâncias não eletrolíticas devem levar em conta a fração de sal.

Um termo importante a ser esclarecido da equação 12 é o coeficiente de atividade γ_i . A seguir, seu conceito é desenvolvido.

3.1.3 Coeficiente de Atividade

O coeficiente de atividade do componente i numa solução (mistura monofásica), por definição, é expresso por

$$\gamma_i \equiv \frac{a_i}{x_i} \quad (13)$$

Contudo, a atividade a_i representa a variação da energia livre de Gibbs do componente i quando puro e na solução (equação 14), e a fração mássica essa mesma variação

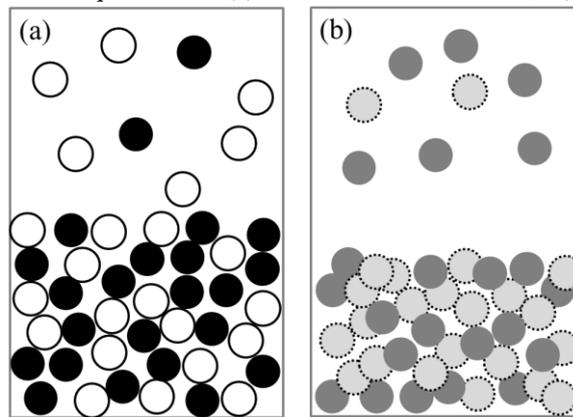
quando a solução é ideal (equação 15), ou seja, quando as forças das interações entre as substâncias que compõem a solução são de tal forma iguais.

$$\overline{\Delta G}_i = R.T.\ln a_i \quad (14)$$

$$\overline{\Delta G}_i^{ID} = R.T.\ln x_i \quad (15)$$

A Figura 12 mostra um esboço de duas misturas equimolares: tolueno-benzeno e água-etanol (a primeira mistura considerada ideal e a segunda não ideal). O comportamento não ideal é representado no esquema pela “aglomeração” das partículas devido às forças, neste caso, de atração (ligações de hidrogênio, por exemplo).

Figura 12 – ELV de mistura equimolar de (a) tolueno ● e benzeno ○, e (b) água ☼ e etanol ●.



Fonte: elaborada pela autora.

Substituindo as equações 14 e 15 na equação 13 tem-se que

$$R.T.\ln \gamma_i = \overline{\Delta G}_i - \overline{\Delta G}_i^{ID} = \overline{\Delta G}_i^{EX} \quad (16)$$

A equação 16 expressa o coeficiente de atividade em termos da energia livre de Gibbs parcial molar de excesso indicando o quanto o comportamento da solução real se distancia do comportamento da solução ideal.

A energia livre de Gibbs parcial molar de excesso pode ser escrita pela equação 17 indicando o quanto o componente i interfere na energia livre de Gibbs de excesso do sistema.

$$\overline{\Delta G}_i^{EX} = \left[\frac{\partial (n_i \cdot G^{EX})}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j \neq i} \quad (17)$$

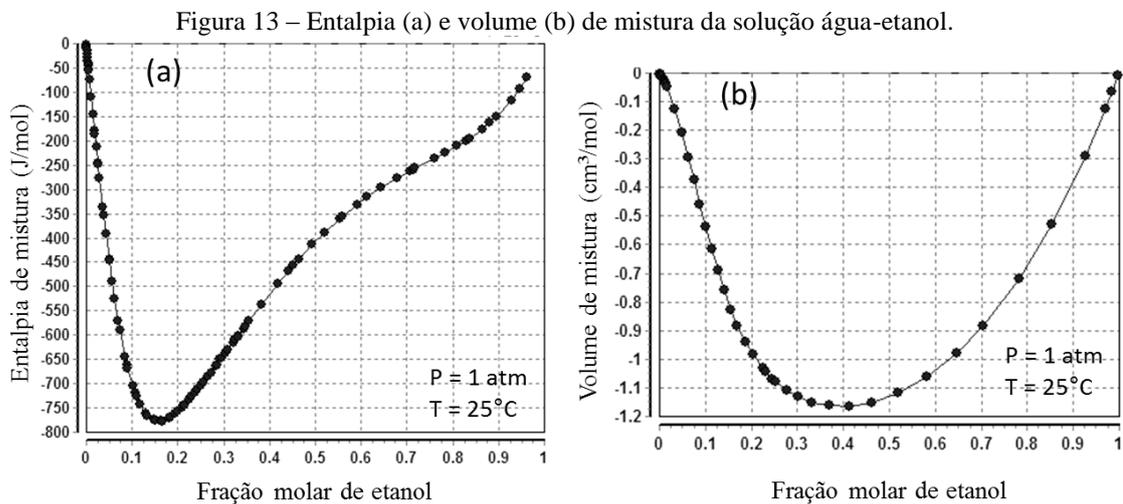
A relação entre a energia livre de Gibbs de excesso e o coeficiente de atividade permite obter efeitos da pressão e da temperatura no coeficiente de atividade

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P,x} = \frac{1}{R} \left[\frac{\partial (\overline{\Delta G}_i^{EX}/T)}{\partial T} \right]_{P,x} = -\frac{\overline{\Delta H}_i^{EX}}{RT^2} = -\frac{\overline{\Delta H}_i}{RT^2} \quad (18)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{1}{RT} \left[\frac{\partial (\overline{\Delta G}_i^{EX})}{\partial P} \right]_{T,x} = \frac{\overline{\Delta V}_i^{EX}}{RT^2} = \frac{\overline{\Delta V}_i}{RT^2} \quad (19)$$

sabendo que $\overline{\Delta H}_i^{ID} = 0$ e $\overline{\Delta V}_i^{ID} = 0$.

Contudo, entalpias de mistura são normalmente pequenas e volumes de mistura menores ainda (Figura 13), então o coeficiente de atividade é pouco influenciado pela temperatura e pressão (TESTER; MODELL, 1997).



Fonte: DORTMUND DATA BANK – DDB (2012).

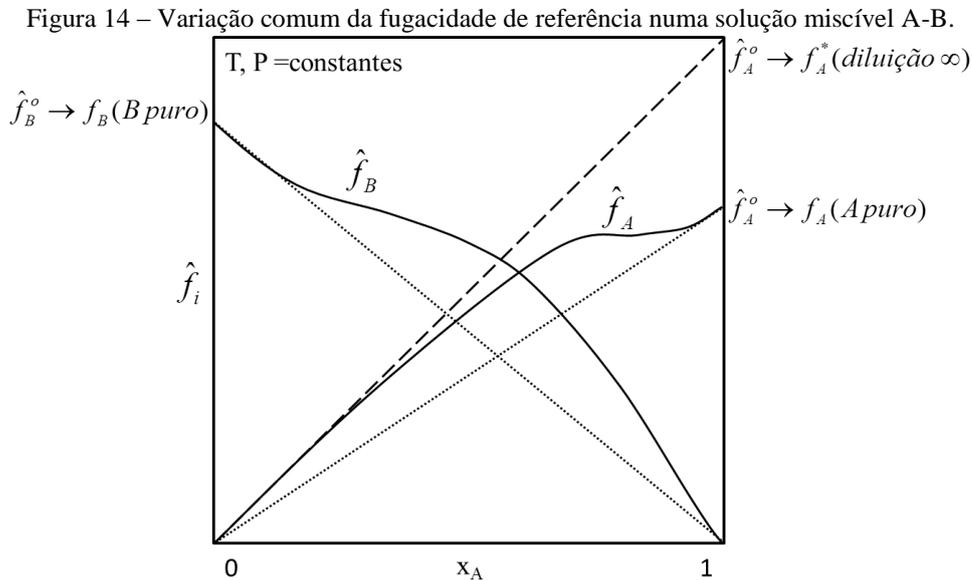
Convenção e Estado de Referência

Quando se emprega a definição de atividade (razão entre a fugacidade do componente i na mistura e a fugacidade no estado de referência do componente i), o coeficiente de atividade pode ser definido para um estado de referência por

$$\gamma_i^o = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^o \cdot x_i} \quad (20)$$

O estado de referência normalmente adotado é o componente i puro ($\hat{f}_i^o = f_i^o$), nas mesmas condições de pressão e temperatura do sistema ($\hat{f}_i^o = f_i$). Contudo, há outros estados de referência mais convenientes caso não exista um dos componentes como líquido puro nas condições do sistema. Um outro estado de referência é o de diluição infinita.

A Figura 14 mostra a dependência da fugacidade em relação à concentração de ambos os componentes de um sistema composto por um soluto A totalmente miscível no solvente B.



Para o soluto A sem limite de solubilidade em B há dois diferentes estados de referência para o coeficiente de atividade

$$\text{diluição } \infty \text{ de A: } x_A \rightarrow 0, \gamma_A^* \rightarrow 1 \quad (21)$$

$$\text{A puro: } x_A \rightarrow 1, \gamma_A \rightarrow 1 \quad (22)$$

E para B

$$\text{B puro: } x_B \rightarrow 1, \gamma_B \rightarrow 1 \quad (23)$$

A tangente tracejada para baixas concentrações de A corresponde ao comportamento da lei de Henry ($\hat{f}_A = H_A \cdot x_A = f_A^* \cdot x_A$), e a tangente pontilhada para altas concentrações de A corresponde ao comportamento da regra de Lewis e Randall ($\hat{f}_A = f_A \cdot x_A$).

Se o soluto A não é totalmente solúvel em B, chama-se de **convenção simétrica** quando se adota o estado de referência o componente A puro (por extrapolação) e **convenção assimétrica** quando se adota o estado de referência a diluição infinita do componente A.

O coeficiente de atividade é definido normalmente em termos da energia livre de Gibbs de excesso (equação 16). Esta é representada através de modelos com estado de referência específico para cada um deles. Nos próximos itens são apresentadas as ideias gerais dos modelos empregados no estudo para cálculo do coeficiente de atividade.

3.1.4 Modelos para Coeficiente de Atividade

Modelos simples de energia livre de Gibbs de excesso como Van Laar e Margules podem representar com boa precisão as não idealidades das fases líquidas para sistemas não eletrolíticos. Já sistemas mais complexos requerem modelos como Wilson, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC entre outros. Estes modelos levam em consideração a energia de interação entre as moléculas, expressa na forma de parâmetros de interação binários (COELHO, 2011). O Quadro 7 resume alguns modelos para coeficiente de atividade de sistemas não eletrolíticos.

Quadro 7 - Modelos de coeficiente de atividade para sistemas não eletrolíticos.

Trabalho	Característica/Aplicação	Limitação
Equação de Margules (1895)	Expansão polinomial de G^{EX} . Propriedades: 3 parâmetros de interação por binário.	Sistemas binários. Sem dependência explícita da temperatura.
Equação de van Laar (1906)	Expansão polinomial de G^{EX} desconsiderando termos de terceira e quarta ordem. Propriedades: 3 parâmetros de interação por binário.	Sistemas binários. Natureza química e tamanho similares dos componentes.
Equação de Wilson (1964)	Misturas binárias não ideais (solutos polares em solventes apolares). Propriedades: volume molar do líquido, 2 parâmetros de interação por binário.	Misturas completamente miscíveis.
NRTL (1968) (Non-Random-Two-Liquid)	Misturas fortemente não ideais e parcialmente miscíveis. Propriedades: 3 parâmetros de interação por binário.	Matematicamente complexo.
UNIQUAC (1975) (UNIversal QUAsi-Chemical)	Baseado em princípios estatísticos mecânicos. Divide contribuições em combinatorial (presença) e residual (interação). Pequenas ou grandes moléculas. Propriedades: volume e área de van der Waals, 2 parâmetros de interação por binário.	Matematicamente complexo. Misturas não eletrolíticas polares ou não polares e sistemas parcialmente miscíveis.
UNIFAC (1975) (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients)	Método preditivo. Soluções com gases dissolvidos. Propriedades: volume e área de van der Waals, 1 parâmetros de interação por binário.	Matematicamente complexo. Atua a $P < 10$ atm, $T < 422$ K, abaixo do ponto crítico.

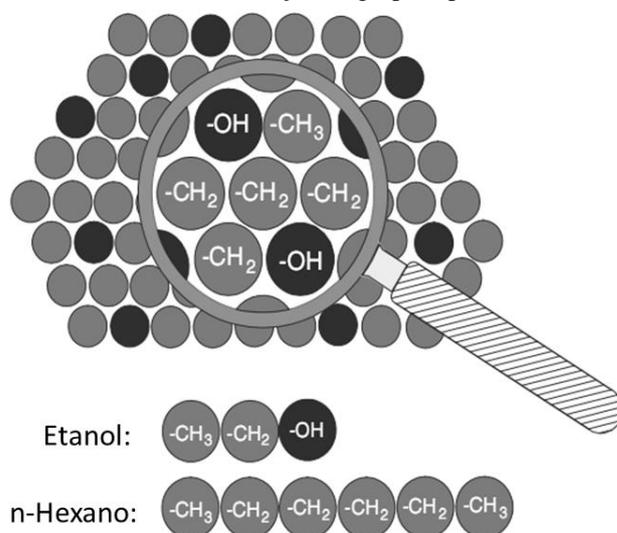
Fonte: adaptado de SCHUHLI (2007)

Gmehling (2009) afirma que o comportamento do equilíbrio de fases pode ser medido como função da temperatura, pressão e composição. Entretanto, a medição das propriedades

dos sistemas multicomponentes consome muito tempo. Levaria aproximadamente 37 anos para medir o ELV de um sistema de 10 componentes com passo de 10% molar somente na pressão atmosférica.

Nos métodos por contribuição de grupos, como o UNIFAC, assume-se que o sistema é formado não por moléculas, mas por grupos funcionais. A ideia é ilustrada na Figura 15 para o sistema etanol e n-hexano. A grande vantagem desse método é que existe um número bem menor de grupos funcionais que de moléculas possíveis.

Figura 15 – Conceito do método de contribuição de grupos aplicado à mistura etanol e n-hexano.



Fonte: GMEHLING (2009).

Dessa forma, o modelo de contribuição de grupos UNIFAC foi o escolhido no estudo para o caso de componentes não eletrolíticos, ou seja, na simulação do processo de destilação extrativa com glicerol.

Modelo de Contribuição de Grupos UNIFAC (FREDENSLUND; GMEHLING; RASMUSSEN, 1977)

O coeficiente de atividade γ_i para a molécula i na solução é

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (24)$$

sendo γ_i^C um termo combinatorial (entrópico) representando a presença da molécula, seu tamanho e formato, e γ_i^R um termo residual (entálpico) representando a energia das interações, as forças de atração e repulsão.

O termo combinatorial é calculado como

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \cdot q_i \cdot \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \cdot \sum_j x_j \cdot l_j \quad (25)$$

sendo $l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1)$ e $z = 10$ (número de coordenação).

A fração de volume molecular ϕ_i e a fração de área de superfície molecular θ_i são calculadas como

$$\phi_i = \frac{r_i \cdot x_i}{\sum_j r_j \cdot x_j} \quad (26)$$

$$\theta_i = \frac{q_i \cdot x_i}{\sum_j q_j \cdot x_j} \quad (27)$$

para $j = 1 \dots \text{NCOMP}$ componentes. E o volume de van der Waals r_i e a área de superfície de van der Waals q_i são

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} \cdot R_k \quad (28)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} \cdot Q_k \quad (29)$$

para $k = 1 \dots \text{NOK}$ grupos funcionais, sendo $v_k^{(i)}$ o número de grupos k na molécula i , R_k o parâmetro de volume e Q_k o parâmetro de área de superfície.

O termo residual é calculado como

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (30)$$

O primeiro termo indica a contribuição das interações da molécula na solução e o segundo da molécula com moléculas iguais a ela. O primeiro termo é expresso na forma

$$\ln \Gamma_k = Q_k \cdot \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \cdot \psi_{mk} \right) - \sum_m \left(\frac{\theta_m \cdot \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \cdot \psi_{nm}} \right) \right] \quad (31)$$

sendo a fração de área de superfície θ_m do grupo m calculada para uma fração X_m do grupo m . X_m é definida como

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} \quad (32)$$

O termo ψ_{nm} indica a energia de interação e é expresso como

$$\psi_{nm} = \exp(-a_{nm}/T) \quad (33)$$

sendo a_{nm} parâmetro de energia de interação e T a temperatura absoluta do sistema.

Para representação do segundo termo é criada uma solução de referência que é o componente i puro ($x_i = 1$). Calcula-se o segundo termo como o primeiro, utilizando-se as mesmas equações.

O parâmetro $\nu_k^{(i)}$ que indica número de grupos k na molécula i está apresentado na Tabela 6. Os parâmetros R_k , Q_k e a_{nm} utilizados no trabalho foram retirados de Kikic, Fermeiglia e Rasmussen (1991) e se encontram nas Tabela 7 e Tabela 8.

Tabela 6 – Parâmetro $\nu_k^{(i)}$ utilizado no modelo UNIFAC.

Grupo k	Água	Etanol	Álcool isoamílico	Propanol	Isobutanol	Glicerol
CH ₃	0	1	2	1	2	0
CH ₂	0	1	2	2	1	2
CH	0	0	1	0	1	1
OH	0	1	1	1	1	3
H ₂ O	1	0	0	0	0	0

Fonte: KIKIC; FERMEGLIA; RASMUSSEN (1991).

Tabela 7 - Parâmetros R_k , Q_k utilizado no modelo UNIFAC.

Grupo k	CH ₃	CH ₂	CH	OH	H ₂ O
R_k	0,9011	0,6744	0,4469	1	0,92
Q_k	0,848	0,54	0,288	1,2	1,4

Fonte: KIKIC; FERMEGLIA; RASMUSSEN (1991).

Tabela 8 – Parâmetro a_{nm} (K) utilizado no modelo UNIFAC.

Grupo k	CH ₃	CH ₂	CH	OH	H ₂ O
CH ₃	0	0	0	986,5	1318
CH ₂	0	0	0	986,5	1318
CH	0	0	0	986,5	1318
OH	156,4	156,4	156,4	0	353,5
H ₂ O	300	300	300	-229,1	0

Fonte: KIKIC; FERMEGLIA; RASMUSSEN (1991).

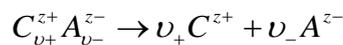
Assim, todos os componentes não eletrolíticos considerados no trabalho são possíveis de serem previstos pelo modelo UNIFAC.

3.1.5 Coeficiente de Atividade de Sistemas Salinos

Um sistema salino dentro do escopo do trabalho pode ser definido como uma solução eletrolítica cujo soluto é um sal dissolvido.

Uma solução eletrolítica é aquela em que o soluto não segue a lei de Henry $\left(\lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i} = H_i \right)$ e a solução permite a passagem de corrente elétrica. O comportamento dessas soluções se baseia na dissolução iônica e na eletroneutralidade. O soluto, chamado de eletrólito, é uma espécie molecular ou atômica que tem alguma solubilidade em água e reage nela formando uma ou mais espécies iônicas carregadas. Os números de mols das espécies iônicas não variam independentemente, ou seja, elas se relacionam de modo a manter a soma das cargas igual a zero (CRIADO-SANCHO; CASAS-VAZQUEZ, 2004).

No sistema salino, o sal se dissocia na água formando cátions e ânions. No estudo foram considerados somente sais que se dissociassem completamente em íons, sais chamados de eletrólitos fortes. Por exemplo:



sendo ν_+ e ν_- os coeficientes estequiométricos do cátion C e do ânion A , e z_+ e z_- as cargas do cátion C e do ânion A , respectivamente.

A medida da concentração de íons da solução é dada pela força iônica

$$I \equiv \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{\text{todos os íons}} m_k \cdot z_k^2 \quad (34)$$

sendo m_k a molalidade do íon k em mols/kg de solvente, ou seja,

$$m_k = \frac{x_k}{M_s} \quad (35)$$

x_k é a fração molar do íon k e M_s é a massa molar (kg/mol) do solvente ou da mistura de solventes (calculada pela regra de mistura). A escala “molal” para concentração é conveniente para solutos em baixas concentrações.

Em soluções eletrolíticas, o coeficiente de atividade é tratado de maneira diferente para componentes eletrolíticos e não eletrolíticos. Para os não eletrolíticos a convenção continua a mesma descrita anteriormente e a influência dos eletrólitos é representada no próprio modelo para energia livre de Gibbs de excesso.

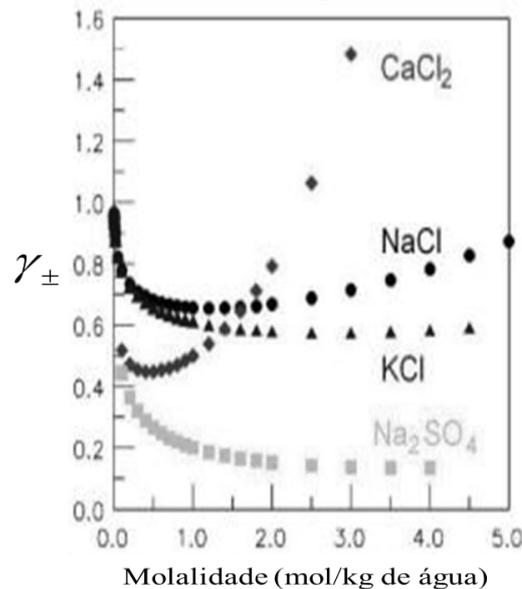
O coeficiente de atividade para os componentes eletrolíticos é representado pelo *coeficiente de atividade iônico médio* expresso por

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (36)$$

sendo γ_+ e γ_- os coeficientes de atividade do cátion e ânion respectivamente e $\nu = |\nu_+| + |\nu_-|$.

Normalmente a caracterização experimental de sistemas eletrolíticos se realiza por meio de medidas do coeficiente de atividade iônico médio (Figura 16) e não dos coeficientes de atividade dos íons, apesar dos modelos de energia livre de Gibbs de excesso serem formulados para estes.

Figura 16 – Coeficiente de atividade iônico médio experimental em função da molalidade do sal.



Fonte: DORTMUND DATA BANK (2012).

Do item 3.1.1, observa-se que foi necessário somente o cálculo dos coeficientes de atividade para os solventes (componentes voláteis não eletrolíticos). Contudo, para um melhor entendimento dos modelos que foram utilizados, uma apresentação da modelagem realizada por Debye-Hückel para o coeficiente de atividade dos íons se torna necessária, uma vez que ela é o ponto de partida para muitos dos modelos desenvolvidos.

Modelo de Debye-Hückel

A teoria desenvolvida por Peter Debye e Eric Hückel em 1923 descreve o comportamento não ideal causado pelas forças eletrostáticas em soluções eletrolíticas extremamente diluídas (THOMSEN, 1997).

O potencial químico de um componente i em solução ideal (formada por agregados atômico-moleculares idênticos em estrutura) é definido como:

$$\mu_i^{ID} = \mu_i^o + R.T.\ln x_i \quad (37)$$

E o potencial químico do componente i (íon com carga) em solução iônica é

$$\mu_i = \mu_i^o + R.T.\ln(\gamma_i \cdot x_i) \quad (38)$$

A diferença de energia para toda a solução, então, pode ser expressa por:

$$\overline{\Delta G}^{EX} = R.T.\sum_i n_i \cdot \ln \gamma_i \quad (39)$$

A primeira consideração feita por Debye-Hückel foi admitir que todos os íons de uma mesma espécie na solução estão rodeados por um contorno idêntico, isto é, as substâncias que o circulam e a forma com que se posicionam em volta do íon são iguais para todo e qualquer íon de mesma natureza. Dessa forma:

$$\ln \gamma_i = \frac{N_A}{R.T} W_i \quad (40)$$

sendo N_A o número de Avogrado e W_i o trabalho que acompanha a carga de um único íon i .

O trabalho é representado pelo potencial da superfície ψ uma vez que se considera que as únicas interações existentes, em uma solução de eletrólitos, são as de longo alcance do tipo forças de Coulomb (íon-solvente e íon-íon). Então

$$W_i = \frac{z_i \cdot e}{2} \psi_i \quad (41)$$

sendo e carga do elétron ($1,6021773 \cdot 10^{-19}$ C).

Os íons são considerados como cargas elétricas esféricas não polarizadas com distribuição de cargas prevista pela estatística de Maxwell-Boltzmann. No lugar dos íons e moléculas que rodeiam um determinado íon se considera uma nuvem iônica com distribuição contínua de carga e simetria esférica. A nuvem possui uma carga de igual magnitude com sinal oposto. A energia eletrostática devido às interações íon-íon é muito inferior a energia térmica (cinética) das moléculas.

Costa (2011) apresenta o procedimento de dedução do potencial da superfície a partir da lei de Poisson resultando em

$$\psi_i = \frac{z_i \cdot e}{\epsilon_r \cdot \epsilon_o \cdot r} - \frac{z_i \cdot e \cdot \kappa}{\epsilon_r \cdot \epsilon_o} \quad (42)$$

sendo $(\epsilon_r \cdot \epsilon_o)$ a permissividade, r o raio, e κ calculado por

$$\kappa^2 = \frac{8 \cdot \pi \cdot e^2 \cdot N_A \cdot \rho_o \cdot I}{1000 \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_o \cdot R \cdot T} \quad (43)$$

sendo ρ_o a densidade do solvente.

O primeiro termo remete ao potencial do íon e o segundo termo ao potencial devido a outros íons. Considera-se, então, somente o segundo termo.

Substituindo o trabalho e, em seguida, o potencial, tem-se

$$R \cdot T \cdot \ln \gamma_i = - \frac{N_A \cdot (z_i \cdot e)^2 \cdot \kappa}{2 \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_o} \quad (44)$$

O coeficiente de atividade de uma espécie iônica i é dado por

$$\ln \gamma_i = - \left[(2 \cdot \pi \cdot N_A \cdot \rho_o)^{1/2} \cdot \left(\frac{e^2 \cdot N_A}{\epsilon_r \cdot \epsilon_o \cdot R \cdot T} \right)^{3/2} \right] \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I} \quad (45)$$

A equação 45 é a Lei Limite de Debye.

3.1.6 Modelos para Coeficiente de Atividade de Sistemas Salinos

Os primeiros modelos de coeficiente de atividade foram empíricos, contudo os atuais modelos de energia livre de Gibbs de excesso para representação de soluções eletrolíticas são constituídos por um somatório de contribuições. Levam-se em consideração tanto as interações físicas, chamadas de van der Waals (de curto alcance, *short range* - SR), como as de longo alcance (*long range* - LR), ou do tipo eletrostática que é descrita pela teoria de Debye-Hückel (COSTA, 2011). Existem também aqueles modelos que levam em conta as cargas e contam com um termo de médio alcance (*medium range* - MR). O Quadro 8 resume alguns modelos para coeficiente de atividade de sistemas eletrolíticos com solventes.

A grande maioria trata somente do ELV e, conseqüentemente, de eletrólitos fortes, ou seja, que se dissociam facilmente não abordando o equilíbrio químico. Certamente que o modelo UNIQUAC estendido descrito por Iliuta, Thomsen e Rasmussen (2000) e Thomsen, Iliuta e Rasmussen (2004) que aborda o ELV, ESL e equilíbrio químico exige mais

parâmetros como os potenciais químicos padrões e entalpias de formação (consequentemente mais experimentos), e também mais cautela com a manipulação dos dados.

Os estados de referência foram tomados todos simétricos para os solventes exceto para o modelo de Iliuta, Thomsen e Rasmussen (2000) e Thomsen, Iliuta e Rasmussen (2004) que considera a convenção assimétrica, isto é, os solventes como solutos diluídos na água.

Valendo-se das mesmas razões (menor esforço experimental e maior faixa de aplicabilidade) optou-se neste trabalho por modelos que utilizassem o conceito de contribuição de grupos (termo de curto alcance UNIFAC). Estes modelos podem ser classificados de moleculares preditivos como está descrito na próxima seção.

Quadro 8 – Modelos de coeficiente de atividade para soluções eletrolíticas de solventes mistos.

Trabalho	Termos	Equilíbrio	Estado de referência	Solução Química	Características	Parâmetros
JOHSON; FURTER (1960) ²⁶	--	ELV	--	Sistemas água-álcool- sal.	Correlações Empíricas.	Proporção entre a volatilidade relativa e a concentração de sal.
SCHMITT; VOLGEPHOL (1982) ²⁷	--	ELV	--	Sistema ternário dado pelo sistema binário solvente-sal.	Correlações Empíricas.	Equilíbrio dado pela solubilidade em função da temperatura.
MOCK; EVANS; CHEN (1986)	SR = NRTL	ELV ELL	$\gamma_n \rightarrow 1$ quando $x_n \rightarrow 1$	Indissociáveis.	Sem contribuição do termo LR. Capacidade preditiva limitada.	Um parâmetro randômico para cada par de substâncias e dois parâmetros de energia para cada par de substâncias.
CHOU; TANIOKA (1999)	SR = Wilson + potencial eletrostático LR = DH	ELV	$\gamma_n \rightarrow 1$ quando $x_n \rightarrow 1$	Dissociação completa.	Correção da pressão de saturação e criação de “pseudo- coeficientes” para o sistema água-etanol.	Dois parâmetros de Wilson para cada par de substâncias e dois parâmetros de interação solvente-sal.

Fonte: adaptado de ANDERKO; WANG; RAFAL (2002), das referências originais ou *apud* REIS (1996).

²⁶ JOHSON, A. I.; FURTER, W. F. Salt effect in vapor-liquid equilibrium, part II. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 38, p. 78-87, 1960.

²⁷ SCHMITT, D. VOGELPHOL, A. Prediction of the salt effect on the vapour-liquid equilibrium of binary mixtures. **Fluid Phase Equilibrium**, v. 9, p. 167 – 176, 1982.

Quadro 8 – Modelos de coeficiente de atividade para soluções eletrolíticas de solventes mistos.

Trabalho	Termos	Equilíbrio	Estado de referência	Solução Química	Características	Parâmetros
SANDER; FREDENSLUND; RASMUSSEN (1986)	SR = UNIQUAC LR = DH	ELV	$\gamma_{ion} \rightarrow 1$ quando $x_n \rightarrow 1$ e $x_{ion} \rightarrow 0$ $\gamma_n \rightarrow 1$ quando $x_n \rightarrow 1$	Dissociação completa.	ε fixa. Parâmetros UNIQUAC dependentes da concentração. Concentração máxima de 10 mol/kg.	Dois parâmetros físicos e dois parâmetros de interação, um para cada par de componentes e outro para cada par de íons para cada solvente.
MACEDO; SKOVBOG; RASMUSSEN (1990)	SR = UNIQUAC LR = DH	ELV	$\gamma_{ion} \rightarrow 1$ quando $x_n \rightarrow 1$ e $I \rightarrow 0$ $\gamma_n \rightarrow 1$ quando $x_n \rightarrow 1$	Dissociação completa.	Regra de mistura para ε . Parâmetros UNIQUAC dependentes da concentração.	Dois parâmetros físicos e dois parâmetros de interação, um para cada par de componentes e outro para cada par de íons para cada solvente.
LI; POLKA; GMEHLING 1994), LI <i>et al.</i> (2011)	SR = UNIQUAC MR = VIRIAL LR = DH	ELV ESL	$\gamma_{ion} \rightarrow 1$ quando $x_n \rightarrow 1$ e $I \rightarrow 0$ $\gamma_n \rightarrow 1$ quando $x_n \rightarrow 1$	Dissociação completa.	Parâmetros MR dependentes da concentração.	Dois parâmetros físicos, dois parâmetro de interação para cada par de componentes e dois parâmetros de interação do MR para cada par íon-solvente e íon-íon.
ILIUTA; THOMSEN; RASMUSSEN (2000), THOMSEN; ILIUTA; RASMUSSEN (2004)	SR = UNIQUAC LR = DH	ELV ESL	$\gamma_k \rightarrow 1$ quando $x_w \rightarrow 1$ e $x_k \rightarrow 0$ $\gamma_w \rightarrow 1$ quando $x_w \rightarrow 1$	Especiação.	Usa propriedades da água pura no termo DH. Inclui dados de entalpia em excesso.	Dois parâmetros físicos, dois parâmetro de interação para cada par de componentes.

Fonte: adaptado de ANDERKO; WANG; RAFAL (2002), das referências originais ou *apud* REIS (1996).

Quaro 8 – Modelos de coeficiente de atividade para soluções eletrolíticas de solventes mistos.

Trabalho	Termos	Equilíbrio	Estado de referência	Solução Química	Características	Parâmetros
KIKIC; FERMEGLIA; RASMUSSEN (1991)	SR = UNIFAC LR = DH	ELV	$\gamma_{ion} \rightarrow 1$ quando $x_n \rightarrow 1$ e $I \rightarrow 0$ $\gamma_n \rightarrow 1$ quando $x_n \rightarrow 1$	Dissociação completa.	Desvios dependentes dos ajustes dos parâmetros.	Dois parâmetros físicos e um parâmetro de interação para cada par de grupos.
ACHARD; DUSSAP; GROS (1994)	SR = UNIFAC LR = DH	ELV	$\gamma_{ion} \rightarrow 1$ quando $x_n \rightarrow 1$ e $I \rightarrow 0$ $\gamma_n \rightarrow 1$ quando $x_n \rightarrow 1$	Dissociação completa.	Consideração do fenômeno de solvatação somente dos íons na água.	Dois parâmetros físicos, número de hidratação, três parâmetros de interação para cada par de grupos de solvente, dois parâmetros de interação para cada par íon-íon e íon-grupo de solvente.
YAN et al. (1999)	SR = UNIFAC MR = VIRIAL LR = DH	ELV	$\gamma_{ion} \rightarrow 1$ quando $x_n \rightarrow 1$ e $I \rightarrow 0$ $\gamma_n \rightarrow 1$ quando $x_n \rightarrow 1$	Dissociação completa.	Parâmetros MR dependentes da concentração. Parâmetros de interação dos grupos em ambos UNIFAC e MR.	Dois parâmetros físicos, dois parâmetro de interação para cada par de grupos de solventes e dois parâmetros de interação do MR para cada par íon-grupo de solvente e íon-íon.
AZNAR; TELLES (2001)	SR = UNIFAC- Dortmund	ELV	$\gamma_n \rightarrow 1$ quando $x_n \rightarrow 1$	Dissociação completa.	Equacionamento igual ao original com estimação dos parâmetros.	Dois parâmetros físicos para cada grupo e três parâmetros de interação para cada par de grupos.

Fonte: adaptado de ANDERKO; WANG; RAFAL (2002), das referências originais ou *apud* REIS (1996).

3.1.7 Modelos Termodinâmicos Moleculares Preditivos para Coeficiente de Atividade de Sistemas Salinos

Neste trabalho, assim como em Lei et al. (2008), considera-se como modelos termodinâmicos moleculares preditivos aqueles modelos que podem descrever o equilíbrio de fases uma vez que são conhecidas a estrutura molecular ou as propriedades físicas dos componentes puros da mistura. Os modelos termodinâmicos moleculares preditivos podem ser classificados em duas categorias: aqueles relacionados a dados experimentais (por exemplo, o UNIFAC estendido, cujos parâmetros de interação são obtidos experimentalmente e as propriedades termodinâmicas são coletadas com base nos parâmetros de cada grupo atômico constituinte da molécula presente na mistura) e aqueles sem relação a dados experimentais ou chamado de *priori predictive models* (por exemplo, a teoria das partículas em escala, deduzida da termodinâmica e da física estatísticas).

Existem basicamente três tipos de modelos termodinâmicos moleculares preditivos para sistemas salinos baseados na primeira categoria, ainda no contexto da termodinâmica clássica, mais utilizadas (HENDRIKS et al., 2010) e de mais fácil compreensão. Esses modelos são extensões do método de contribuição de grupo (UNIFAC) e são descritos a seguir.

Modelo apresentado por Kikic, Fermeglia e Rasmussen

Sander, Fredenslund e Rasmussen (1986) apresentaram um modelo de descrição dos efeitos salinos no ELV de misturas aquosas com solvente. Esse modelo combina um termo de Debye-Hückel com um termo do UNIQUAC modificado com parâmetros dependentes da concentração. Kikic, Fermeglia e Rasmussen (1991) modificaram esse modelo em dois aspectos:

- 1) O termo de Debye-Hückel representando o termo de longo alcance (LR – *long range*) das forças eletrostáticas foi calculado de acordo com a teoria das soluções de McMillan-Mayer como descrito por Cardoso e O’Coneell (1987)²⁸;

²⁸ CARDOSO, M.; O’CONEELL, J. P. Activity coefficients in mixed solvent electrolyte solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 33, p. 315, 1987.

- 2) O termo UNIQUAC foi substituído por um termo UNIFAC (FREDENSLUND; GMEHLING; RASMUSSEN, 1977) para o termo de curto alcance (SR – *short range*) das interações físicas com parâmetros de interação independentes da concentração.

O coeficiente de atividade γ_n do solvente n na mistura é calculado como

$$\ln \gamma_n = \ln \gamma_n^{D-H} + \ln \gamma_n^C + \ln \gamma_n^R \quad (46)$$

onde $\ln \gamma_n^{D-H}$ é o termo de Debye-Hückel e $\ln \gamma_n^C$ e $\ln \gamma_n^R$ representam as contribuições combinatorial e residual do UNIFAC já descritos na seção 3.1.4.

O termo de Debye-Hückel é calculado como descrito em MACEDO *et al.* (1990).

$$\ln \gamma_n^{D-H} = \frac{2AM_n d}{b^3 d_n} \left[1 + b\sqrt{I} - \frac{1}{1 + b\sqrt{I}} - 2 \ln(1 + b\sqrt{I}) \right] \quad (47)$$

sendo M_n o peso molecular do solvente n , I a força iônica da solução, d_n a densidade molar do solvente n puro, neste caso, calculado das tabelas do *Design Institute for Physical Properties* (DIPPR), d é a densidade molar da mistura de solventes, e A e b são parâmetros de Debye-Hückel.

$$A = 1,327757 \cdot 10^5 \cdot d_n^{1/2} / (\varepsilon \cdot T)^{3/2} \quad (48)$$

$$b = 6,359696 \cdot d_n^{1/2} / (\varepsilon \cdot T)^{1/2} \quad (49)$$

A densidade da mistura de solventes é dada pela equação seguinte empírica.

$$d = \sum_n v_n d_n \quad (50)$$

sendo v_n a fração volumétrica do solvente n na fase líquida livre de sal (*salt free*) definida como

$$v_n = x'_n V_n / \sum_i x'_i V_i \quad (51)$$

sendo x'_i a fração molar na fase líquida do solvente i em base livre de sal, e V_i o volume molar de solvente i . A constante dielétrica, ε , da mistura de solventes é obtida dos valores dos solventes puros, ε_n , e da regra empírica de mistura de Oster²⁹. Para uma mistura binária, pode ser aproximada a

²⁹ FRANKS, F. **Water, A comprehensive treatise**. New York: Plenum. 1973.

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + [(\varepsilon_2 - 1)(2\varepsilon_2 + 1)/2\varepsilon_2 - (\varepsilon_1 - 1)]\nu_n \quad (52)$$

Para misturas multicomponentes, Boer, Sokolik e Martin (2007) avaliaram várias regras de mistura em aerossóis aquosos multicomponentes, dentre elas a da constante dielétrica pela média volumétrica (para sistema binário). Contudo, dividiram o estudo em sistemas binários, ternários e quaternários, sendo, desse modo, inaplicáveis para o estudo em questão.

Assim, a constante dielétrica da mistura multicomponente foi calculada pela equação 63 considerando somente água e etanol, apesar das constantes dielétricas dos demais componentes serem diferentes (Tabela 9).

Neste caso, os parâmetros de volume e de área de superfície dos íons foram retirados de Macedo, Skovborg e Rasmussen (1990). Os parâmetros de interação entre os grupos dos solventes não mudam. No modelo de Kikic, Fermeglia e Rasmussen (1991) os parâmetros de interação dos grupos foram estimados entre os íons (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- e CH_3COO^-) e os grupos dos solventes (CH_2 , OH , CH_3OH , H_2O e CH_3CO). Todos os parâmetros utilizados são informados nas Tabela 9, Tabela 10 e Tabela 11.

Tabela 9 – Informações dos solventes.

Solvente	Massa molar (g/mol)	Volume molar (m^3/kmol)	Constante dielétrica
Água	18,0152	0,01807	80,1
Etanol	46,0688	0,05868	25,3
Álcool isoamílico	88,1492	0,10922	15,6
Propanol	60,0956	0,07514	20,8
Isobutanol	74,1224	0,09291	17,93
Glicerol	92,0944	0,07319	46,53

Fonte: KOREAN DATA BANK – KDB (2012).

Tabela 10 - Parâmetros R_k , Q_k utilizados no modelo apresentado por Kikic, Fermeglia e Rasmussen.

Grupo k	R_k	Q_k
K	3	3
Ace	2,05	1,9
Ca	1	1
Cl	0,9861	0,9917

Fonte: KIKIC; FERMEGLIA; RASMUSSEN (1991).

Tabela 11 – Parâmetro a_{nm} (K) utilizado no modelo apresentado por Kikic, Fermeglia e Rasmussen.

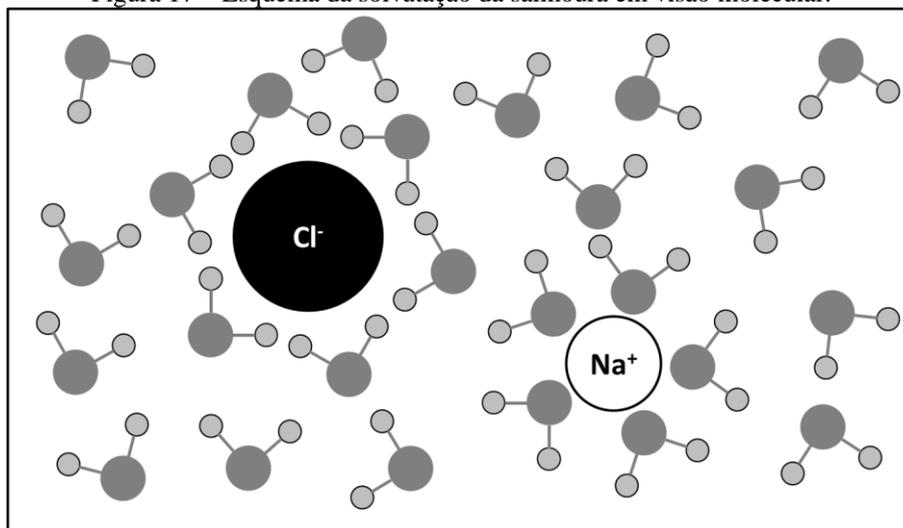
Grupo k	CH ₃	CH ₂	CH	OH	H ₂ O	cátion	ânion
K- k	753,2	753,2	753,2	30,79	-284,2	0	96,12
k -K	103,7	103,7	103,7	87,98	99,73	0	589,9
Ace- k	415,67	415,67	415,67	-289,9	423,3	589,9	0
k -Ace	105,47	105,47	105,47	102,3	84,05	96,12	0
Grupo k	CH ₃	CH ₂	CH	OH	H ₂ O	Ca	Cl
Ca- k	9655,4	9655,4	9655,4	3343,7	-838,2	0	4166,3
k -Ca	-433,2	-433,2	-433,2	5779,7	-897,2	0	21,983
Cl- k	1991,2	1991,2	1991,2	-367,7	-230,2	21,983	0
k -Cl	68,14	68,14	68,14	-586,4	-982,5	4166,3	0

Fonte: KIKIC; FERMEGLIA; RASMUSSEN (1991).

Modelo apresentado por Achard, Dussap e Gros

Achard, Dussap e Gros (1994) desenvolveu um modelo em que o termo LR devido às forças eletrostáticas foi representada na forma da lei de Debye-Hückel conforme Pitzer^{30,31}, e o termo SR dado pelas interações físicas dado pelo modelo UNIFAC. Incorporaram ao modelo UNIFAC (LARSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1987) equações de solvatação para representar a hidratação dos íons na solução aquosa (formação de *clusters* de água, Figura 17).

Figura 17 – Esquema da solvatação da salmoura em visão molecular.



Fonte: elaborada pela autora.

³⁰ Pitzer, K.S. Thermodynamics of electrolytes: I. Theoretical basis and general equations. **Journal of Physical Chemistry**, v. 77, p. 268–277, 1973.

³¹ Pitzer, K.S., Electrolytes: from dilute solutions to fused salts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 102, p. 2902-2906, 1980.

O equacionamento do coeficiente de atividade para o solvente n fica

$$\ln \gamma_n = \ln \gamma_n^{LR} + \ln \gamma_n^{SR} \quad (53)$$

O termo $\ln \gamma_n^{LR}$ é zero, uma vez que é proporcional a carga do componente (que para os solventes é zero).

Os coeficientes de atividade de curto alcance da água e dos outros solventes são respectivamente

$$\gamma_1^{SR} = \gamma_1^{SR,H} \frac{x_1^H}{x_1} \quad (54)$$

$$\gamma_i^{SR} = \gamma_i^{SR,H} \frac{x_i^H}{x_i} \left(\gamma_1^{SR,H} x_1^H \right)^{-Nh_i} \quad (55)$$

sendo $\gamma_1^{SR,H}$ e $\gamma_i^{SR,H}$ são calculados pelo modelo UNIFAC usando as frações molares, x_i^H , e os parâmetros estruturais, R_k^H e Q_k^H , dos componentes hidratados.

$$x_1^H = \frac{x_1 - \sum_{j=2}^N Nh_j x_j}{1 - \sum_{j=2}^N Nh_j x_j} \quad (56)$$

$$x_i^H = \frac{x_i}{1 - \sum_{j=2}^N Nh_j x_j} \quad (57)$$

$$R_k^H = R_k + Nh_k R_1 \quad (58)$$

$$Q_k^H = Q_k + Nh_k Q_1 \quad (59)$$

sendo Nh_k o número de hidratação do grupo k na diluição infinita.

A contribuição combinatória do coeficiente de atividade UNIFAC (LARSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1987) é dada por

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} \quad (60)$$

com

$$\Phi_i = x_i r_i^{2/3} / \sum_j x_j r_j^{2/3} \quad (61)$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (62)$$

A contribuição residual do coeficiente de atividade UNIFAC é dada por

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (63)$$

com

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \psi_{mk} \right) - \sum_m \left(\theta_m \psi_{km} / \sum_p \theta_p \psi_{pm} \right) \right] \quad (64)$$

$$\theta_m = Q_m X_m / \sum_p Q_p X_p \quad (65)$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_p v_p^{(j)} x_j} \quad (66)$$

$$\psi_{mm} = \exp[-a_{mm}/RT] \quad (67)$$

sendo $a_{ij} = a_{ij,1} + a_{ij,2}(T - 298,15K) + a_{ij,3} \left(T \cdot \ln \frac{T}{298,15K} + T - 298,15 \right)$ se i e j forem

solventes ou $a_{ij} = u_{ij} - u_{jj}$ se uma das espécies for iônica. Sendo $\Gamma_k^{(i)}$ calculado como Γ_k para uma solução hipotética de referência com substância i pura.

Não há influência da hidratação nos coeficientes de atividade dos solventes orgânicos. O modelo de Achard, Dussap e Gros (1994) somente adiciona um parâmetro de interação íon-solvente e o número de hidratação na base do modelo UNIFAC, negligenciando as diferenças entre os parâmetros de interação íon-íon.

Os parâmetros de interação foram estimados entre os íons (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ , F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- e SO_4^{2-}) e os grupos dos solventes (CH_2 , OH , CH_3OH , H_2O e CH_3CO). Os parâmetros utilizados no trabalho são apresentados nas Tabela 12, Tabela 13, Tabela 14 e Tabela 15.

Tabela 12 – Parâmetros R_k , Q_k e Nh_k utilizados no modelo apresentado por Achard, Dussap e Gros.

Grupo k	R_k	Q_k	Nh_k
CH_3	0,9011	0,848	--
CH_2	0,6744	0,540	--
CH	0,4469	0,228	--
OH	1,0000	1,200	--
H_2O	0,9200	1,400	--
Ca	0,1630	0,297	3,08
Cl	0,9860	0,992	0,00

Fonte: ACHARD; DUSSAP; GROS (1994).

Tabela 13 – Parâmetro $a_{ij,k}$ (K) utilizado no modelo apresentado por Achard, Dussap e Gros.

$a_{ij,k}$ (K)	CH ₃ , CH ₂ , CH	OH	H ₂ O
CH ₃ , CH ₂ , CH	0,0	972,8	1857,0
	0,0	0,2687	-3,322
	0,0	8,773	-9,0
OH	637,5	0,0	155,6
	-5,832	0,0	0,3761
	-0,8703	0,0	-9,0
H ₂ O	410,7	-47,15	0,0
	2,868	-0,4947	0,0
	9,0	8,65	0,0

Fonte: ACHARD; DUSSAP; GROS (1994).

Tabela 14 – Parâmetro u_{ij} (K) utilizado no modelo apresentado por Achard, Dussap e Gros.

u_{ij} (K)	CH ₃ , CH ₂ , CH	OH	H ₂ O
Ca	1616,9	-353,2	-649,9
Cl	2500,0	-913,2	-1054,0

Fonte: ACHARD; DUSSAP; GROS (1994).

Tabela 15 – Parâmetro u_{ij} (K) utilizado no modelo apresentado por Achard, Dussap e Gros.

Grupo j	alcano- alcano	álcool- álcool	água- água	cátion- cátion	ânion- ânion
u_{ij} (K)	746,3	-497,3	-700	2500,0	2500,0

Fonte: ACHARD; DUSSAP; GROS (1994).

Modelo apresentado por Yan et al.

O modelo de Yan et al. (1999) também chamado de LIFAC foi desenvolvido através do modelo LIQUAC^{32, 33}. A energia livre de Gibbs de excesso consiste de três termos: um termo de Debye-Hückel que representa as interações de LR causada pelas forças eletrostáticas de Coulomb, um termo virial que considera as interações MR dos efeitos íon-dipolo, um termo UNIFAC (FREDENSLUND; GMEHLING; RASMUSSEN, 1977) que representa as interações SR.

A expressão para o coeficiente de atividade do solvente n é:

$$\ln \gamma_n = \ln \gamma_n^{LR} + \ln \gamma_n^{MR} + \ln \gamma_n^{SR} \quad (68)$$

³² LI, J.; POLKA, H. M.; GMEHLING, J. A g^E model for single and mixed solvent electrolyte systems. 1. Model and results for strong electrolytes. **Fluid Phase Equilibria**, v. 94, p. 89 – 114, 1994.

³³ LI, J.; LIN, Y.; GMEHLING, J. g^E model for single- and mixed-solvent electrolyte systems. 3. Prediction of salt solubilities in aqueous electrolyte systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 1602 – 1609, 2005.

Os termos γ_n^{LR} e γ_n^{SR} são os mesmos de Kikic, Fermeglia e Rasmussen (1991). Yan et al. (1999) destaca que a validade física para o primeiro termo da equação é limitada às regiões de grande diluição. O propósito desse termo é fornecer a lei limite a diluição infinita.

O termo γ_n^{MR} é calculado da seguinte forma:

$$\ln \gamma_n^{MR} = \sum_k v_k^{(n)} \ln \gamma_k^{MR} \quad (69)$$

sendo $v_k^{(n)}$ o número de grupos do tipo k no solvente n , e γ_k^{MR} o coeficiente de atividade do grupo k na mistura pela contribuição MR dada por

$$\begin{aligned} \ln \gamma_k^{MR} = & \sum_{ion} B_{k,ion}(I) m_{ion} - \frac{M_k \sum_k \sum_i v_k^{(i)} x'_i}{M} \sum_k \sum_{ion} [B_{k,ion}(I) + IB'_{k,ion}(I)] x'_k m_{ion} \\ & - M_k \sum_c \sum_a [B_{c,a}(I) + IB'_{c,a}(I)] m_c m_a \end{aligned} \quad (70)$$

sendo x'_k a fração molar do grupo k do solvente em base livre de sal, m_i a molalidade do íon (ion), cátion (c) ou ânion (a), M_k a massa molecular do grupo k do solvente, M é a massa molecular da mistura de solventes, e $B'_{i,j}(I)$ é igual a $dB_{i,j}(I)/dI$.

Os parâmetros de interação $B_{i,j}(I)$ são descritos por Li, Polka, Gmehling (1994).

$$B_{c,a} = b_{c,a} + c_{c,a} \exp(-I^{1/2} + 0,13.I) \quad (71)$$

$$B_{k,ion} = b_{k,ion} + c_{k,ion} \exp(-1,2.I^{1/2} + 0,13.I) \quad (72)$$

sendo $b_{i,j}$ e $c_{i,j}$ parâmetros de interação MR das espécies i e j ($b_{i,j} = b_{j,i}$, $c_{i,j} = c_{j,i}$, $b_{i,i} = c_{i,i} = 0$) e I a força iônica.

Somente os parâmetros virial foram estimados, os demais foram obtidos de Hansen et al. (1991)³⁴ *apud* Yan et al. (1999). Os parâmetros de interação foram estimados entre os íons (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ , F^- , Cl^- , I^- , Br^- , NO_3^- , SCN^- e CH_3COO^-) e os grupos dos solventes (CH_2 , OH , CH_3OH , H_2O , CH_2CO , CCOO e CH_2O). Todos os parâmetros virial utilizados estão documentados nas Tabela 16 e Tabela 17.

³⁴ Hansen, H.K.; et al. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 5. Revision and Extension. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 30, p. 2352 – 2355, 1991.

Tabela 16 – Parâmetros $b_{k,ion}$ e $c_{k,ion}$ utilizado no modelo apresentado por Yan.

grupo k - íon	$b_{k,ion}$	$c_{k,ion}$	grupo k - íon	$b_{k,ion}$	$c_{k,ion}$
alcano-K	-0,1762	-0,2235	OH-Ca	0,0160	2,5117
alcano-Ace	0,4096	-0,5012	OH-Cl	-0,1575	-0,3737
alcano-Ca	-0,8179	-1,1583	H ₂ O-K	-0,0015	-0,0300
alcano-Cl	0,2971	0,3430	H ₂ O-Ace	-0,1229	0,0218
OH-K	0,5555	0,4022	H ₂ O-Ca	-0,7894	-0,0491
OH-Ace	-1,0371	1,5768	H ₂ O-Cl	0,1284	0,0196

Fonte: YAN *et al.* (1999).Tabela 17 – Parâmetros $b_{c,a}$ e $c_{c,a}$ utilizado no modelo apresentado por Yan.

íon-íon	$b_{c,a}$	$c_{c,a}$
K-Ace	0,2877	0,3983
Ca-Cl	0,6405	-0,5258

Fonte: YAN *et al.* (1999).

Esse modelo se diferencia dos outros dois anteriores focando principalmente na contabilização da carga dipolo e da carga dipolo induzida das interações entre os grupos dos solventes e dos íons. Os parâmetros de interação de grupos UNIFAC entre os grupos dos solventes se mantêm constante, contudo entre os íon-íon e íon-solvente são tidos como zero.

Modelo utilizado por Aznar e Telles

Dahl e Macedo (1992)³⁵ negligenciam o termo de Debye-Hückel no modelo do coeficiente de atividade, mostrando que este não altera o comportamento do ELV, apesar de ser essencial para o cálculo da atividade iônica na fase aquosa. Então, Aznar e Telles (2001) utilizam o modelo UNIFAC-Dortmund para predição de dados de ELV de sistemas eletrolíticos sem um termo LR.

O coeficiente de atividade para os solventes é calculado da forma (GMEHLING; LI; SCHILLER, 1993):

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (73)$$

sendo

³⁵ DAHL, S.; MACEDO, E. A. The MHV2 model: a UNIFAC-based equation of state model for vapo-liquid and liquid-liquid equilibrium of mixtures with strong electrolytes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 31, p. 1195 – 1201, 1992.

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi'_i}{x_i} + 1 - \frac{\Phi'_i}{x_i} - 5q_i \left(1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) \quad (74)$$

$$\Phi'_i = \frac{x_i r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (75)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (76)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (77)$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} \cdot R_k \quad (78)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} \cdot Q_k \quad (79)$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (80)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \psi_{mk} \right) - \sum_m \left(\theta_m \psi_{km} / \sum_p \theta_p \psi_{pm} \right) \right] \quad (81)$$

sendo $\Gamma_k^{(i)}$ calculado como Γ_k para uma solução hipotética de referência com substância i pura assim como no modelo UNIFAC original.

O parâmetro de energia é dependente da temperatura conforme (GMEHLING; LI; SCHILLER, 1993):

$$\psi_{mn} = \exp \left(- \frac{a_{mn} + b_{mn} T + c_{mn} T^2}{T} \right) \quad (82)$$

Os parâmetros físicos (Tabela 18) para os solventes foram retirados de Gmehling, Li e Schiller (1993) para os grupos dos solventes e de Macedo, Skovborg e Rasmussen (1990) para os íons. Os três parâmetros de interação (Tabela 19) foram estimados entre os íons (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , Br^- , NO_3^- e CH_3COO^-) e os grupos dos solventes (CH_2 , OH , CH_3OH , H_2O e CH_3CO).

Tabela 18 - Parâmetros R_k e Q_k utilizados no modelo apresentado por Aznar e Telles.

Grupo k	R_k	Q_k	Grupo k	R_k	Q_k
CH ₃	0,6325	1,0608	H ₂ O	1,7334	2,4561
CH ₂	0,6325	0,7081	K	3	3
CH	0,6325	0,3554	Ace	2,05	1,9
OHp	1,2302	0,8927	Ca	1	1
OHs	1,0630	0,8663	Cl	0,9861	0,9917

Fonte: AZNAR; TELLES (2001).

Tabela 19 – Parâmetros de interação utilizados no modelo apresentado por Aznar e Telles.

m	n	a_{mn}	b_{mn}	c_{mn}	a_{nm}	b_{nm}	c_{nm}
alcano	OH	2777,0	-4,6740	0,1551	1606,0	-4,7460	$9,181 \cdot 10^{-2}$
alcano	H ₂ O	1391,3	-3,6156	0,1144	-17,253	0,8389	$9,021 \cdot 10^{-2}$
alcano	K	-2071,6	0,2280	0	12803	5,1318	0
alcano	Ace	11539	0,6448	0	-90,480	0,0202	0
alcano	Ca	3301,9	-1.1392	0	9829,3	-27,36	0
alcano	Cl	6731,4	47	0	-7424,5	20,728	0
OH	H ₂ O	-801,90	3,8240	-0,7514	1460	-8,6730	0,01641
OH	K	-7007,6	14,053	0	-2974,7	8,1759	0
OH	Ace	-117,90	-0,0098	0	28,536	-0,0150	0
OH	Ca	13532	-37,194	0	-4932,8	17,958	0
OH	Cl	4286,2	-62,547	0	4950,2	-15,522	0
H ₂ O	K	-5616,8	0,4801	0	-481,55	-0,0051	0
H ₂ O	Ace	845,74	0	0	-429,01	0	0
H ₂ O	Ca	324,90	0	0	-1199,0	0	0
H ₂ O	Cl	5,3069	0,4377	0	-144,82	-0,0174	0
K	Ace	372,64	0,0012	0	-6012,6	0,0074	0
Ca	Cl	-570,39	-51,551	0	3632,0	36,131	0

Fonte: AZNAR; TELLES (2001).

Resultados Comparativos dos Modelos Encontrados na Literatura

O modelo apresentado por **Kikic, Fermeglia e Rasmussen (1991)** para o sistema etanol-água-acetato de potássio (*utilizado para predição dos parâmetros*), obteve desvios absolutos de 24,4 mmHg na pressão e 0,042 na fração molar de etanol na fase vapor e o modelo de Macedo, Skovborg e Rasmussen (1990) desvios de 47,6 mmHg e 0,013. Para o sistema etanol-água-cloreto de cálcio (*dados preditos*), o desvio médio relativo percentual em módulo da fração molar de etanol na fase vapor para concentrações de sal de 5, 10 e 15 % foram, respectivamente: 3,70; 2,67 e 5,40. Maiores que os resultados seguindo o modelo de Sander, Fredenslund e Rasmussen (1986): 1,19; 0,90 e 2,76.

O limite da validade do modelo proposto por **Achard, Dussap e Gros (1994)** é a inclusão de todas as moléculas de água em *clusters*. Em soluções aquosas, a suposição da constante de solvatação sobre toda a faixa de concentração de sal é válida para sistemas onde a solubilidade do sal está entre 5 e 10 mol por kg de água. Para grandes concentrações de sal, a inclusão das moléculas de água como clusters resultaria numa fração molar de água negativa. Então o modelo não deve ser usado para prever o comportamento de soluções aquosas de CaCl_2 e LiCl perto da sua concentração de saturação que é próxima de 20 mol/kg. Nesse artigo não são considerados a dissociação de ácidos fracos como o acetato, uma vez que este é entendido como formado por dois grupos CH_3 e COO^- . Para o sistema etanol-água-cloreto de cálcio (*utilizado para predição dos parâmetros* juntamente com outros sistemas com o CaCl_2), os autores obtiveram desvios absolutos de temperatura e fração molar de etanol na fase vapor de 1,288 K e 0,019 em contraposição a 1,389 K e 0,031 do modelo de Kikic, Fermeglia e Rasmussen (1991). Contudo, vale considerar os limites do modelo, inclusive a não predição para o íon acetato.

YAN et al. (1999), para o sistema etanol-água-acetato de potássio para frações molares de sal de 0,066; 0,085 e 0,150, obtiveram desvios médios absolutos nas temperaturas e nas frações molares de etanol na fase vapor de, respectivamente: 1,34 K; 1,46 K; 4,46 K; 0,024; 0,025; 0,025. Os resultados comparados com os modelos de Sander, Fredenslund e Rasmussen (1986), Kikic, Fermeglia e Rasmussen (1991) e **LI et al. (1994)** foram próximos.

Aznar e Telles (2001) obtiveram desvios absolutos médios de até 0,0697 atm e 0,093 (fração molar de etanol na fase vapor) para o sistema etanol-água-cloreto de cálcio, e 0,2697 atm e 0,050 para o sistema etanol-água-acetato de potássio.

A Tabela 20 mostra um resumo dos resultados obtidos pelos autores. A literatura apresenta somente a comparação entre os modelos a cada par (todos se comparando ao de Kikic, Fermeglia e Rasmussen). Pelos desvios médios absolutos ou relativos fornecidos pelos autores também não se pode afirmar qualquer grau de comparação entre os quatro modelos, uma vez que esses desvios dependem da quantidade de sistemas que foram utilizados para estimar os parâmetros e para calcular os próprios desvios.

Tabela 20 – Resumo dos resultados obtidos pelos autores na aplicação de seus modelos.

Trabalho	KFR	ADG	YAN	AT
Desvio médio relativo (%) ou absoluto de todos os sistemas testados pelos autores				
Pressão	9%	4%	0,450 kPa	8,1364 kPa
y	4%	4%	0,0190	0,051
Desvio médio absoluto dos sistemas testados a fim de comparação				
T (K)	1,398	0,900		
y	0,045	0,020		
T (K)	1,25		0,62	
y	0,039		0,017	
P (atm)	0,0405			0,0446
y	0,039			0,043

Fonte: elaborada pela autora.

KRF: KIKIC; FREDENSLUND; RASMUSSEN. ADG: ACHARD; DUSSAP; GROS. YAN: YAN et al.. AT: AZNAR; TELLES.

3.2 Modelagem da Coluna de Destilação Extrativa

Uma vez determinado o equilíbrio líquido-vapor, o problema deve ser resolvido em uma dimensão maior: na dimensão do processo da coluna de destilação extrativa.

A modelagem de colunas de destilação já está bem desenvolvida atualmente. A simulação de processos por estágios de equilíbrio data de 1893, quando Sorel publicou equações simplificadas para destilação estacionária. O equacionamento incluía balanços de massa, total e parcial, e balanços de energia. Ponchon e Savarit em 1921 tomaram como base as equações de Sorel para criar o método de cálculo de separação para sistemas binários. Em 1925, com algumas simplificações adicionais que restringiam o balanço de energia ao prato de alimentação, surgiu outro método gráfico, o método de McCabe e Thiele (KOOIJMAN, 1995).

Embora as equações básicas do balanço de massa e energia sejam conhecidas desde a década de 40, só em meados da década de 70 e 80, com o desenvolvimento dos computadores, foi possível usar tais equações de uma maneira eficiente para a simulação do comportamento das colunas. Métodos numéricos, como Naphtali-Sandholm, Runge-Kutta e Euler modificado (POIANI, 1985), eram utilizados para resolver o sistema de equações.

As principais vantagens do método rigoroso proposto por Naphtali e Sandholm (1971) estão relacionadas à flexibilidade, sendo que as várias alimentações e retiradas laterais de

produtos podem ser admitidas, bem como as condições no refeedor e condensador podem ser especificadas, há possibilidade de consideração de soluções não ideais e de eficiências de Murphree do prato e há rápida convergência quando a solução é aproximada (LIGERO, 1999).

Neste trabalho é utilizado um método rigoroso de solução da coluna em estado estacionário, ou seja, de cálculo de suas vazões, composições e temperaturas a cada estágio simultaneamente pelas equações de balanço de massa e energia e de equilíbrio, sendo contabilizada nessas últimas uma eficiência de Murphree.

3.2.1 Hipóteses e Considerações

As principais hipóteses e considerações levadas em conta na modelagem da coluna estão listadas a seguir:

- Quanto às condições de contorno:
 - Assume-se condensador total e refeedor parcial (este último quando utilizado);
 - A coluna é adiabática, ou seja, a capacidade térmica do metal da coluna é desprezada e a troca de calor ocorre somente no condensador e refeedor.
- Quanto à hidráulica do estágio:
 - Insignificante *holdup* de vapor, isto é, o acúmulo de vapor no estágio é muito menor que o acúmulo de líquido desse modo os efeitos do *holdup* do vapor são considerados pequenos;
 - Volume do *holdup* do líquido constante em todos os pratos e no condensador;
 - Coluna isobárica a pressão atmosférica nas avaliações preliminares. Nas simulações do processo, queda de pressão constante através da coluna (valor definido no item 3.4).
- Quanto à composição das correntes de vapor e líquido:
 - Mistura perfeita com solubilização e dissociação total dos sais se presentes;

- As equações de balanço e de equilíbrio de fases são escritas apenas para os componentes voláteis, para os sais são realizados balanços de massa simples (LIGERO, 1999);

Eficiência de Murphree

As propriedades hidrodinâmicas do fluxo como a viscosidade e a taxa de escoamento de gás afetariam o regime do fluxo, como também a taxa de transferência de massa, a qual é afetada pela difusividade. Quando o cálculo da coluna é formulado a partir da abordagem de estágios em equilíbrio, desprezam-se todos os efeitos que distanciariam o estado real do estágio do estado de equilíbrio hipotético.

A maior incerteza no cálculo de colunas de destilação se encontra na quantificação dos desvios do equilíbrio que ocorrem em colunas reais. A eficiência η é o fator que mede o desempenho da separação, permitindo a conversão do número de pratos ideais (estágios de equilíbrio) necessários à separação em número de estágios reais. É vasto o número de variáveis que interferem no desempenho de uma coluna, podendo ser de caráter físico (dependente do sistema e da composição) ou de caráter geométrico (dependente do equipamento e do projeto). Geralmente, os resultados provenientes de um dado estudo aplicam-se para condições específicas estudadas e não podem ser estendidas de modo imediato e simples a outros casos (PESCARINI, 1996).

A definição de Murphree (1925) relaciona o comportamento de um prato real com o de um prato ideal mediante o grau de contato entre o líquido e o vapor, admitindo-se que o líquido esteja completamente misturado no prato. A eficiência pode ser definida para as fases gasosa e líquida, respectivamente (PESCARINI, 1996):

$$\eta_{i,j}^V = \frac{y_{i,j} - y_{i,j+1}}{y_{i,j}^* - y_{i,j+1}} \quad (83)$$

$$\eta_{i,j}^L = \frac{x_{i,j-1} - x_{i,j}}{x_{i,j-1} - x_{i,j}^*} \quad (84)$$

Para misturas binárias as eficiências de Murphree são as mesmas, sejam elas escritas em termos do componente mais volátil ou menos volátil. Para misturas multicomponentes, a eficiência calculada para qualquer uma das fases pode ser diferente para diferentes componentes, podendo ser negativa (WANKAT, 2007). Para eficiências de Murphree para a fase vapor são sempre não nulas, finitas e positivas (HOLLAND; McMAHON, 1970).

Muitas vezes a eficiência correspondente ao componente chave, o componente de maior interesse no caso de uma separação multicomponente, pode ser usada satisfatoriamente para os componentes restantes, reduzindo a eficiência para um único valor constante em toda a coluna (POIANI, 1985). Neste trabalho, a eficiência de Murphree do vapor foi tomada como sendo de 70% para coluna extrativa com glicerol e 60 % para a salina de acordo com Ligerio e Ravagnani (2003).

Cálculo da Pressão de Vapor

A pressão de vapor P_i^{sat} pode ser calculada da forma

$$P_i^{sat} = \int_0^T \frac{\Delta H_i^{LV}}{T \cdot \Delta V_i^{LV}} dT \quad (85)$$

ou pode-se empregar correlações. Neste trabalho foi utilizada a correlação encontrada na *Korean Data Bank* (KDB) expressa por

$$P_i^{sat} = \exp\left(A \cdot \ln T + \frac{B}{T} + C + D \cdot T^2\right) \quad (86)$$

sendo P_i^{sat} em kPa, T a temperatura em Kelvin e A , B , C e D parâmetros estimados experimentalmente. Os parâmetros são informados na Tabela 21.

Tabela 21 – Parâmetros da correlação para o cálculo da pressão de vapor.

Substância	Parâmetro A	Parâmetro B	Parâmetro C	Parâmetro D	Faixa de temperatura (K)
Água	-7,342973	-7276,391	67,02455	$4,161914 \cdot 10^{-6}$	274,15 – 647
Etanol	-5,089412	-6606,453	53,1703	$5,954048 \cdot 10^{-7}$	159,05 – 516,25
Álcool isoamílico	-13,63252	-10666,42	112,2969	$3,265113 \cdot 10^{-6}$	274,15 – 647
Propanol	-7,702226	-8002,693	71,71697	$3,950448 \cdot 10^{-7}$	146,95 – 536,71
Isobutanol	-29,61931	-14106,2	214,5658	$2,126631 \cdot 10^{-5}$	165,15 – 547,73
Glicerol	-21,25867	-16726,26	165,5099	$1,10048 \cdot 10^{-5}$	290,15 - 723

Fonte: KOREAN DATA BANK – KDB (2012).

Cálculo das Entalpias Molares

Grande parte dos trabalhos da década de 90 como Jiménez (1995), Reis (1996), Rocha (1998) e Ligerio (1999) não levam em conta a presença de sal nos cálculos de entalpia tanto da fase vapor quanto da líquida. Eles alegam que os sais não compõem em momento algum a

fase vapor, ao mesmo tempo em que sua contribuição é pequena na fase líquida (uma vez que sua capacidade calorífica é menor que de outros componentes).

HASHEMI et al. (2011) e Llano-Restrepo e Aguilar-Arias (2003) levam em consideração a presença do sal na entalpia do líquido utilizando o equacionamento proposto por Liu e Watanasiri³⁶ (1999). Contudo o modelo abrange somente a água e mais um solvente, fato que impede sua aplicação neste trabalho que utiliza uma mistura multicomponente.

Jiménez (1995) considerou o calor de mistura para a água e etanol calculando a entalpia de excesso de acordo com Fredenslund, Gmehling e Rasmussen (1977). Entretanto, Giordano (1985) estudou que para o sistema etanol-água a entalpia de mistura não afeta na consistência de dados de equilíbrio, ao menos a pressões baixas ou moderadas.

Dessa maneira, optou-se por calcular a entalpia molar tanto da fase vapor quanto da fase líquida como o somatório das entalpias dos componentes voláteis desprezando o calor de mistura e as entalpias dos sais.

O estado padrão foi considerado gás ideal a 298,15 K e 100 kPa e a entalpia de formação padrão do gás ideal (Tabela 22) foi obtida no banco de dados do KDB, do NIST ou do DIPPR.

Tabela 22 – Entalpias padrão de formação do gás ideal (a 25°C) dos solventes.

Solvente	$H_f^{o,gi}$ (kJ/mol)
Água	-242000
Etanol	-235000
Álcool isoamílico	-302300
Propanol	-256600
Isobutanol	-283400
Glicerol	-585300

Fonte: KOREAN DATA BANK – KDB, NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY – NIST, DESIGN ISNTITUTE FOR PHYSYCAL PROPERTY DATA – DIPPR (2012).

A entalpia do vapor da substância *i* foi calculada integrando a correlação da capacidade calorífica do gás ideal fornecido pelo banco de dados do KDB:

$$h_i^V = A.(T - T_{ref}) + B.(T^2 - T_{ref}^2)/2 + C.(T^3 - T_{ref}^3)/3 + D.(T^4 - T_{ref}^4)/4 + E.(T^5 - T_{ref}^5)/5 + H_f^{o,gi} \quad (87)$$

³⁶ LIU, Y.; WATANASIRI, S. Successfully simulate electrolyte systems. **Chemical Engineering Progress**, v. 95. p. 25 – 42, 1999.

A entalpia de vaporização da substância i foi calculada seguindo a simplificação de Clausius, considerando a fase vapor como gás ideal e o volume do vapor muito maior que o do líquido.

$$\Delta H_i^{LV} = -R \frac{d(\ln P_i^{sat})}{d(1/T)} \quad (88)$$

Aplicando na correlação da pressão de vapor (equação 86) tem-se

$$\Delta H_i^{LV} = R.(A.T - B + 2.D.T^3) \quad (89)$$

sendo R a constante dos gases.

Por fim:

$$h^V = \sum_i y_i . h_i^V \quad (90)$$

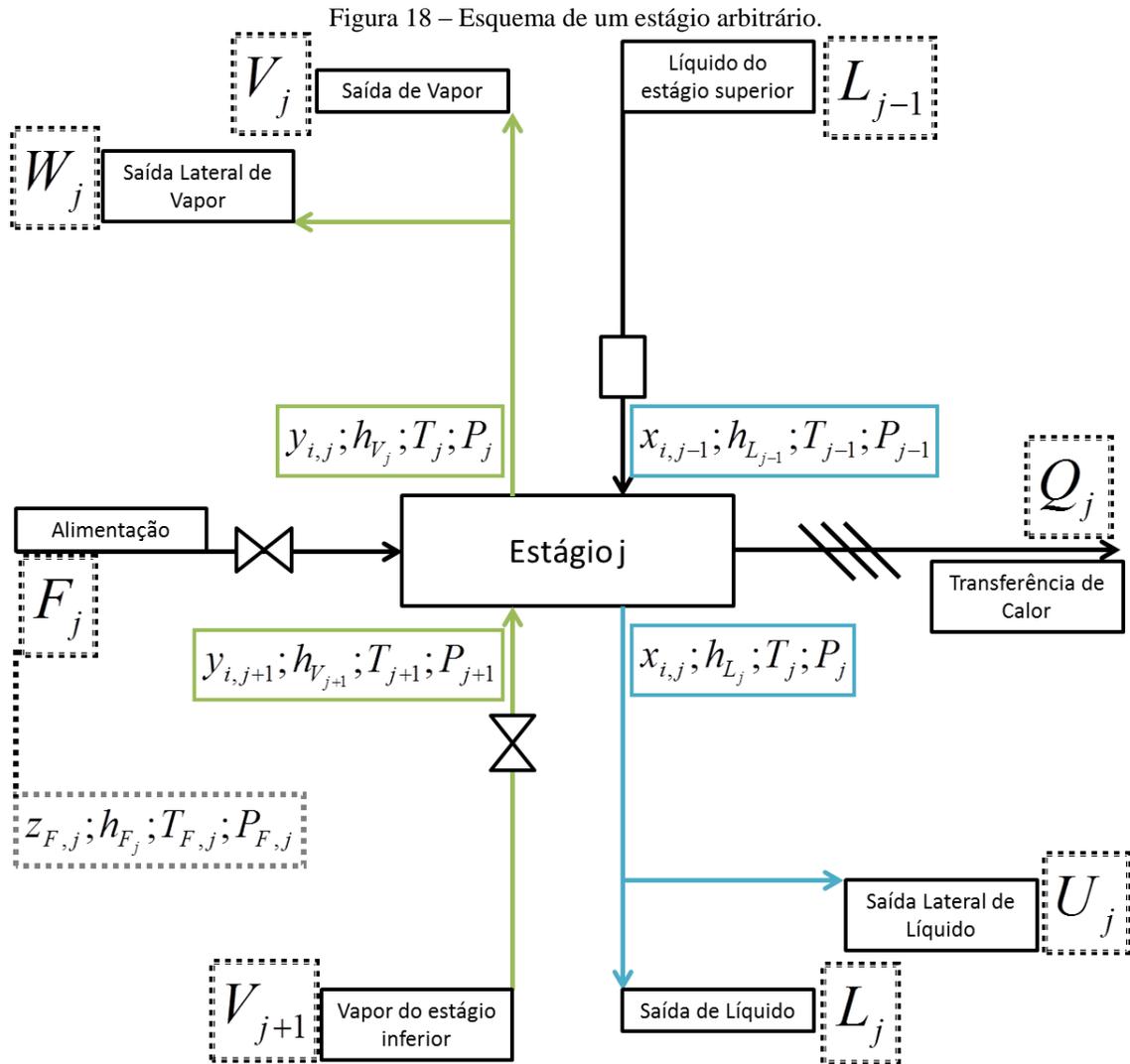
$$\Delta H^{LV} = \sum_i x_i . \Delta H_i^{LV} \quad (91)$$

$$h^L = h^V - \Delta H^{LV} \quad (92)$$

3.2.2 Equações MESH

Os dados de entrada para um estágio arbitrário (Figura 18) da coluna de destilação com refeedor e condensador que devem ser especificados de acordo com o método Seader, Henley e Roper (2010) são listados a seguir:

- Número de estágios;
- Pressão e eficiência de cada estágio;
- Estágios nos quais estão localizadas as alimentações e retiradas laterais (inclusive de calor);
- Composição, vazão molar e estado térmico das alimentações;
- Vazão molar e fase das retiradas laterais ou calor retirado;
- Vazão molar de destilado;
- Razão de refluxo (se utilizado refeedor).



Se o problema tiver $NCOMP$ componentes e $NSTG$ estágios a Figura 18 mostraria $NSTG \cdot (2 \cdot NCOMP + 3)$ variáveis a serem calculadas. Contudo, novas variáveis podem ser definidas diminuindo esse número para $NSTG \cdot (2 \cdot NCOMP + 1)$. Essas novas variáveis são:

$$v_{i,j} = y_{i,j} \cdot V_j \quad (93)$$

$$l_{i,j} = x_{i,j} \cdot L_j \quad (94)$$

sendo $V_j = \sum_{i=1}^{NCOMP} v_{i,j}$ e $L_j = \sum_{i=1}^{NCOMP} l_{i,j}$

$$S_j = \frac{W_j}{V_j} \quad (95)$$

$$s_j = \frac{U_j}{L_j} \quad (96)$$

As equações de balanço de massa, as relações de equilíbrio, os somatórios das frações molares e os balanços de energia, ou seja, as equações MESH são desenvolvidas a seguir formuladas para o componente i e estágio j como em Seader, Henley, Roper (2010).

Balanço de Massa

$$M_{i,j} = l_{i,j}(1 + s_j) + v_{i,j}(1 + S_j) - l_{i,j-1} - v_{i,j+1} - f_{i,j} \quad (97)$$

Balanço de Energia

$$H_j = h_{L_j}(1 + s_j) \sum_i l_{i,j} + h_{V_j}(1 + S_j) \sum_i v_{i,j} - h_{L_{j-1}} \sum_i l_{i,j-1} - h_{V_{j+1}} \sum_i v_{i,j+1} - h_{F_j} \sum_i f_{i,j} - Q_j \quad (98)$$

Equilíbrio de Fase com Eficiência de Murphree no vapor

$$E_{i,j} = \frac{\eta_j \cdot K_{i,j} \cdot l_{i,j} \cdot \sum_k v_{k,j}}{\sum_k l_{k,j}} - v_{i,j} + \frac{(1 - \eta_j) v_{i,j+1} \cdot \sum_k v_{k,j}}{\sum_k v_{k,j+1}} \quad (99)$$

sendo $f_{i,j} = z_{i,j} \cdot F_j$ e $K_{i,j} = \frac{\gamma_{i,j} \cdot P_{i,j}^{sat}}{P_j}$.

Os balanços de energia nos estágios 1 e NSTG (no último) quando estes estágios representam o condensador e o refeedor, respectivamente, são trocados pelo balanço de massa no ponto em que o líquido que entra no primeiro prato da coluna ou no condensador e pelo balanço de massa total da coluna:

$$H_1 = L_1 - U_1 \cdot rr \quad \text{ou} \quad H_1 = V_2 - (V_1 + L_1 + U_1) \quad (100)$$

$$H_{NSTG} = \sum_j F_j - \sum_j (s_j \cdot L_j + S_j \cdot V_j) - V_1 - L_{NSTG} \quad (101)$$

O estado térmico (fração de vapor) da alimentação foi determinado através de informações somente de vazão composição, temperatura e pressão de acordo com cálculos seguidos de ponto de bolha e de orvalho como descrito em Smith, Van Ness e Abbott (2011).

3.3 Ferramentas da Simulação

A modelagem das equações MESH, a determinação dos coeficientes de atividade e das propriedades térmicas foram desenvolvidas em *Visual Basic* em forma de funções. No apêndice estão disponíveis os parâmetros, as propriedades, o modelo UNIFAC (FREDENSLUND; GMEHLING; RASMUSSEN, 1977), o modelo de Kikic, Fermeglia e Rasmussen (1991), as equações MESH e o cálculo da fração de vapor para o número total de componentes.

Para solucionar o problema é preciso satisfazer as $NSTG.(2.NCOMP+1)$ equações (97, 97 e 99). Por Naphtali-Sandholm, elas são resolvidas simultaneamente pelo método numérico iterativo de Newton-Raphson. Contudo, neste trabalho foi utilizado o *Solver*[®] para Excel[®] para resolver as equações. O método numérico escolhido oferecido pelo pacote foi o GRG (gradiente reduzido generalizado) não linear.

O fundamento do algoritmo GRG baseia-se em converter um problema restrito em outro irrestrito, criando um vetor de busca, para facilitar o encontro do ponto ótimo do problema de interesse. Este algoritmo trata-se de um método numérico que procura localizar um ponto de máximo ou mínimo, a partir de um valor inicial aleatório que esteja dentro do limite aceito pelas restrições do problema (RIZZO, 2011).

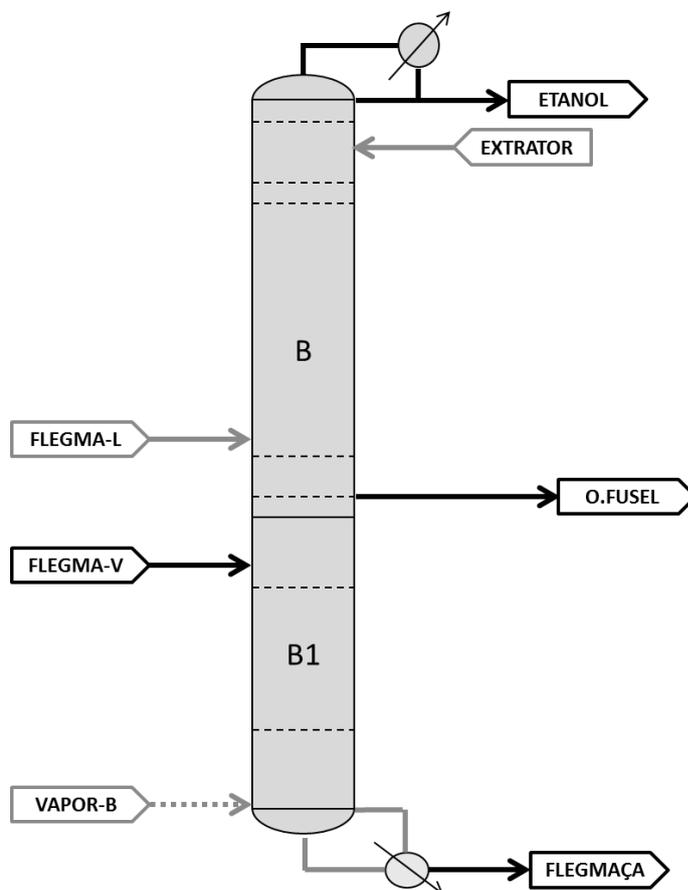
O Departamento de Engenharia Química da UFSCar tem acesso ao simulador ASPEN[®] Plus, assim, para comparar várias das suposições e correlações desse estudo utilizou-se essa ferramenta comercial. Os modelos para coeficiente de atividade (NRTL, UNIFAC e UNIQUAC) e a equação de estado (Redlich-Kwong) do ASPEN[®] bem como seus parâmetros estão no anexo B.

3.4 Processo de Desidratação Proposto

A produção de etanol anidro através da técnica de destilação extrativa com glicerol ou salina consiste de uma única etapa: a desidratação das flegmas vapor e líquida.

Este processo é realizado na coluna de destilação extrativa esquematizada na Figura 19. Ela nada mais é que a coluna de retificação do processo de concentração de etanol já descrita na seção 1.2.2.

Figura 19 – Esquema do processo de produção de etanol anidro proposto utilizando coluna de destilação extrativa.



Fonte: elaborada pela autora.

A coluna continuará contendo 45 pratos em sua parte superior “B” e 15 pratos em sua parte inferior “B1” e receberá as flegmas vapor e líquida da coluna de epuração, respectivamente, na primeira bandeja da “B1” e na última bandeja “B”. O *entrainer*, ou extrator, é adicionado puro na corrente de refluxo antes dela entrar no primeiro prato da coluna. O produto de topo consiste de etanol anidro apenas, enquanto todos os outros componentes da alimentação inclusive o agente de separação são removidos como produto de fundo (flegmaça e óleo fúsel).

Como se verifica nas Figura 7 e Figura 8 o agente de separação atua em todo equilíbrio. Contudo, na faixa de maior concentração de etanol o efeito salino é mais intenso. Assim, a opção por trabalhar com a coluna de retificação é atuar com uma alimentação da coluna com maiores frações de etanol e com menores quantidades de componentes minoritários, diferente da alimentação da coluna de esgotamento (vinho).

Uma consequência direta por optar a alimentação pelas flegmas e não pelo vinho delevudurado é a diminuição da quantidade de agente de separação e de produto de fundo, este mais puro em relação aos componentes minoritários.

A seguir, algumas considerações que tiveram de ser tomadas sobre o processo:

- Condensador a 1 bar. Pressão de topo de 1,16 bar e pressão do fundo de 1,7 bar;
- Condensador total com razão de refluxo de 4,5 (BATISTA, 2008);
- A alimentação de flegma foi considerada composta por cinco componentes (água, etanol, álcool isoamílico, propanol e isobutanol) para que o *Solver*[®] pudesse conseguir resolver o número de variáveis resultante do problema;
- A vazão e composição da flegma (Tabela 23) foram estipuladas de acordo com o resultado da simulação ótima realizada por Batista (2008) redistribuindo as frações para os cinco componentes considerados devido ao tempo do estudo para coleta e análise da composição real.

Tabela 23 – Características das flegmas líquida e vapor.

Característica	Flegma Vapor	Flegma Líquida
Vazão mássica (kg/h)	28535	3387
Fração de vapor	1	0
Pressão (bar)	1,56	1,52
Composição Mássica		
água	0,62251988	0,42585261
etanol	0,37639908	0,57174527
álcool isoamílico	0,00084132	0,00142871
propanol	0,00014561	0,00014689
isobutanol	0,00009411	0,00082652

Fonte: adaptado de Batista (2008).

- Fornecimento de energia por borbotagem com 15502 kg/h vapor de escape (2,5 bar, 128°C). Valor calculado segundo o consumo de vapor na coluna de retificação para álcool hidratado (1,233, de acordo com Camargo, 1990) se a coluna tivesse produzindo álcool anidro;
- O etanol era retirado pelo condensador (12572 kg/h) e o óleo fúsel teve somente uma retirada (20 kg/h). Essas correntes foram determinadas respectivamente segundo o rendimento de álcool anidro por vinho (0,917 de acordo com Camargo, 1990) para uma produção de 13600 kg/h de álcool

hidratado (BATISTA, 2008), e de produção de óleo fúsel por álcool hidratado (0,0016) se a coluna tivesse produzindo álcool anidro;

Dados de processo não referenciados no trabalho (produção, consumo, queda de pressão, característica do vapor vegetal, entre outros) foram baseados de acordo com dados fornecidos pela engenheira Ariella Machado de Oliveira Montebello do Grupo Exal.

A variável analisada foi a quantidade do agente de separação. No caso do glicerol, sua vazão foi variada de 40 a 60% da vazão molar da alimentação. Para os sais, sua adição na corrente de refluxo foi dada na medida em que sua fração molar variasse entre 0,05 a 0,10.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo do processo de destilação extrativa aplicado na produção de etanol anidro, utilizando como componente de adição um sal e/ou o glicerol se iniciou com a avaliação da predição do equilíbrio líquido-vapor considerando o sistema binário água-etanol somente e a ele adicionado o glicerol e os sais acetato de potássio ou cloreto de cálcio.

Em seguida a modelagem da coluna de destilação foi também avaliada. Simulou-se uma coluna de sete estágios fictícia com alimentação multicomponente (resultados obtidos no Excel[®] e em simulações no ASPEN[®]). Por fim, o processo foi estudado dentro das limitações das ferramentas.

4.1 Avaliação da Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor

O objetivo desta avaliação foi testar as várias correlações preditivas para o coeficiente de atividade nas diversas situações que abrangem o problema da destilação extrativa na produção de etanol anidro. E verificar se a não idealidade do equilíbrio líquido-vapor era bem representada pelas correlações.

A validação da previsão do equilíbrio de sistemas simples (binários e ternários) é importante uma vez que dados experimentais do sistema multicomponente não são encontrados na literatura.

Os desvios absoluto ($\Delta\xi$) e relativo ($\Delta\xi_{relativo}$) e suas médias foram calculados conforme as seguintes equações:

$$\Delta \xi = \left| \xi_{\text{calculado}} - \xi_{\text{experimental}} \right| \quad (102)$$

$$\overline{\Delta \xi} = \frac{\sum_{i=1}^{n \text{ exp}} \Delta \xi_i}{n \text{ exp}} \quad (103)$$

$$\Delta \xi_{\text{relativo}} = \frac{\xi_{\text{calculado}} - \xi_{\text{experimental}}}{\xi_{\text{experimental}}} \quad (104)$$

$$\overline{\Delta \xi}_{\text{relativo}} = \frac{\sum_{i=1}^{n \text{ exp}} \Delta \xi_{\text{relativo},i}}{n \text{ exp}} \quad (105)$$

sendo ξ a temperatura ou fração molar de etanol e $n \text{ exp}$ o número de pontos experimentais total.

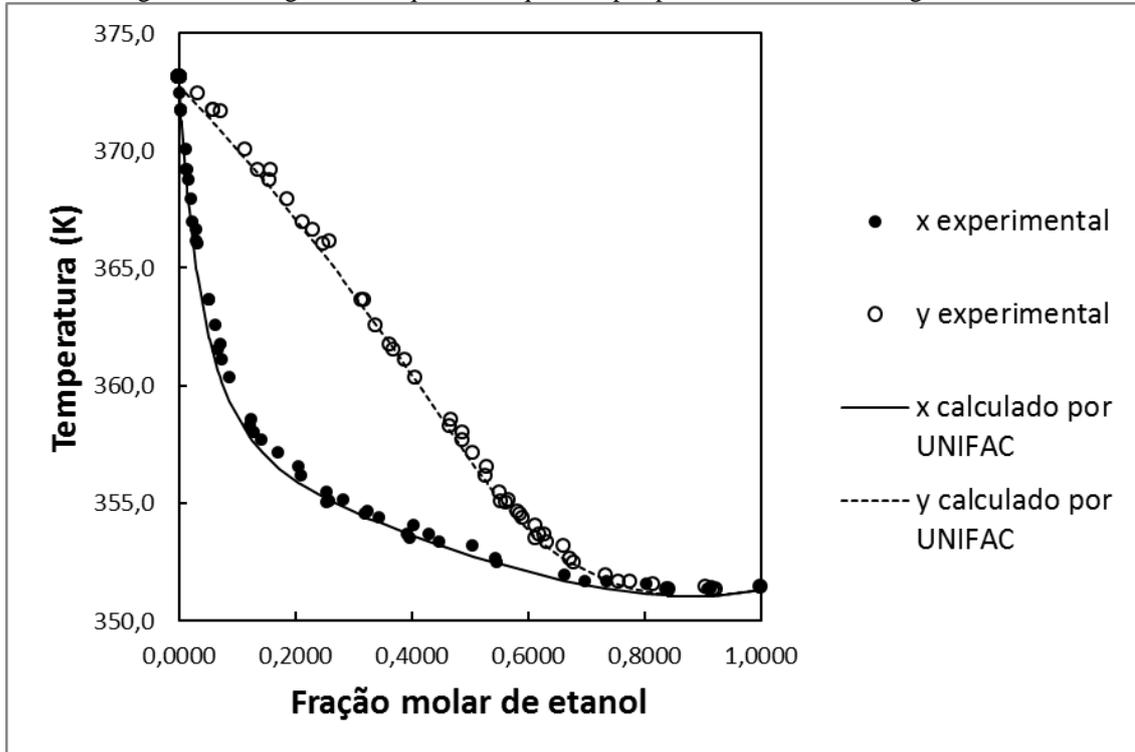
4.1.1 Sistema Água-Etanol

O equilíbrio líquido-vapor (Figura 20) para este sistema água-etanol foi estimado pelo modelo UNIFAC de Fredenslund, Gmehling, Rasmussen (1977). Os dados experimentais foram retirados do banco de dados KDB. A Figura 21 mostra que a função programada para o coeficiente de atividade atende o esperado, apesar de que desvios foram observados em regiões diluídas de etanol e água.

Obtiveram-se desvios médios absolutos de 0,6 K (0,16%) na temperatura de bolha e 0,0109 (7,27%) na fração molar de vapor para 63 pontos experimentais. O desvio absoluto máximo chega a ser de 1,7 K na temperatura () e 0,0447 na fração molar de etanol na fase vapor (). Contudo, os maiores desvios se concentram na faixa em que o etanol está diluído, isto é, com concentração molar menor que 0,1 (Figura 24 e Figura 25).

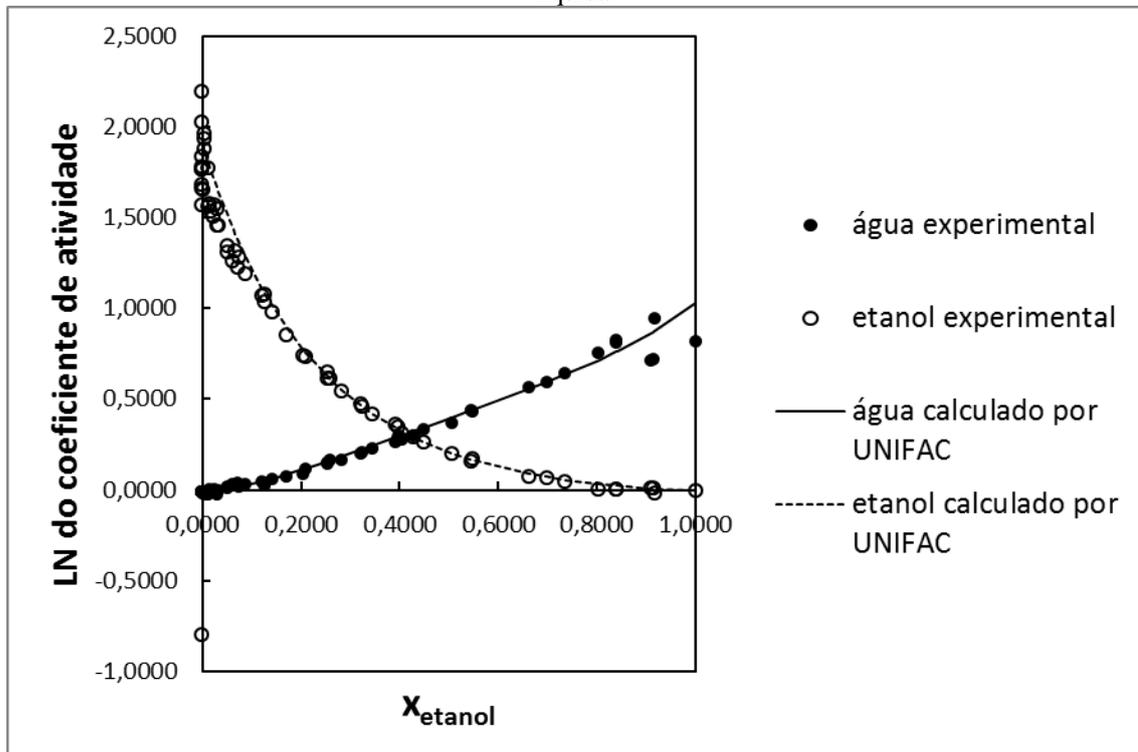
Assim, pode-se afirmar que desvios no coeficiente de atividade da água influenciam pouco nos desvios do ponto de bolha comparados aos desvios no coeficiente de atividade do etanol. Esperam-se, deste modo, desvios maiores no cálculo dos estágios inferiores da coluna de desidratação onde concentração de etanol é pequena. A extensão da utilização do modelo para a coluna de esgotamento deve ser realizada com cautela.

Figura 20 – Diagrama do equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário água-etanol.



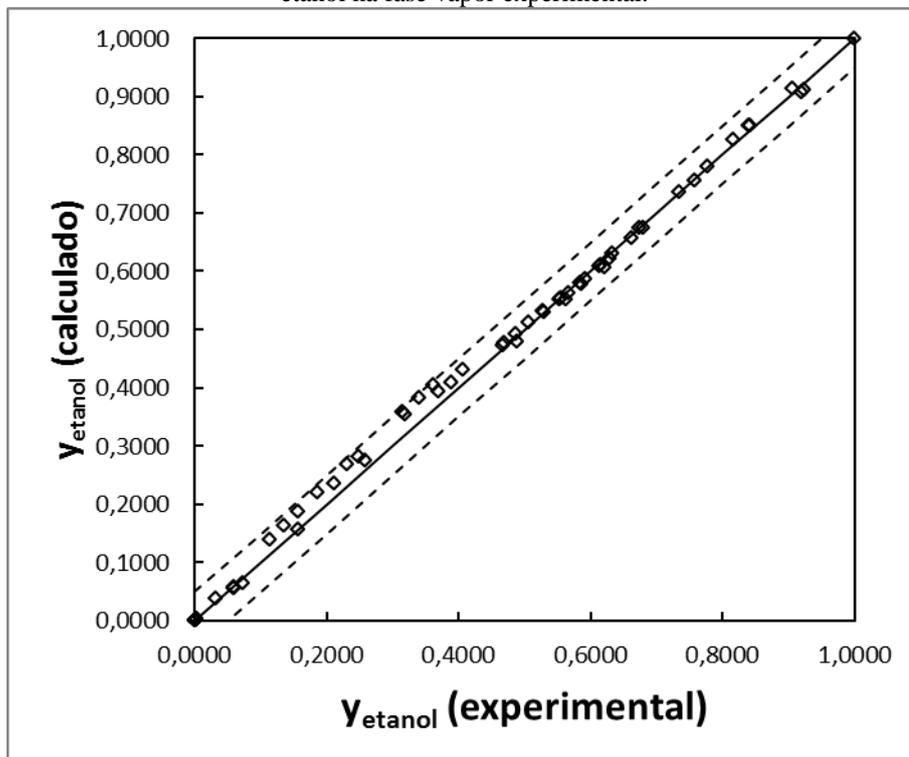
Fonte: dados experimentais do KOREAN DATA BANK – KDB (2012).

Figura 21 – Logaritmo neperiano (LN) do coeficiente de atividade em função da fração molar de etanol na fase líquida.



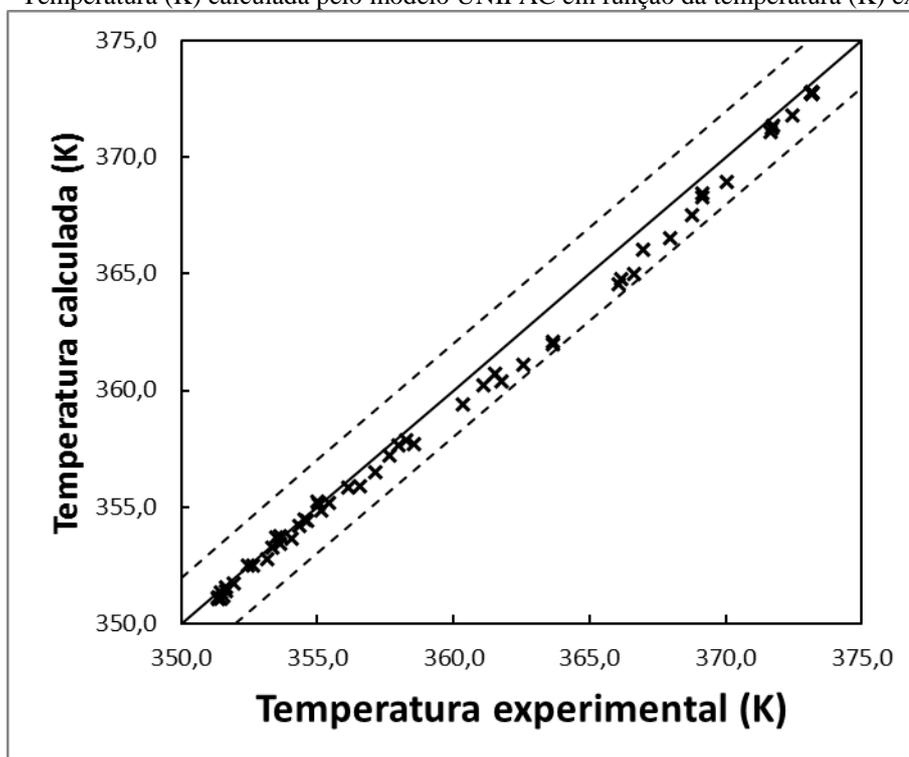
Fonte: dados experimentais do KOREAN DATA BANK – KDB (2012).

Figura 22 – Fração molar do etanol na fase vapor calculado pelo modelo UNIFAC em função da fração molar do etanol na fase vapor experimental.



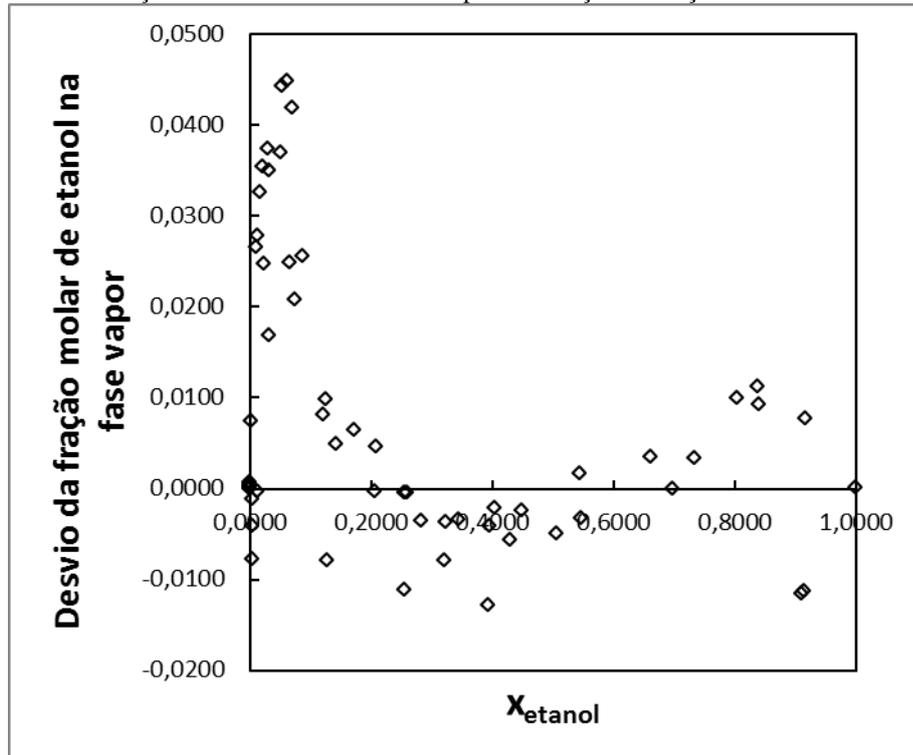
Fonte: dados experimentais do KOREAN DATA BANK – KDB (2012).

Figura 23 – Temperatura (K) calculada pelo modelo UNIFAC em função da temperatura (K) experimental.



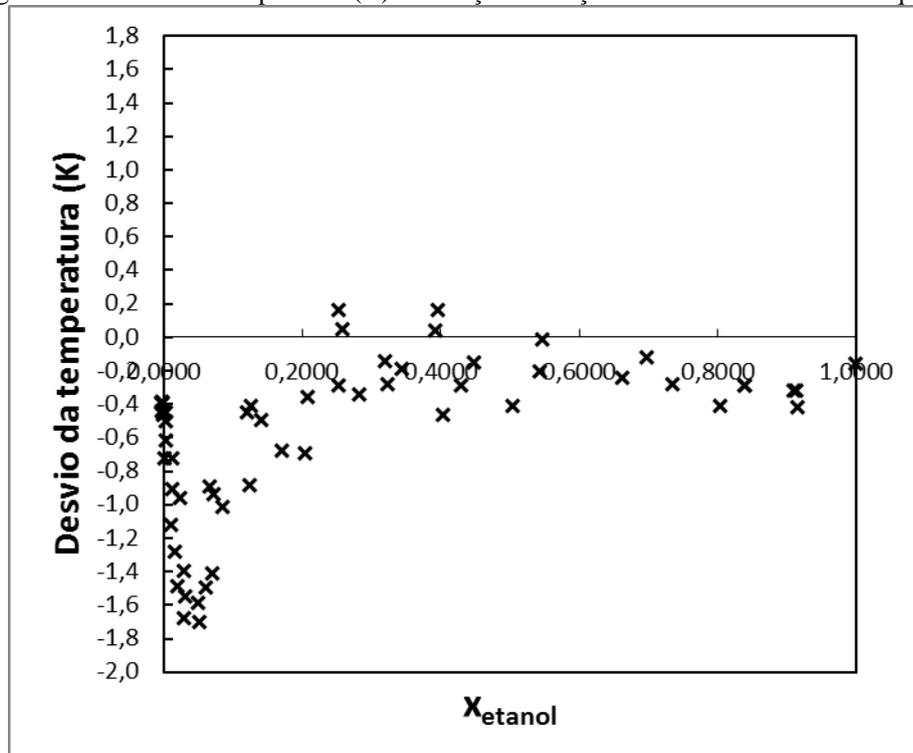
Fonte: dados experimentais do KOREAN DATA BANK – KDB (2012).

Figura 24 – Desvio da fração molar de etanol na fase vapor em função da fração molar de etanol na fase líquida.



Fonte: dados experimentais do KOREAN DATA BANK – KDB (2012).

Figura 25 – Desvio da temperatura (K) em função da fração molar de etanol na fase líquida.



Fonte: dados experimentais do KOREAN DATA BANK – KDB (2012).

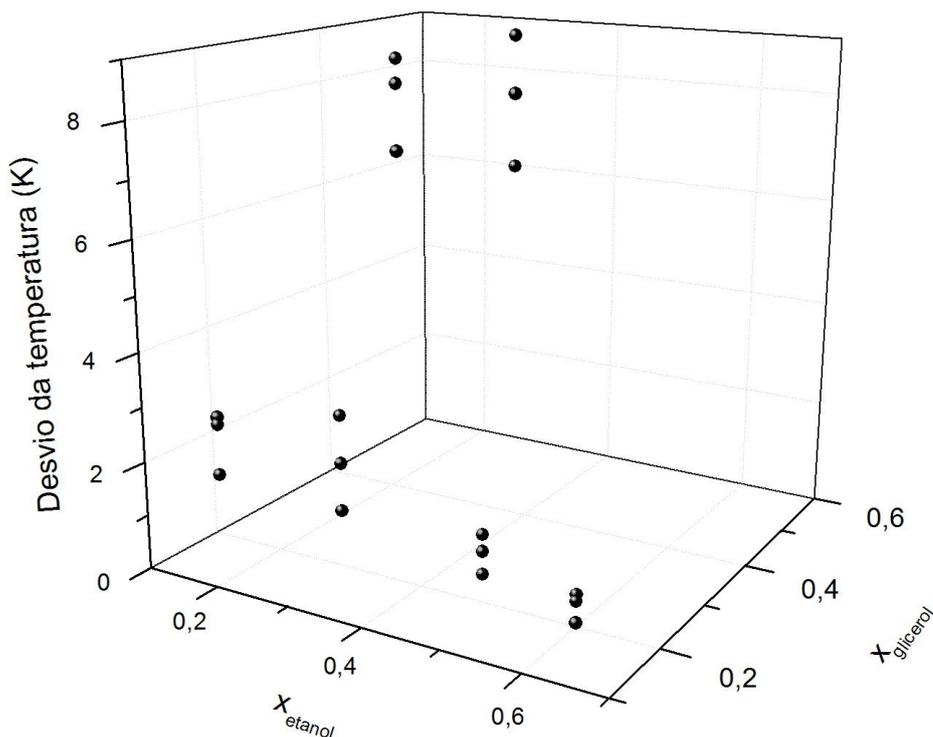
4.1.2 Sistema Água-Etanol-Glicerol

Dados isobáricos de equilíbrio líquido-vapor para este sistema a pressão atmosférica não são encontrados na literatura pela baixa volatilidade do glicerol. Desse modo, o equilíbrio líquido-vapor foi estimado pelo modelo UNIFAC de Fredenslund, Gmehling, Rasmussen (1977) e seus valores de temperatura de bolha foram comparados a pontos experimentais isotérmicos retirados de Gmehling e Onken (2003).

O desvio absoluto médio foi de 3,68 K (1,1%). O desvio máximo foi de 8,9 K na temperatura para o ponto de temperatura igual a 50°C e com concentrações de etanol (0,3199) e glicerol (0,4953). A Figura 26 mostra a influência da concentração de etanol e glicerol no desvio. Constata-se que para concentrações maiores de glicerol o desvio é maior, contudo o desvio sofre pouca ou nenhuma influência com relação à concentração de etanol.

A aplicação do modelo de coeficiente de atividade no processo proposto é aceitável uma vez que os trabalhos mencionam a utilização de razões de vazão molar solvente/alimentação de 0,5 a 0,9. Contudo, sua aplicação na coluna de recuperação de glicerol deve ser realizada de maneira cuidadosa, uma vez que se trabalha com altas concentrações de glicerol.

Figura 26 – Desvio absoluto na temperatura (K) em função das frações molares de etanol e glicerol na fase líquida.



Fonte: dados experimentais de GMEHLING; ONKEN (2003).

4.1.3 Sistema Água-Etanol-Sal

O estudo desse tópico, em específico, teve como objetivo selecionar entre os modelos moleculares preditivos estudados por Kikic, Fermeglia e Rasmussen (KFR), Achard, dussap e Gros (ADG), Yan et al. (YAN) e Aznar e Telles (AT) aquele que melhor representasse o equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário água-etanol-sal (acetato de potássio e cloreto de cálcio) perto das condições de operação (pressão próxima ou igual à atmosférica).

Os dados experimentais, referenciados ao longo do texto foram retirados de compilação gentilmente cedidos pelo Prof. Martín Aznar.

Cloreto de Cálcio

A Tabela 24 mostra os desvios médios absolutos para as temperaturas e frações molares de etanol na fase vapor obtidos através do cálculo do ponto de bolha utilizando todas as quatro correlações para o coeficiente de atividade citadas anteriormente. Os dados experimentais são de Ciparis³⁷ (1966) a 760 mmHg.

Tabela 24 – Desvios médios absolutos para cálculo da temperatura de bolha de 61 pontos experimentais para o sistema ternário água-etanol-cloreto de cálcio.

Desvio médio absoluto	KFR	ADG	YAN	AT
Temperatura (K)	1,81	4,42	4,06	1,71
Fração de etanol na fase vapor	0,0646	0,0289	0,0620	0,0147

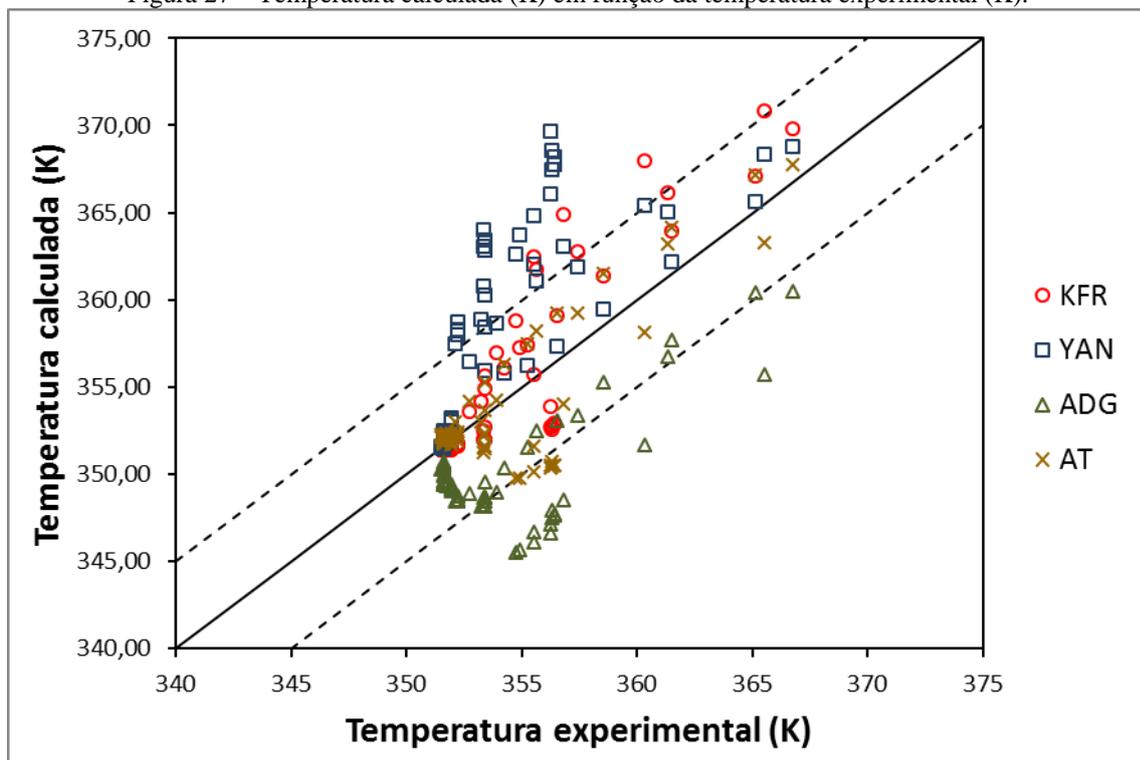
Fonte: elaborada pela autora.

O modelo que melhor se aproximou dos todos os pontos experimentais (Figura 27 e Figura 28) foi o modelo UNIFAC-Dortmund utilizado no trabalho de Aznar e Telles (2001), desconsiderando o termo de longo alcance, ou a contribuição eletrostática.

Contudo, é necessário realizar-se um estudo qualitativo para avaliar os modelos nas condições de operação. Construíram-se gráficos (Figura 29, Figura 30, Figura 31 e Figura 32) de desvios relativos da temperatura de bolha e fração de vapor de etanol em função da fração de etanol na fase líquida e da fração de sal.

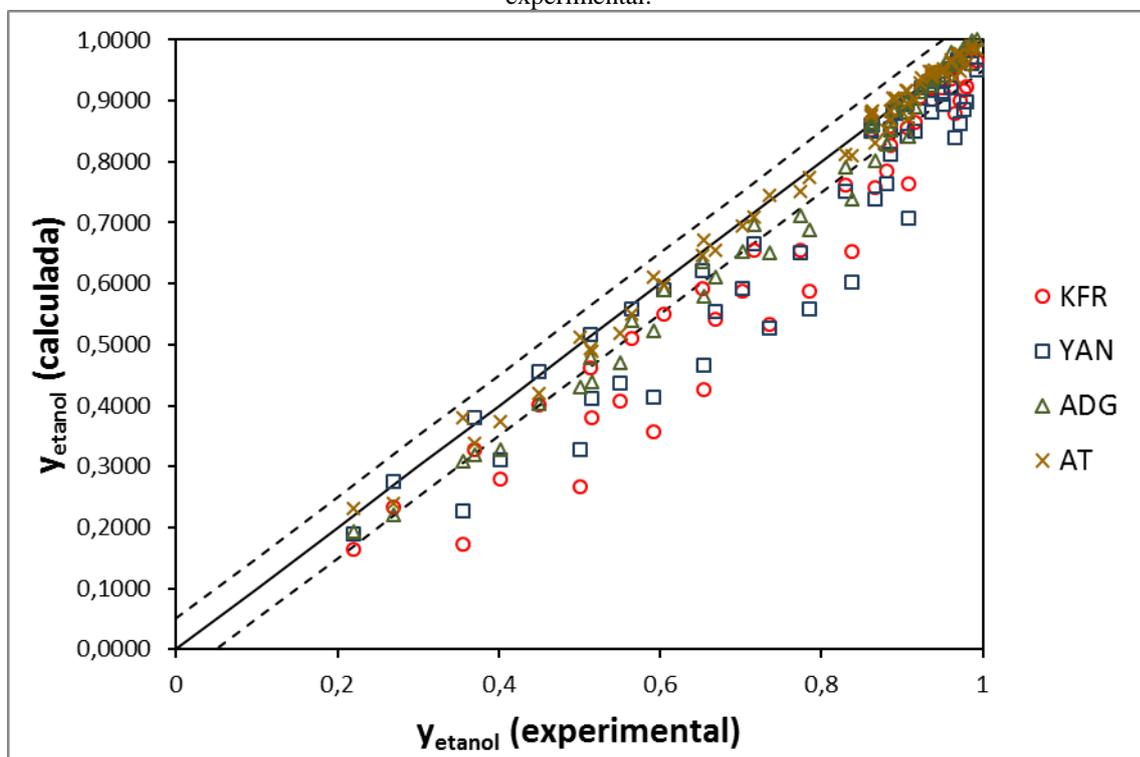
³⁷ CIPARIS, J. N. **Data of salt effect in vapour-liquid equilibrium**. Kaunas: Lithuanian Agricultural Academy, 1966.

Figura 27 – Temperatura calculada (K) em função da temperatura experimental (K).



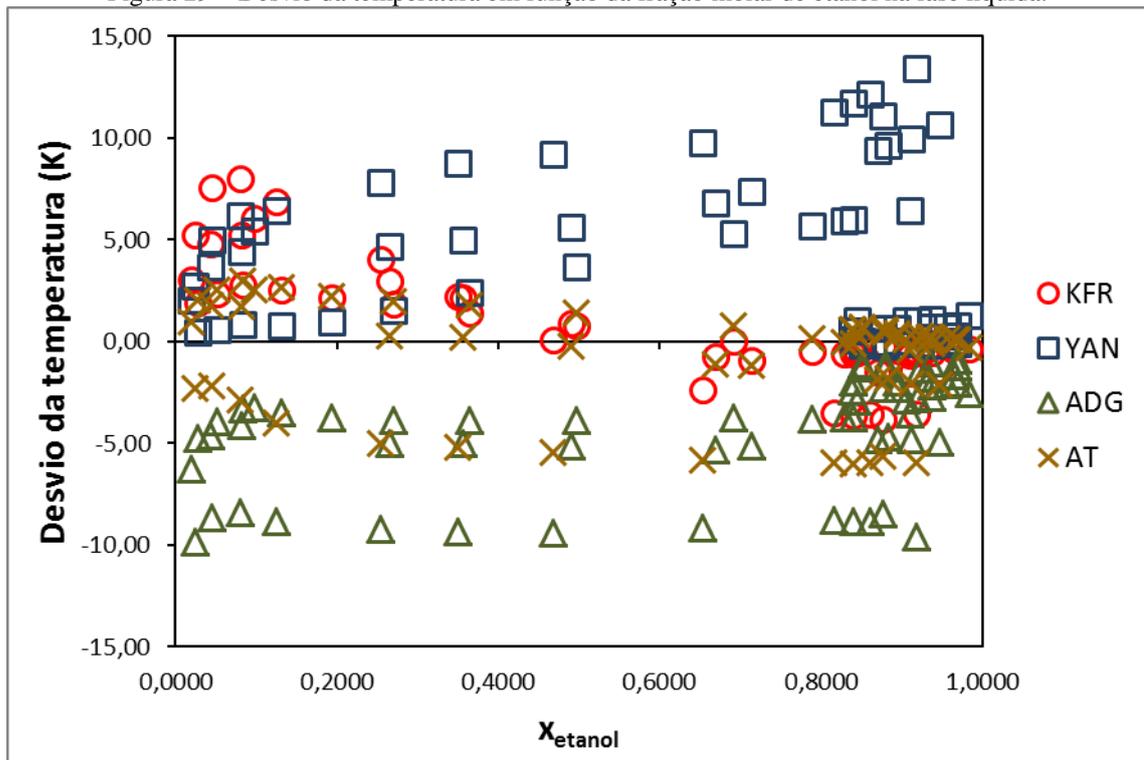
Fonte: dados experimentais de CIPARIS (1966).

Figura 28 – Fração molar de etanol na fase vapor calculada em função da fração molar de etanol na fase vapor experimental.



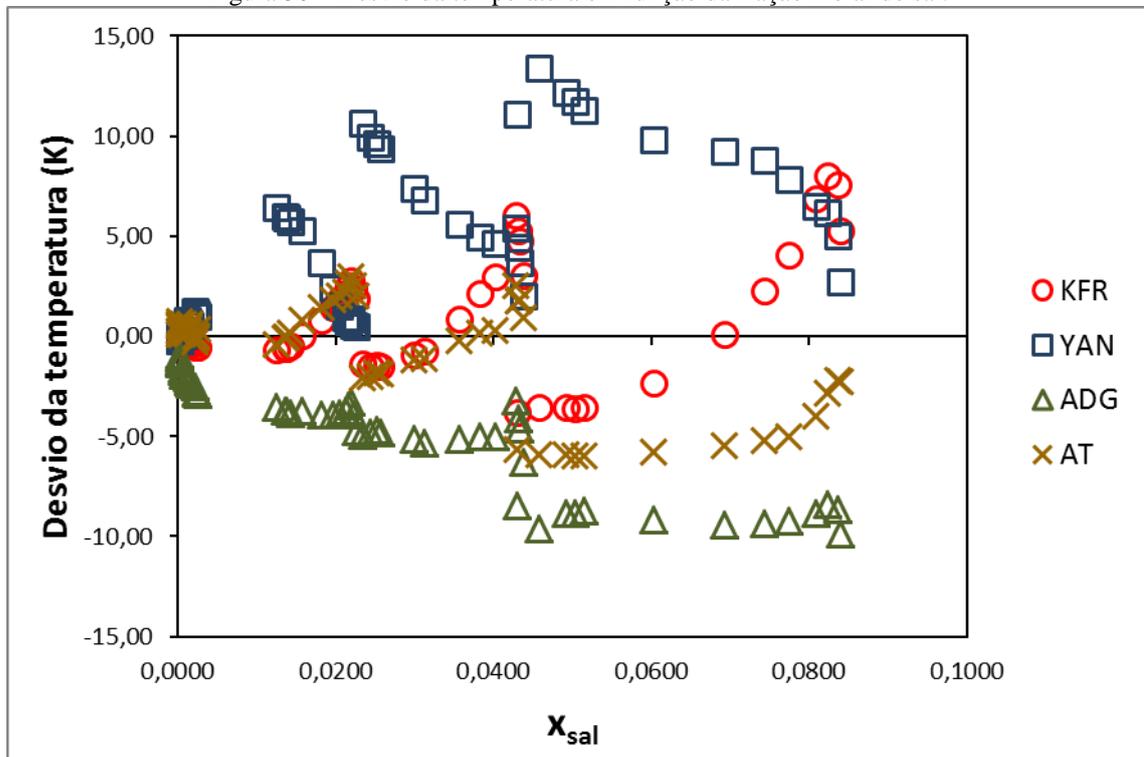
Fonte: dados experimentais de CIPARIS (1966).

Figura 29 – Desvio da temperatura em função da fração molar de etanol na fase líquida.



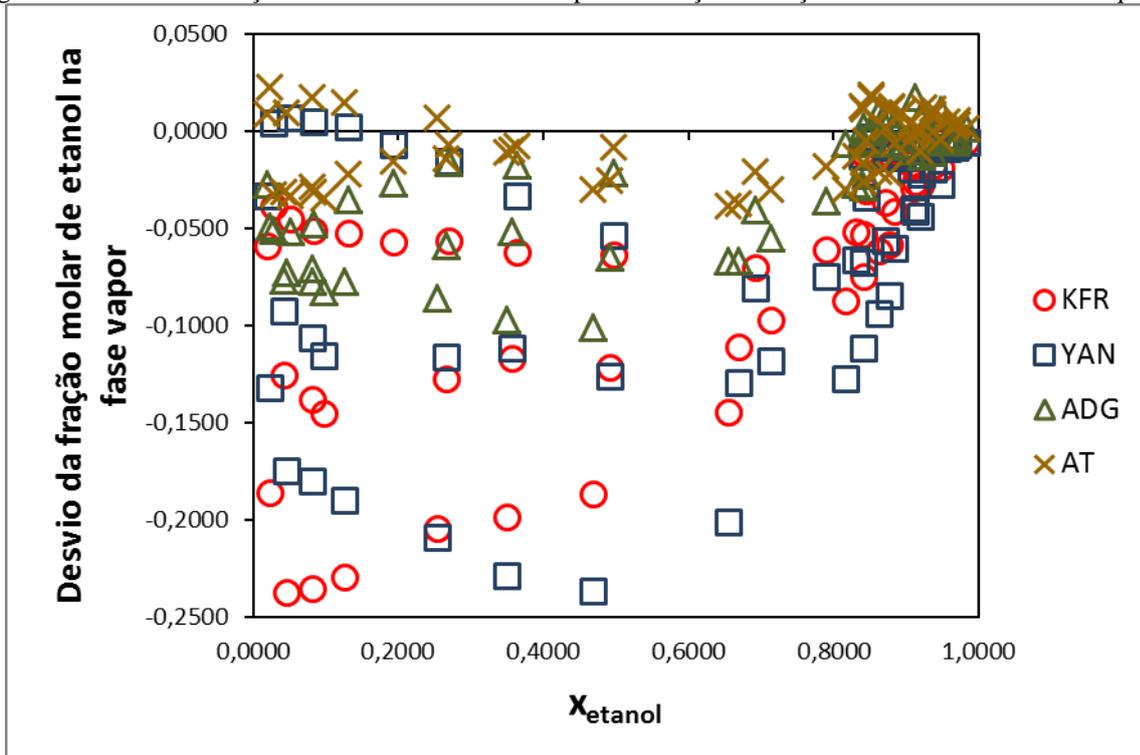
Fonte: dados experimentais de CIPARIS (1966).

Figura 30 – Desvio da temperatura em função da fração molar de sal.



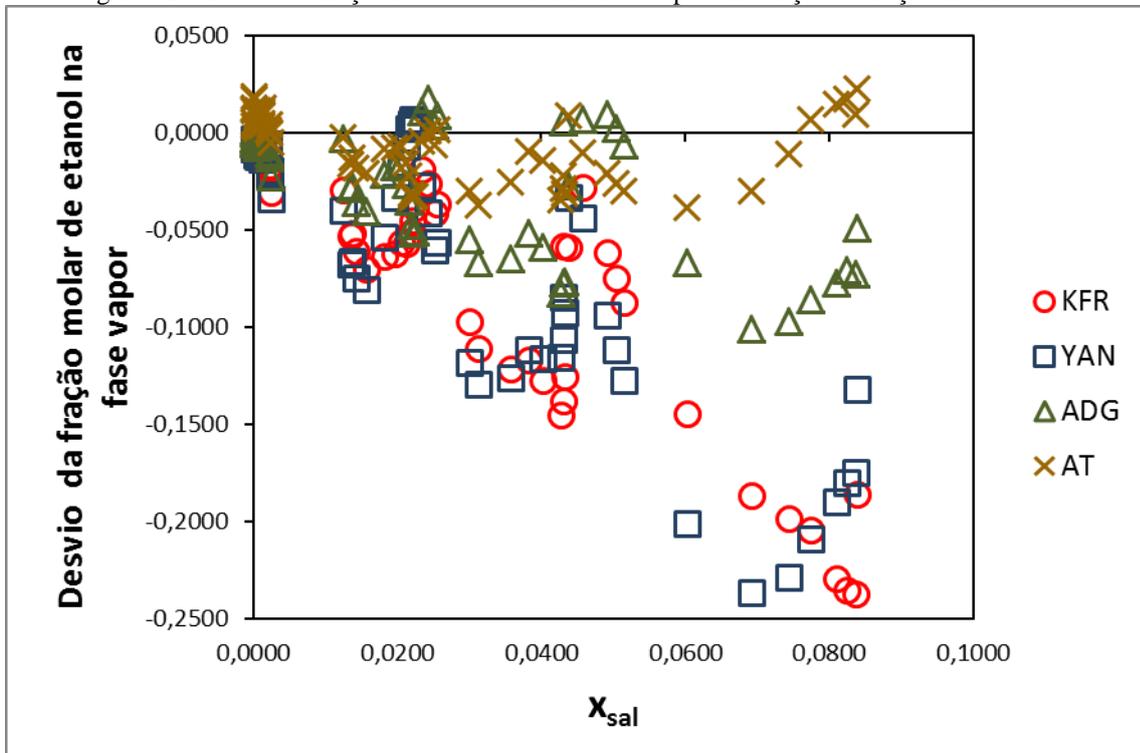
Fonte: dados experimentais de CIPARIS (1966).

Figura 31 – Desvio da fração molar de etanol na fase vapor em função da fração molar de etanol na fase líquida.



Fonte: dados experimentais de CIPARIS (1966).

Figura 32 – Desvio da fração molar de etanol na fase vapor em função da fração molar de sal.



Fonte: dados experimentais de CIPARIS (1966).

Os modelos utilizados por Kikic, Fermeglia e Rasmussen, e Aznar e Telles foram os que obtiveram desvios menores na temperatura para concentrações de etanol e de sal avaliadas. Com relação à fração de vapor, verifica-se grande influência da fração molar de etanol e de sal, apesar de não se poder avaliar o grau de influência das duas condições devido à qualidade dos dados experimentais (fração molar de etanol diminui enquanto fração molar de sal aumenta).

Contudo, os modelos estudados por Kikic, Fermeglia e Rasmussen ainda obtiveram o dobro do desvio relativo dos modelos de Aznar e Telles nas condições do processo. A diluição infinita da água não interfere nos desvios e, a qualidade dos desvios dos cálculos da coluna está mais comprometida nos estágios mais inferiores em que a concentração de etanol é menor.

Acetato de Potássio

A Tabela 25 mostra os desvios médios absolutos para as temperaturas e frações molares de etanol na fase vapor para três das quatro correlações citadas anteriormente para dados experimentais de vários autores (CIPARIS, 1966; MERANDA e FURTER, 1966³⁸; SCHMITT, 1975³⁹). O modelo proposto por Achard, Dussap e Gros não prevê o comportamento do íon acetato como visto na seção 3.1.7.

Tabela 25 – Desvios médios absolutos para cálculo da temperatura de bolha de 125 pontos experimentais para o sistema ternário água-etanol-acetato de potássio.

Desvio médio absoluto	KFR	YAN	AT
Temperatura (K)	1,79	10,40	5,51
Fração de etanol na fase vapor	0,0625	0,0786	0,0369

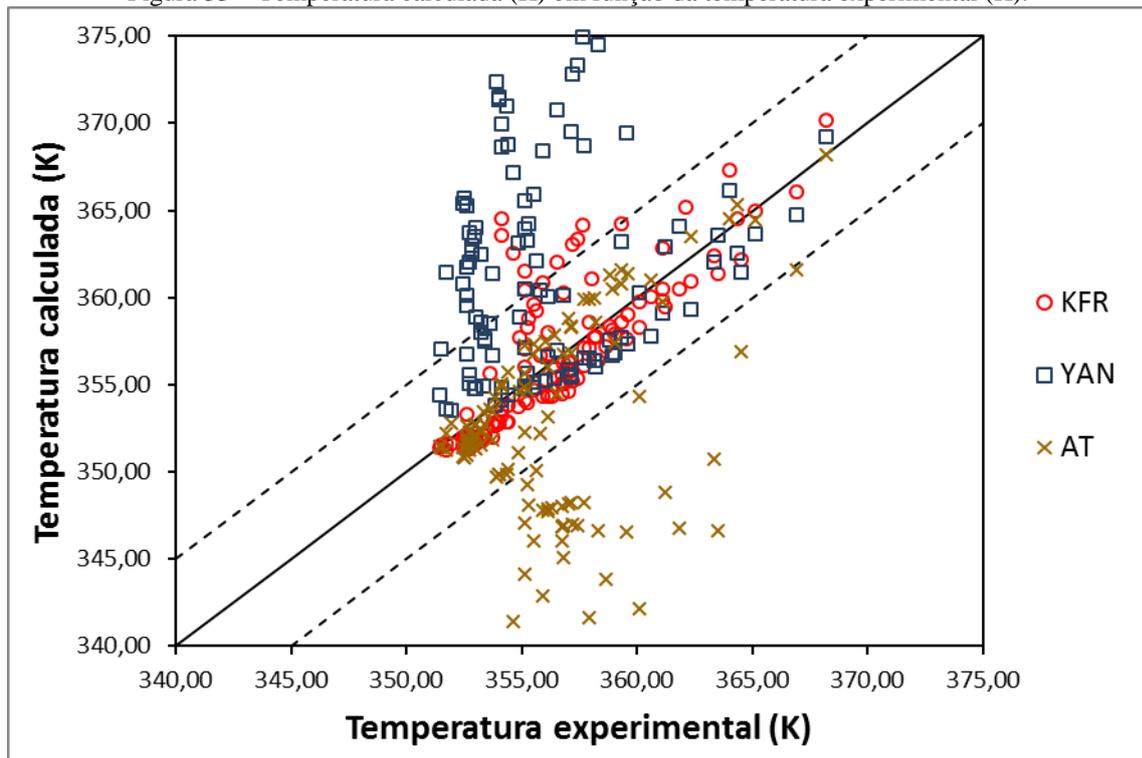
Fonte: elaborada pela autora.

O modelo de Kikic, Fermeglia e Rasmussen propiciou um desvio médio absoluto menor na temperatura de bolha enquanto que o modelo de Aznar e Telles na fração molar de etanol na fase vapor (Figura 33 e Figura 34). Neste sistema também é necessário o estudo mais detalhado dos modelos representado pelas figuras Figura 35 a Figura 38.

³⁸ MERANDA, D.; FURTER, W. F. Vapor-liquid equilibrium in alcohol-water systems containin dissolved halide salts and salt mixtures. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 32, p. 1655 – 1664, 1986.

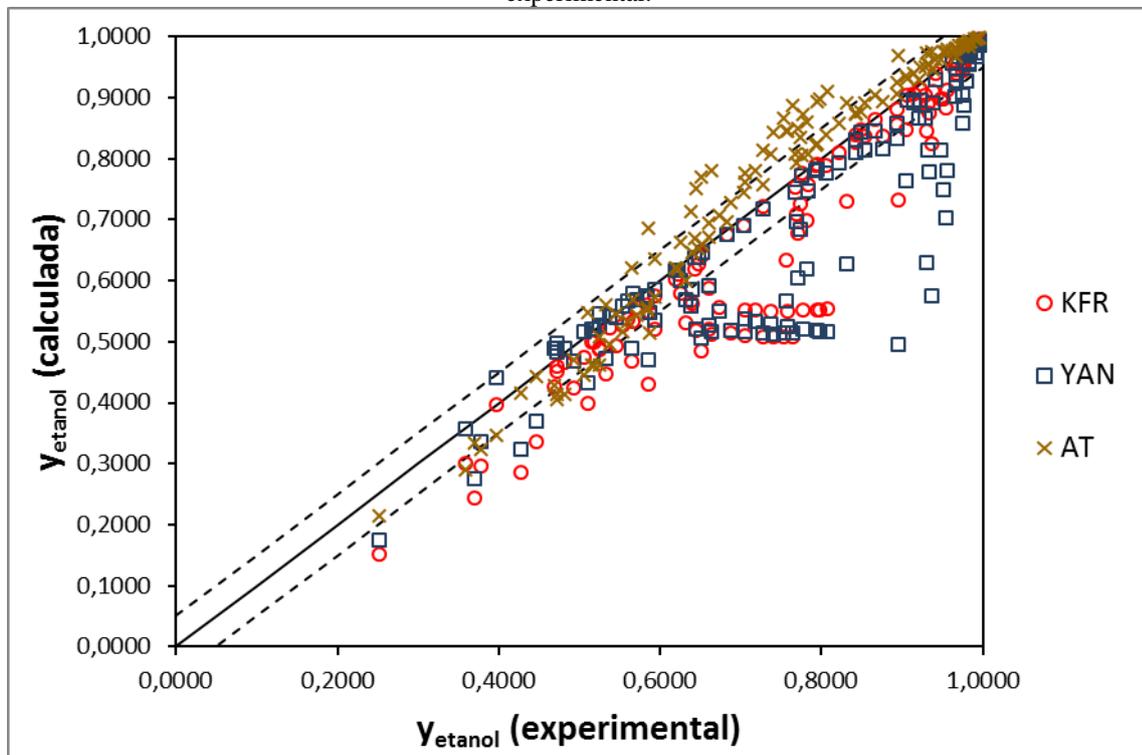
³⁹ SCHMITT, D. **The influence of salts on vapor-liquid equilibrium of binary mixtures and the distillation of azeotropic mixtures with addition of salts**. Ph. D. Thesis. University of Karlsruhe. Germany. 1975.

Figura 33 – Temperatura calculada (K) em função da temperatura experimental (K).



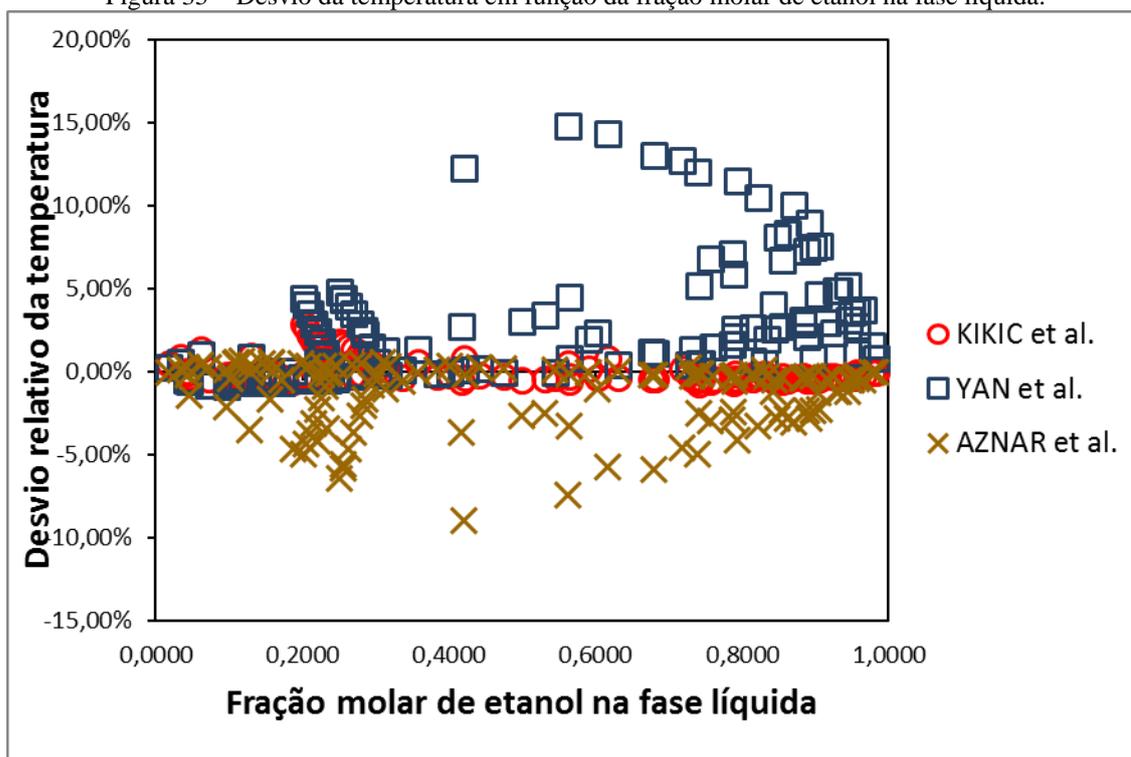
Fonte: dados experimentais de CIPARIS (1966), MERANDA; FURTER (1966), SCHMITT (1975).

Figura 34 – Fração molar de etanol na fase vapor calculada em função da fração molar de etanol na fase vapor experimental.



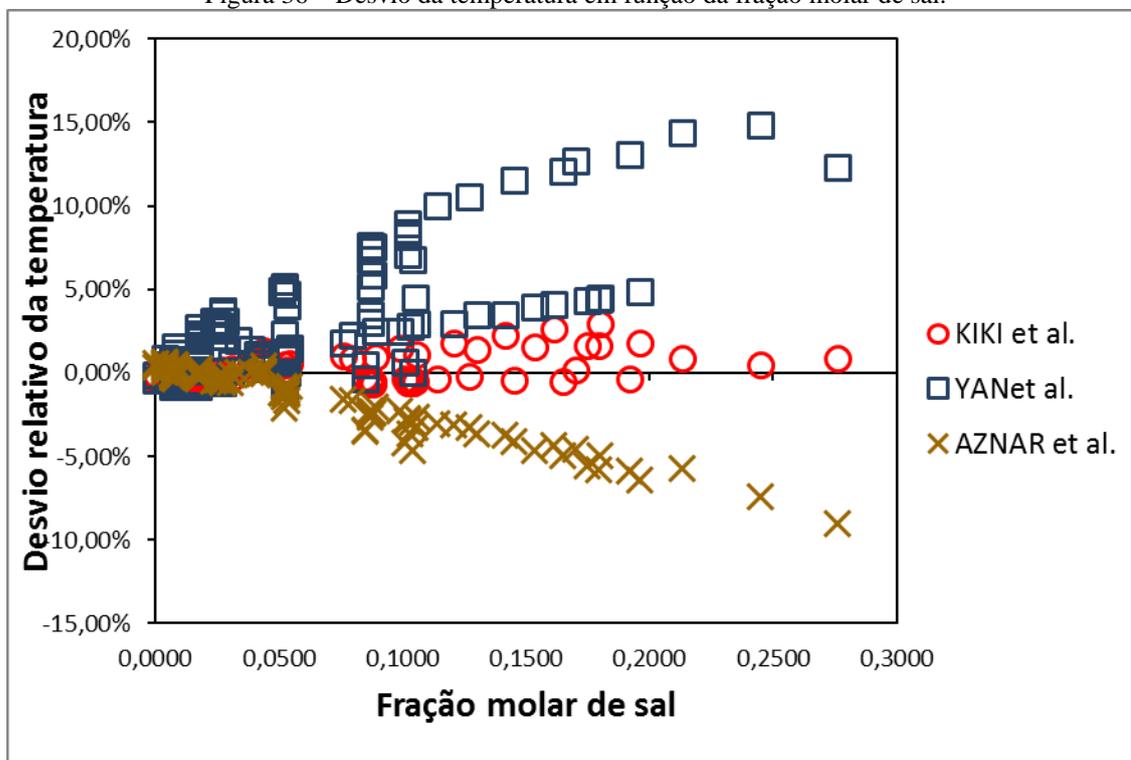
Fonte: dados experimentais de CIPARIS (1966), MERANDA; FURTER (1966), SCHMITT (1975).

Figura 35 – Desvio da temperatura em função da fração molar de etanol na fase líquida.



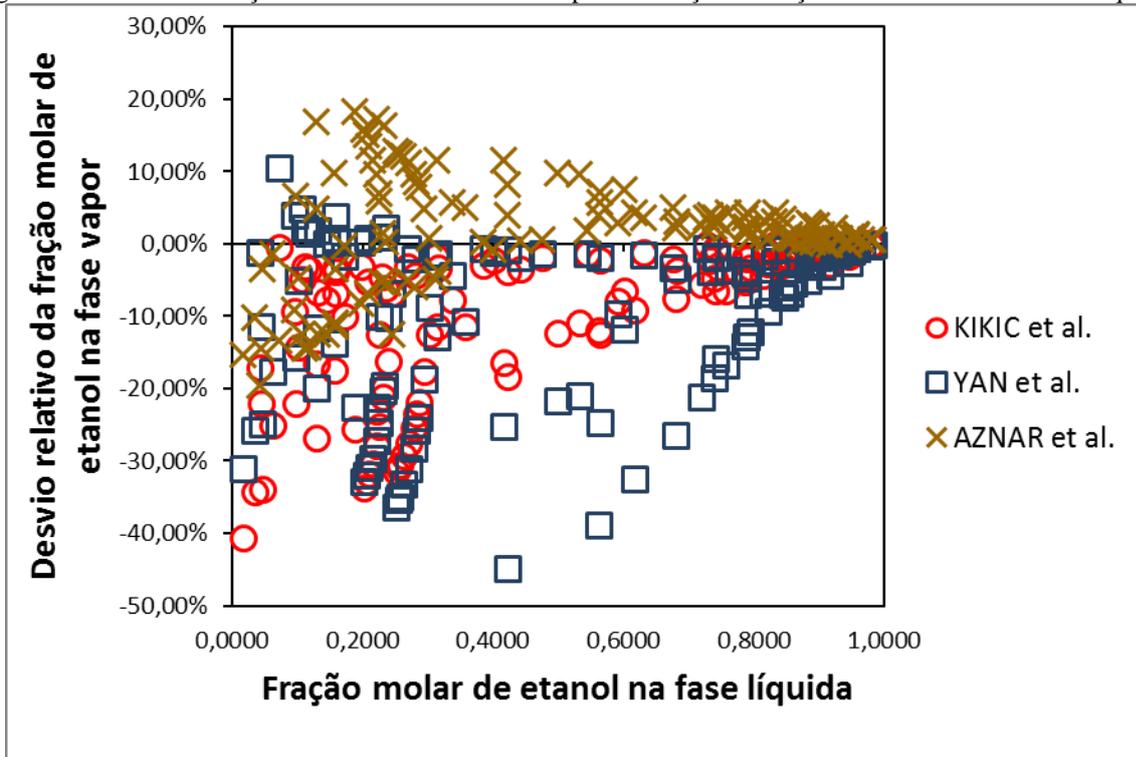
Fonte: dados experimentais de CIPARIS (1966), MERANDA; FURTER (1966), SCHMITT (1975).

Figura 36 – Desvio da temperatura em função da fração molar de sal.



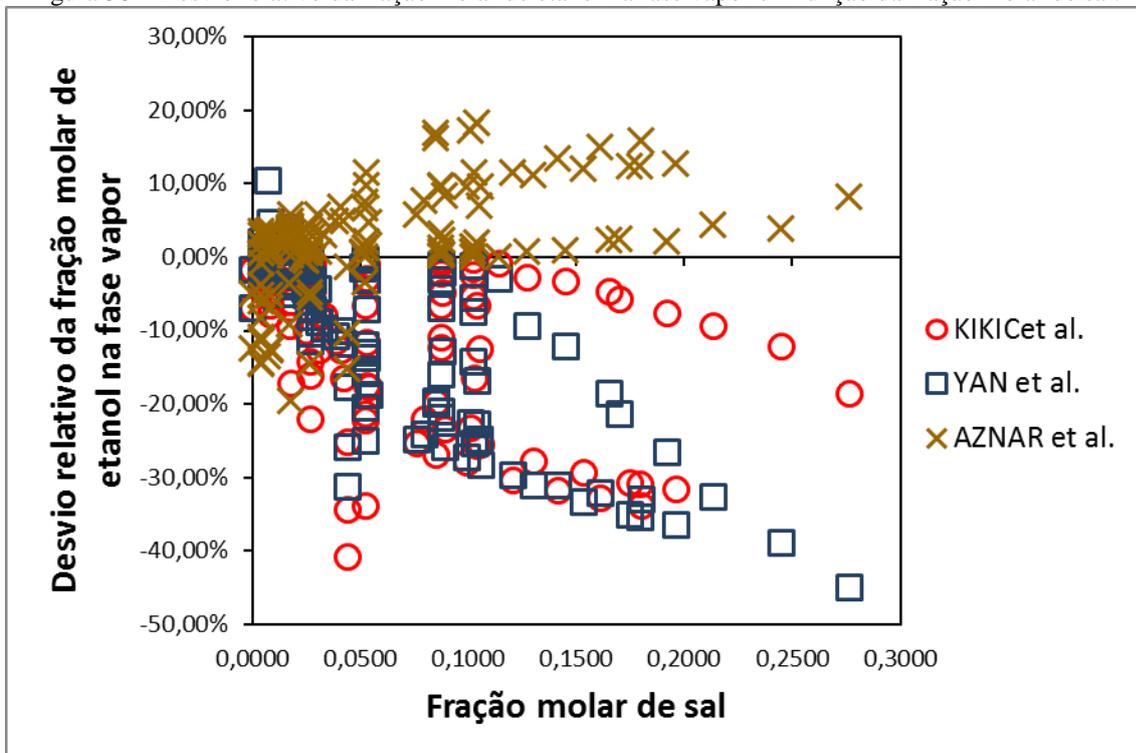
Fonte: dados experimentais de CIPARIS (1966), MERANDA; FURTER (1966), SCHMITT (1975).

Figura 37 – Desvio da fração molar de etanol na fase vapor em função da fração molar de etanol na fase líquida.



Fonte: dados experimentais de CIPARIS (1966), MERANDA; FURTER (1966), SCHMITT (1975).

Figura 38 – Desvio relativo da fração molar de etanol na fase vapor em função da fração molar de sal.



Fonte: dados experimentais de CIPARIS (1966), MERANDA; FURTER (1966), SCHMITT (1975).

O modelo de Kikic, Fermeglia e Rasmussen previu melhor os valores da temperatura na região de interesse. Apesar de este modelo apresentar desvios grandes na fração molar de etanol na fase vapor, esses desvios estão concentrados na região onde o sistema é pobre em etanol como mostra a Figura 37. Na faixa de interesse o desvio fica próximo ao do modelo de Aznar e Telles.

Assim, o modelo UNIFAC com adição de um termo de Debye-Hückel proposto por Kikic, Fermeglia e Rasmussen seria o mais adequado para este sistema. Contudo, vale salientar que o sistema água-etanol-acetato de potássio foi utilizado por Kikic, Fermeglia e Rasmussen (1991) para ajustar os parâmetros de interação.

4.2 Resultados da Modelagem da Coluna de Destilação

O intuito desta segunda avaliação foi ponderar a influência das considerações feitas sobre a previsão do equilíbrio líquido-vapor e a entalpia das correntes no cálculo de uma coluna de destilação com alimentação multicomponente.

Os desvios foram calculados utilizando as equações 102, 103, 104 e 105.

Os dados de entrada da coluna simulada são apresentados na Tabela 26. Os dados da corrente de alimentação são adaptados da flegma vapor simulada por Batista (2008) assim como o valor da vazão de destilado. A diferença está na quantidade de componentes considerados e da vazão de destilado ser menor que o simulado por Batista (2008) por não estar considerando a flegma líquida como alimentação.

A razão de refluxo foi a mesma utilizada por Batista (2008) e a escolha do número de estágios se restringiu ao número de restrições (100) a que o *Solver*[®] ativado como suplemento no Excel[®] se limitava.

Além da utilização da planilha de cálculo desenvolvida (utilizando o modelo UNIFAC para misturas não eletrolíticas) realizaram-se simulações no ASPEN[®] utilizando vários modelos termodinâmicos para o coeficiente de atividade considerando ou não a fase vapor como ideal e o calor de mistura. As situações averiguadas foram resumidas no Quadro 9.

Tabela 26 – Dados de entrada da coluna de destilação multicomponente.

Dado de Entrada	Valor
Número de estágios de equilíbrio	7
Pressão da coluna isobárica (bar)	1
Condensador	Total
Refervedor	Kettle (para simulação no ASPEN [®])
Vazão de destilado (kg/h)	12572
Razão de refluxo	4,5
Saídas laterais	nenhuma
Estágio de alimentação de cima para baixo	3
Vazão de alimentação (kg/h)	28535
Fração de vapor da alimentação	1
Pressão da alimentação (bar)	1
Composição da alimentação (mássica)	
água	0,62251988
etanol	0,37639908
álcool isoamílico	0,00084132
propanol	0,00014561
isobutanol	0,00009411

Fonte: elaborada pela autora.

Quadro 9 – Características das simulações realizadas no Excel[®] e no ASPEN[®] para o teste preliminar da modelagem da coluna de destilação.

Simulação	Fase líquida	Fase vapor	Calor de mistura
no Excel[®]	UNIFAC	ideal	sem
UNIFAC no ASPEN[®]	UNIFAC	RK*	com
UNIFACGI no ASPEN[®]	UNIFAC	ideal	com
UNIFACGI estrela no ASPEN[®]	UNIFAC	ideal	sem
NRTL estrela no ASPEN[®]	NRTL	ideal	sem
UNIQUAC estrela no ASPEN[®]	UNIQUAC	ideal	sem
BATISTA no ASPEN[®]	NRTL	HOC**	com

*RK: Redlich-Kwong; **HOC: Hayden-O'Connell

Fonte: elaborada pela autora.

Os valores iniciais da simulação em Excel[®] foram os valores do resultado da simulação no ASPEN[®] chamada UNIFACGI estrela, com exceção dos valores das temperaturas que foram fixadas em 360 K e o valor da vazão de vapor do primeiro estágio fixado em 1 kmol/h. Caso fossem utilizados os valores da resultante da simulação do ASPEN[®], o Solver[®] não convergia.

A Tabela 27 informa os desvios relativos mais relevantes entre as situações simuladas no ASPEN[®] e no Excel[®]. Em destaque estão os desvios maiores que 5%.

Os desvios inferiores a 1,5% referentes à temperatura, vazões mássicas e entalpias e de, em média, 2% e 4% para os calores no condensador e no refervedor nas três primeiras colunas da Tabela 27 indicam que as hipóteses de considerar fase vapor como gás ideal e

mistura ideal no cálculo da entalpia são válidas e, além disso, que o modelo foi implantado com sucesso em *Visual Basic*. Então, a diferença entre os resultados obtidos no ASPEN[®] e no Excel[®] pode ser atribuída ao algoritmo de resolução do sistema de equações não lineares empregado.

Tabela 27 – Desvios relativos médios relevantes dos resultados obtidos no ASPEN[®] comparados à simulação realizada no Excel[®] da coluna de destilação de sete estágios com alimentação multicomponente.

Desvios relativos médios relevantes	UNIFAC	UNIFAC GI	UNIFAC GI estrela	NRTL estrela	UNIQUAC estrela	BATISTA
Temperatura	<0,1%	0,1%	0,1%	0,2%	0,2%	0,2%
Vazão mássica do líquido	0,6%	0,3%	0,6%	2,4%	2,4%	2,5%
Vazão mássica do vapor	1,4%	0,6%	1,4%	5,4%	5,3%	5,5%
Entalpia do líquido	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,1%
Entalpia do vapor	0,1%	0,1%	0,1%	<0,1%	0,1%	0,1%
Calor do condensador (único valor)	2,4%	2,0%	2,3%	3,4%	3,3%	3,2%
Calor do refeedor (único valor)	4,3%	3,4%	4,1%	6,7%	6,4%	6,3%

Fonte: elaborada pela autora.

A mudança no modelo termodinâmico do coeficiente de atividade teve maior influência como mostra o acréscimo de até 4,1% nos desvios (principalmente nas vazões de líquido e vapor e nos calores do condensador e refeedor) indicados pelas três últimas colunas. Como o modelo termodinâmico influencia diretamente na concentração dos componentes, um estudo mais detalhado foi necessário.

A Tabela 28 indica os desvios relativos médios das frações mássicas por estágio e por substância nas fases líquida e vapor para cada situação simulada no ASPEN[®] comparada com a simulada em Excel[®].

Para todas as situações comparadas tanto na fase líquida como vapor, em menor ou maior grau, observou-se o crescimento dos desvios conforme se direciona para o fundo da coluna. Isso era esperado de acordo com a avaliação realizada para o sistema água-etanol (item 4.1.1) e é reforçado pela Tabela 28 que indica que a fração de etanol na fase líquida acarreta maiores desvios que a fração de água na mesma fase.

Tabela 28 - Desvios relativos médios das frações mássicas dos resultados obtidos no ASPEN[®] comparados à simulação realizada no Excel[®] da coluna de destilação de sete estágios com alimentação multicomponente.

Desvios relativos médios relevantes	UNIFAC	UNIFAC GI	UNIFAC GI estrela	NRTL estrela	UNIQUAC estrela	BATISTA
Fração mássica na fase líquida por estágio						
Estágio 1	<1%	1%	1%	7%	9%	13%
Estágio 2	1%	2%	2%	12%	12%	14%
Estágio 3	3%	3%	3%	14%	15%	20%
Estágio 4	3%	3%	3%	15%	28%	26%
Estágio 5	3%	4%	4%	26%	37%	37%
Estágio 6	4%	8%	8%	36%	39%	49%
Estágio 7	5%	12%	13%	36%	39%	66%
Fração mássica na fase líquida por componente						
água	<1%	1%	1%	3%	3%	3%
etanol	3%	5%	5%	8%	6%	6%
álc. isoamílico	5%	6%	7%	37%	56%	48%
propanol	3%	4%	5%	42%	44%	43%
isobutanol	3%	7%	7%	15%	19%	61%
Fração mássica na fase vapor por estágio						
Estágio 1	1%	1%	1%	10%	16%	20%
Estágio 2	<1%	1%	1%	7%	9%	13%
Estágio 3	1%	2%	2%	12%	11%	13%
Estágio 4	2%	2%	3%	15%	14%	19%
Estágio 5	2%	3%	3%	16%	28%	25%
Estágio 6	4%	4%	4%	25%	38%	38%
Estágio 7	4%	8%	9%	35%	40%	49%
Fração mássica na fase vapor por componente						
água	1%	2%	2%	5%	5%	4%
etanol	1%	2%	2%	5%	4%	4%
álc. isoamílico	5%	5%	6%	30%	46%	37%
propanol	2%	3%	3%	33%	34%	33%
isobutanol	1%	4%	4%	13%	21%	48%

Fonte: elaborada pela autora.

As diferenças nos valores das frações foram acentuadas, sobretudo quando houve mudança no modelo termodinâmico para o coeficiente de atividade e para os componentes minoritários, como era de se esperar uma vez que se está averiguando desvios relativos para valores da ordem de 1.10^{-4} ou menor.

Vale ressaltar que na simulação realizada no ASPEN[®] denominada “BATISTA”, muitos parâmetros NRTL utilizados não são os mesmos do ASPEN[®], a causa dos desvios desse modo não estão no tratamento da fase vapor e sim na diferença dos parâmetros NRTL.

4.3 Simulação do Processo de Desidratação Proposto

O *Solver*[®] possui a limitação de trabalhar com 200 variáveis independentes e 100 restrições e o ASPEN[®] não possui parâmetros para todos os componentes da mistura multicomponente com eletrólitos para seu modelo NRTL eletrólitos. Esses dois fatores restringiram a simulação do processo proposto.

Logo, o que foi possível investigar próximo das condições inicialmente propostas foi a coluna extrativa com glicerol no simulador ASPEN[®] tal como ela foi concebida, e colunas extrativas com sal de sete estágios com alimentação de álcool hidratado utilizando a planilha desenvolvida no Excel[®].

4.3.1 Destilação Extrativa com Glicerol

A Tabela 29 mostra os resultados da simulação realizada em ASPEN[®] da coluna de destilação extrativa variando a vazão de glicerol. Observou-se que todas as três condições conseguiram atingir o teor alcoólico de 99,3 % (em massa) dado pela ANP.

O aumento da vazão de glicerol agiu de forma a aumentar a fração molar de etanol na corrente de saída do topo (ETANOL). E, apesar do aumento das concentrações dos agentes minoritários ser crescente com uma maior quantidade de glicerol adicionada não se pode afirmar alguma relação pela ordem de grandeza das frações molares.

Nota-se que o álcool isoamílico é extraído em maior quantidade no óleo fúsel com o acréscimo de glicerol, melhorando a qualidade da flegmaça com relação ao álcool isoamílico.

Em termos energéticos, a coluna projetada gastou 16,31 MJ/kg EAC produzido, convertendo o vapor em energia. Este valor é bem menor do que os apresentados pelo Quadro 4 (acima de 600 MJ/kg EAC). Isso ocorreu pela proposta de não variar o consumo de vapor gasto por EAC produzido na coluna de retificação (1,233 mássico).

Tabela 29 – Resultados da simulação da coluna extrativa proposta com fornecimento de energia por injeção de vapor saturado (15502 kg/h, 2,5 bar e 128°C) para três vazões de glicerol.

Razão molar entre a entrada de extrator e alimentação = 0,4			
Corrente	ETANOL	FLEGMAÇA	O. FUSEL
Temperatura (°C)	78,33	121,70	98,72
Pressão (bar)	1,00	1,69	1,53
Vazão mássica (kg/h)	12572	84259	20
Fração mássica			
água	0,01075	0,78069	0,38959
etanol	0,98923	0,00133	0,38262
álcool isoamílico	6,01E-17	0,00013	0,00047
propanol	5,06E-08	0,00003	0,00139
isobutanol	5,07E-10	0,00003	0,00333
glicerol	0,00002	0,21779	0,22259
Razão molar entre a entrada de extrator e alimentação = 0,5			
Corrente	ETANOL	FLEGMAÇA	O. FUSEL
Temperatura (°C)	78,36	123,39	101,12
Pressão (bar)	1,00	1,69	1,53
Vazão mássica (kg/h)	12572	96616	20
Fração mássica			
água	0,00210	0,35893	0,14825
etanol	0,99784	0,00130	0,32687
álcool isoamílico	4,82E-16	0,00030	0,00110
propanol	1,65E-07	0,00005	0,00212
isobutanol	3,14E-09	0,00006	0,00626
glicerol	0,00006	0,63937	0,51540
Razão molar entre a entrada de extrator e alimentação = 0,6			
Corrente	ETANOL	FLEGMAÇA	O. FUSEL
Temperatura (°C)	78,38	125,03	103,69
Pressão (bar)	1,00	1,69	1,53
Vazão mássica (kg/h)	12572	108973	20
Fração mássica			
água	0,00107	0,31835	0,14521
etanol	0,99885	0,00105	0,27299
álcool isoamílico	1,90E-15	0,00026	0,00129
propanol	3,73E-07	0,00004	0,00228
isobutanol	1,05E-08	0,00005	0,00658
glicerol	0,00008	0,68025	0,57166

Fonte: elaborada pela autora.

Contudo, deve-se lembrar do consumo de vapor (ou seja, de energia) utilizado na recuperação do glicerol.

Uma estimativa foi realizada para averiguar o gasto energético na recuperação do glicerol. Para os resultados de menor adição de glicerol, simulou-se no ASPEN[®], uma coluna de quatro estágios (refervedor total e razão de refluxo 0,1) e um tambor *flash* (não adiabático a 1 bar) para duas situações: para temperatura do tambor flash igual a 128°C e para fração de vapor de 0,76 (suficiente para que a corrente de recuperação de glicerol tivesse uma pureza maior que 0,99 em massa).

A energia consumida foi pequena (5,54 MJ/kg EAC e 8,84 MJ/kg EAC, respectivamente). Entretanto, na primeira situação atinge-se uma concentração de glicerol de 0,889 em massa, e na segunda situação a temperatura chega a 287°C.

4.3.2 Destilação Extrativa Salina

A simulação da coluna de destilação extrativa salina de sete estágios somente convergiu para o cloreto de cálcio, mas com resultados fisicamente inconsistentes (aumento progressivo da temperatura acima do prato de alimentação), utilizando o modelo de Kickic, Fermeglia e Rasmussen. Provavelmente esse resultado corresponde a um mínimo local, onde as equações MESH são resolvidas, dentro do erro numérico, para valores sem significado físico.

Para o acetato de potássio, houve dificuldade já na convergência do cálculo da fração de vapor da corrente de alimentação antes mesmo da resolução da coluna.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Apresentam-se as conclusões do trabalho como um todo e sugestões para explorações futuras.

O trabalho validou o cálculo dos coeficientes de atividade pelo modelo UNIFAC para sistemas eletrolíticos. Esse modelo preditivo, usualmente voltado para soluções não eletrolíticas, pode ser estendido. Neste trabalho essa extensão foi efetuada pelo uso de quatro alternativas encontradas na literatura. Valores máximos para os desvios absolutos médios de temperatura e de fração molar de etanol na fase vapor foram de 5,51 K e 0,0646 respectivamente, comparados com dados experimentais tabelados. Destaque-se que esses desvios ocorreram nos estágios de equilíbrio com menores concentrações de etanol, região essa em que os coeficientes de atividade do etanol, preditos pelo modelo UNIFAC, apresentam maiores desvios (coluna de epuração e de recuperação de extrator).

As considerações realizadas na modelagem da coluna bem como a própria programação realizada foram comparadas com resultados de simulações realizadas no ASPEN[®]. Constataram-se desvios em relação a resultados obtidos do Excel[®] para a mesma abordagem Excel[®] termodinâmica ASPEN[®] (simulação UNIFACGI estrela). Tais desvios podem ser considerados pequenos (inferiores a 4,1% no calor do retervedor) e podem ser atribuídos aos diferentes algoritmos de resolução das equações não lineares, utilizados por cada um dos softwares.

O ASPEN[®] mostrou limitação na aplicação em problemas envolvendo sistemas eletrolíticos. Apesar de indicar um modelo (NRTL eletrólitos) para determinação do coeficiente de atividade, este não possui todos os parâmetros necessários. Seria preciso estimá-los, o que também necessitaria de dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas ternários com os sais para os componentes de interesse.

O Solver[®] se apresentou limitado com a possibilidade de resolver somente sistemas de equações com números máximos de 200 variáveis independentes e 100 restrições. O sistema

de equações da coluna estudada chega a ter mais de 800 variáveis independentes/restrições. Além disso, sua convergência é complexa, requerendo a utilização de resultados das simulações do ASPEN[®] como estimativas iniciais.

O desenvolvimento do trabalho em outros ambientes mais versáteis (EMSO[®]) pode ser uma alternativa para melhorar a convergência e diminuir erros numéricos.

O processo proposto mostrou ser efetivo com o glicerol. Uma razão molar glicerol/alimentação de 0,4 conseguiu que a corrente de topo chegasse à especificação utilizando como alimentação as flegmas vapor e líquida, a coluna de retificação convencional e um consumo de energia pequeno (16,31 MJ/kg EAC).

A energia gasta para recuperação do glicerol foi estimada em 8,84 MJ/kg EAC, contudo a temperatura da simulação chegou a ser de 287°C, o que impossibilitaria esse processo. A recuperação deve ser avaliada intrinsecamente ao processo de desidratação, uma vez que ela deverá ser o gargalo do consumo energético.

A utilização de sal na desidratação não pôde ser avaliada devido a problemas de convergência, mesmo no estudo de um sistema mais simples (sete estágios). A complexidade do sistema pode ser compreendida de modo a ser resolvida verificando a relação das variáveis com as funções resposta (equações MESH), variando o equacionamento do problema (como o coeficiente de atividade).

O trabalho tem o intuito de ser uma indicação de que é possível produzir etanol anidro utilizando glicerol e/ou sal como agente extrativo nas condições em que o processo foi concebido. A viabilidade deste projeto deve passar pelo estudo da hidrodinâmica da coluna, uma vez que a adição de glicerol pode inundar os pratos (com as dimensões de uso industrial) e o sal pode ter efeito corrosivo e de precipitação. A otimização das correntes de alimentação, incluindo o reciclo do extrator, também merecem um estudo detalhado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACHARD, C.; DUSSAP, C. G.; GROS, J. B. Representation of vapour-liquid equilibria in water-alcohol-electrolyte mixtures with a modified UNIFAC group-contribution method. **Fluid Phase Equilibria**, v. 98, p. 71 – 89, 1994.
- ANDERKO, A.; WANG, P.; RAFAL, M. Electrolyte solutions: from thermodynamic and transport property models to the simulation of industrial processes. **Fluid Phase Equilibria**, v. 194 – 197, p. 123 – 142, 2002.
- AZNAR, M.; TELLES, A. S. Prediction of electrolyte vapor-liquid equilibrium by UNIFAC-Dortmund. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 18. n. 2. 2001.
- BASTOS, V. D. **Etanol, álcoolquímica e refinarias**. Rio de Janeiro: BNDES (Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social) Setorial, n. 25, p. 5 – 38. Mar. 2007.
- BATISTA, F. R. M. **Estudo do processo de destilação alcoólica contínua**: simulação de plantas industriais de produção de álcool hidratado, álcool neutro e cachaça. 2008. 180 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- BOER, G. J.; SOKOLIK, I. N.; MARTIN, S. T. Infrared optical constants of aqueous sulfate-nitrate-ammonium multi-component tropospheric aerosols from attenuated total reflectance measurements: Part II. An examination of mixing rules. **Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer**, 2007. Disponível em: < http://www.seas.harvard.edu/environmental-chemistry/publications/Boer_2007_I.pdf>. Acesso em: set. 2012.

- BRASIL. ASSOCIAÇÃO NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E COMBUSTÍVEIS (ANP). **Resolução ANP nº7, de 9.2.2011** – DOU 10.11.2011 – retificada DOU 14.4.2011. Fev. 2011. 12 p.
- BRASIL. ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (ONU). População de 7 bilhões demanda investimentos adicionais nos jovens, afirma Relatório do UNFPA. Disponível em: <www.onu.org.br/populacao-de-7-bilhoes-demanda-investimentos-adicionais-nos-jovens-afirma-relatorio-do-unfpa/>. Acesso em: 31 out. 2011.
- CAMARGO, C. A. (Coord.). **Conservação de energia na indústria do açúcar e do álcool**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT 1990. Manual de Recomendações, v. 1817.
- CARLSON, E. C. Don't gamble with physical properties for simulations. **Chemical Engineering Progress**, p. 35 – 46, 1996.
- CEHRELI, S. Liquid-liquid equilibria of the acetic acid-water-mixed solvent (cyclohexyl acetate-cyclohexanol) system. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 19, n. 1. 2002.
- CHEMICAL INDUSTRY NEWS & CHEMICAL MARKET INTELLIGENCE (ICIS) pricing. **CHEMICAL price reports**. 16 maio 2012. Disponível em: <http://www.icispricing.com/il_shared/il_splash/chemicals.asp?>. Acesso em: 19 nov. 2012.
- CHERUBINI, F. The biorefinery concept: using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. **Energy Conversion and Management**, v. 51, p. 1412 – 1421, 2010.
- CHOU, T. J.; TANIOKA, A. Predicting the effect of dissolved salt on the vapour-liquid equilibria for alcohol-water-salt systems. **Chemical Engineering Research & Design**, v. 77, part A, p. 329 – 334, 1999.

- COELHO, R. A. **Equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários envolvendo ésteres etílicos do biodiesel (glicerol ou água) + etanol: dados experimentais e modelagem termodinâmica.** 2011. 82 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
- COSTA, C. T. O. G. **Equilíbrio de fases em sistemas com eletrólitos: análise de modelos de energia livre de Gibbs em excesso.** 2011. 166 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- CRIADO-SANCHO, M.; CASAS-VÁZQUEZ, J. **Termodinámica química y de los procesos irreversibles.** 2. ed. Madri: Pearson Educación, S. A. 2004.
- DESIGN ISNTITUTE FOR PHYSYCAL PROPERTY DATA (DIPPR). **Banco de Dados.** Disponível em: <<http://dippr.byu.edu/students/chemsearch.asp>>. Acesso em: 04 ago. 2012.
- DIAS, M. O. S. Simulação do processo de produção a partir do açúcar e do bagaço, visando a integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes do bagaço. 2008. 253 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- DORTMUND DATA BANK (DDB). **Banco de dados.** Disponível em: <ddbonline.ddbst.com>. Acesso em: 30 nov. 2012.
- FLUXOGRAMA do processo industrial da cana. Disponível em: <mundodacana.blogspot.com.br/2009/01/fluxograma-do-processo-industrial-da.html>. Acesso em: 30 set. 2012.
- FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. **Vapor-liquid equilibria using UNIFAC.** Amsterdam: Elsevier, 1977.

- FROLKOVA, A. K.; RAEVA, V. M. Bioethanol dehydration: state of the art. **Theoretical Foundations of Chemical Engineering**, v. 44, n. 4, p. 545 – 556, 2010.
- FURTER, W. F. Salt effect in distillation: a literature review II. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 55, n. 3, p. 229-239, 1977.
- FURTER, W. F.; COOK, R. A. Salt effect in distillation: a literature review. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 10, p. 23 – 36, 1967.
- GARCÍA-HERREROS, P.; et al. Optimization of design and operation of an extractive distillation system for the production of fuel grade ethanol using glycerol as entrainer. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 3977 – 3985, 2011.
- GIL, I. D.; et al. Separation of ethanol and water by extractive distillation with salt and solvent as entrainer. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, p. 207 – 215, 2008.
- GIL, I. D.; GÓMEZ, J. M.; RODRÍGUEZ, G. Control of an extractive distillation process to dehydrate ethanol using glycerol as entrainer. **Computers and Chemical Engineering**, v. 39, p. 129 – 142, 2012.
- GIORDANO, R. C. **Termodinâmica do equilíbrio aplicada à destilação etanol-água**. 1985. 223 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1985.
- GMEHLING, J. Present status and potential of group contribution methods for process development. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 41, p. 731 – 747, 2009.
- GMEHLING, J.; LI, J.; SCHILLER, M. A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, p. 178 – 193, 1993.

- GMEHLING, J.; ONKEN, U. Vapor-liquid equilibrium data collection. Aqueous systems. Supplement 4. $C_4H_{10}O_2 - C_{12}H_{24}$. V. 1, part 1d (in conjunction with part 1c). In: KREYSA, G. (executive editor) **Chemistry data series**. Frankfurt: DECHEMA, 2003. p. 339 – 341.
- GOLDEMBERG, J. The challenge of biofuels. **Energy & Environmental Science**, v.1. p. 523 – 525. 2008.
- GOMIS, V.; PEQUENÍN, A.; ASENSI, J.C. A review of the isobaric (vapor + liquid + liquid) equilibria of multicomponent systems and the experimental methods used in their investigation. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 40, p. 823 – 828, 2010.
- HASHEMI, N.; et al. Application of a new gibbs energy equation to model a distillation tower for production of pure ethanol. **Chemical Engineering Technology**, v. 34. No. 10, p. 1715 – 1722, 2011.
- HENDRIKS, E.; et al. Industrial requirements for thermodynamics and transport properties. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 11131 – 11141, 2010.
- HOLLAND, C. D.; McMAHON, K. S. Comparison of vaporization efficiencies with Murphree-type efficiencies in distillation – I. **Chemical Engineering Science**, v. 25, p. 431 – 436, 1970.
- HUANG, H.; et al. A review of separation technologies in current and future biorefineries. **Separation and Purification Technology**, v. 62, p. 1 – 21, 2008.
- HUANG, H.; et al. Separation and purification processes for lignocellulos-to-bioalcohol production. In: WALDRON, K. **Bioalcohol production**. New York: Woodhead Publishing Limited; CRC Press LLC, 2010, p. 246 – 277.
- ILIUTA, M. C.; THOMSEN, K.; RASMUSSEN, P. Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapour-liquid-solid equilibria in aqueous salt

systems containing non-electrolytes. Part A. methanol-water-salt systems. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 2273 – 2686, 2000.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Key world**: energy statistics. Paris, 2010. Disponível em: <www.iea.org>. Acesso em: 31 out. 2011.

JIMÉNEZ, A. P. C. **Modelagem e simulação de colunas de destilação extrativa salina**. 1995. 182 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

JUNQUEIRA, T. L. Simulação de colunas de destilação convencional, extrativa e azeotrópica no processo de produção de bioetanol através da modelagem de não equilíbrio e da modelagem de estágios de equilíbrio com eficiência. 2010. 165 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

KIKIC, I.; FERMEGLIA, M.; RASMUSSEN, P. UNIFAC prediction of vapour-liquid equilibria in mixed solvent-salt systems. **Chemical Engineering Science**, v. 46, n. 11, p. 2775 – 2780, 1991.

KOOIJMAN, H. A. **Dynamic Nonequilibrium Column Simulation**. 1995. 164 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Clarkson University, Department of Chemical Engineering, The Netherlands, 1995.

KOREA THERMOPHYSICAL PROPERTIES DATA BANK (KDB). **Banco de Dados**. Disponível em: <<http://www.thermo.com/research/kdb/>>. Acesso em: 04 de agosto de 2012.

KUMAR, S.; SINGH, N.; PRASAD, R. Anhydrous ethanol: a renewable source of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 1830 – 1844, 2010.

KUROSAWA, I. **Solid-liquid equilibrium in multi solute systems**. 2004. 208 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Georgia Institute of Technology, School of Chemical Engineering, Atlanta, 2004.

- LARSEN, B. L.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 26, p. 2274 – 2286, 1987.
- LEI, Z.; et al. Predictive molecular thermodynamics models for liquids solvents, solid salts, polymers, and ionic liquids. **Chemical Reviews**, v. 108, p. 1419 – 1455, 2008.
- LI, J.; et al. Generalized LIQUAC model for the single- and mixed-solvent strong electrolyte systems. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 57, n. 9, p. 2535 – 2546, 2011.
- LI, J.; POLKA, H. M.; GMEHLING, J. A g^E model for single and mixed solvent electrolyte systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 94, p. 89 – 114, 1994.
- LIGERO, E. L. Estudos de processos de produção de etanol anidro através da destilação extrativa salina com recuperação do agente de separação. 1999. 178 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- LIGERO, E. L.; RAVAGNANI, T. M. K. Dehydration of ethanol with salt extractive distillation – a comparative analysis between processes with salt recovery. **Chemical Engineering and Processing**, v. 42, p. 543 – 552, 2003.
- LLANO-RESTREPO, M.; AGUILAR-ARIAS, J. Modeling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol. **Computers and Chemical Engineering**, v. 27, p. 527 – 549, 2003.
- LONG, F. A.; McDEVIT, W. F. Activity coefficients of nonelectrolyte solutes in aqueous salt solutions. **Chemical Reviews**, v.5, p. 119-169, 1952.
- MACEDO, E. A.; SKOVBOG, P.; RASMUSSEN, P. Calculation of phase equilibria of strong electrolytes in solvent-water mixtures. **Chemical Engineering Science**, v. 45, n. 4, p. 875 – 882. 1990.

- MARAFANTE, L. J. Tecnologia da fabricação do álcool e do açúcar. São Paulo: Ícone, 1993.
- MEIRELLES, A. J. A. Expansão da produção de bioetanol e melhoria tecnológica da destilação alcoólica. In: WORKSHOP “Produção de Etanol” – EEL/USP. 10/11/2006. **Apresentação de workshop**. Disponível em: <http://www.apta.sp.gov.br/cana/anexos/PPaper_sessao_4_Antonio_Meirelles.pdf>. Acesso em: 19 nov. 2012.
- MOCK, B.; EVANS, L. B.; CHEN, C. C. Thermodynamic representation of phase equilibria of mixed-solvent electrolyte systems. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 32, n. 10, p. 1655 – 1664, 1986.
- NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). **Banco de dados**. Disponível em: <webbook.nist.gov/chemistry/>. Acesso em 04 ago. 2012.
- NISHI, Y. Vapor-liquid equilibrium relations for the system accompanied by hypothetical chemical reactions containing salts. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 8, p. 187 – 191, 1975.
- O’CONNEL, J. P.; HAILE, J. M. **Thermodynamics: fundamentals for applications**. New York: Cambridge University Press. 2005.
- PÁTEK, J.; KLOMFAR, J.; SOUČKOVA, M. Solid-liquid equilibrium in the system of CaCl_2 – H_2O with special regard to the transition points. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 53, p. 2260 – 2271, 2008.
- PESCARINI, M. H. Desenvolvimento do algoritmo para simulação de colunas de destilação multicomponente em estado estacionário utilizando a modelagem de estágios de não equilíbrio. 1996. 257 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

- PIENAAR, C. **Evaluation of entrainers for the dehydration of C₂ and C₃ alcohols via azeotropic distillation.** 2012. 257 p. Thesis (Master of Science in Engineering – Chemical Engineering) – Faculty of Engineering, Stellenbosch University, Stellenbosch, 2012.
- PINTO, R. T. P.; WOLF-MACIEL, M. R.; LINTOMEN, L. Saline extractive distillation process for ethanol purification. **Computers and Chemical Engineering**, v. 24, p. 1689 – 1694, 2000.
- POIANI, L. M. **Simulação estática e dinâmica de colunas de destilação, aplicada a sistemas multicomponente a base de etanol e água.** 1985. 197 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1985.
- PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS. **Separações e operações unitárias.** Disponível em: <labvirtual.eq.uc.pt>. Acesso em: 1 out. 2011.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria.** 3rd edition. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1999.
- REIS, P. R. A. **Modelo de ordem reduzida de uma coluna de destilação extrativa salina em estado estacionário.** 1996. 115 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 1996.
- RIZZO FILHO, H. S. **A otimização de gás lift na produção de petróleo: avaliação da curva de performance do poço.** 2011. 80 p. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2011.
- ROCHA, M. S. **Modelagem e simulação de colunas de destilação extrativa salina em regime transiente.** 1998. 114 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 1998.

- SANDER, B.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. Calculation of vapour-liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using an extended UNIQUAC equation. **Chemical Engineering Science**, v. 41, n. 5, p. 1171-1183, 1986.
- SANDLER, S. I. **Chemical and engineering thermodynamics**. 3rd edition. New York: John Wiley & Sons, 1999.
- SCHUHLLI, J. B. **Previsão de equilíbrio líquido-vapor de misturas contendo água-hidrocarboneto-sal**. 2007. 67 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2007.
- SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation process principles**. 3rd edition. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc. 2010.
- SEADER, J. D.; SÜROLA, J. J.; BARNICKI, S. D. Distillation. In: PERRY, R. H. (late editor) **Perry's chemical engineers' handbook**. 7th edition. New York: McGraw-Hill, Inc, 1999. p. 13-12.
- SHIOYA, H. Tendências e perspectivas futuras de novos combustíveis para automóveis. 2008. Disponível em: <www.juntsu.co.jp/mainte_guide/mainte_guide_old/mainte_guide0801.html>. Acesso em: 25 out. 2012.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introduction to chemical engineering thermodynamics**. 7th edition. New York: McGraw-Hill Science Engineering, 2005.
- SOUZA, W. L. R.; et al. Avaliação do glicerol como solvente na produção de etanol anidro em coluna de destilação recheada. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE

ENGENHARIA QUÍMICA, 19., 2012, Búzios. **Anais eletrônicos**. Búzios: UFRJ, 2012. ISSN 2178-3659.

TESTER, J. W.; MODELL, M. **Thermodynamics and its applications**. 3rd edition. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1997.

THOMSEN, K. **Aqueous electrolytes: model parameters and process simulation**. 130 p. Thesis (Ph.D. in Chemical Engineering) – Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, Denmark, 1997.

THOMSEN, K.; ILIUTA, M. C.; RASMUSSEN, P. Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapor-liquid-liquid-solid equilibria in aqueous salt systems containing non-electrolytes. Part B. Alcohol (ethanol, propanols, butanols)-water-salt systems. **Chemical Engineering Science**, v. 59, p. 3631 – 3647, 2004.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR (ÚNICA). **Produção e consumo de etanol total**. Disponível em: < www.unicadata.com.br/index.php >. Acesso em: 13 nov. 2012.

UNITED STATES ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. **Total biofuels consumption by year**. Disponível em: < www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/IEDIndex3.cfm?tid=79&pid=79&aid=2 >. Acesso em 13: nov. 2012.

UNITED STATES ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. **U.S. fuel ethanol data summary**. Disponível em: < <http://www.eia.gov/tools/faqs/faq.cfm?id=90&t=4> >. Acesso em: 13 nov. 2012.

WANKAT, P. C. **Separation process engineering**. 2nd ed. Massachusetts: Pearson Education, Inc. 2007.

YAN, W.; et al. Prediction of vapor-liquid equilibria in mixed-solvent electrolyte systems using the group contribution concept. **Fluid Phase Equilibria**, v. 162, p. 97 – 113, 1999.

YAN, W.; SUPPES, G. J. Low-pressure packed-bed gas-phase dehydration of glycerol to acrolein. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 3279 – 3283, 2009.

APÊNDICE

Neste apêndice estão disponíveis para consulta os cálculos do equilíbrio de fases (ELL, ELLV ESL e equilíbrio químico) e as funções programadas em *Visual Basic*.

APÊNDICE A

Critério de Equilíbrio

De acordo com Prausnitz, Lichtenhaler e Azevedo (1999), a correlação entre o equilíbrio de fases e a termodinâmica foi estabelecida a mais de um século por J. W. Gibbs. As características gerais do estado de equilíbrio são: não variação com o tempo, uniformidade do sistema (sem gradientes de temperatura, pressão, velocidade ou concentração), sem troca de massa ou energia do sistema com as vizinhanças, taxa líquida nula das reações químicas (SANDLER; HENLEY, 1999).

Critérios são aplicados para decidir se um sistema se encontra em um estado particular de equilíbrio. Estes critérios são desenvolvidos utilizando-se o princípio da conservação de energia e a segunda lei da termodinâmica. Para chegarmos a um critério de equilíbrio, a entropia (S) é uma função de estado que propicia um caminho, pois está relacionada com a direcionalidade de um processo. Para uma substância pura à temperatura e à pressão constantes (equilíbrio térmico e mecânico), o estado de equilíbrio entre duas fases ocorre quando a entropia atinge seu máximo (COELHO, 2011):

$$dS_{U,V} = 0 \quad (106)$$

sendo S máximo.

Estas equações se referem à segunda lei da termodinâmica. Essa abordagem da entropia não é prática, pois precisaríamos calcular a entropia do sistema e das vizinhanças. Neste caso, a função utilizada para o critério de equilíbrio de tais sistemas é a energia livre de

Gibbs (G), que é desenvolvida a partir da combinação da primeira e da segunda lei, e permite-nos estabelecer o equilíbrio apenas determinando-se G para cada fase de um sistema (COELHO, 2011).

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (107)$$

O critério de equilíbrio dado pela equação 107 pode ser aplicado a qualquer problema de equilíbrio de fases ou equilíbrio químico ou a combinação de ambos (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2005).

Equilíbrio de Fases

Para um sistema fechado com duas fases ($\alpha - \beta$) pode ser escrito para cada fase:

$$d(n.G)^\alpha = -(n.S)dT + (nV)^\alpha dP + \sum(\mu_i^\alpha .dn_i^\alpha) \quad (108)$$

$$d(n.G)^\beta = -(n.S)dT + (nV)^\beta dP + \sum(\mu_i^\beta .dn_i^\beta) \quad (109)$$

Como a temperatura e a pressão, por hipótese, são uniformes nas duas fases, a soma dessas equações considerando a equação 107 resulta em:

$$(dG)_{T,P} = \sum(\mu_i^\alpha dn_i^\alpha) + \sum(\mu_i^\beta dn_i^\beta) = 0 \quad (110)$$

O sistema fechado e sem reação exige o balanço de massa:

$$dn_i^\alpha = -dn_i^\beta \quad (111)$$

Dessa forma:

$$\sum(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta)dn_i^\alpha = 0 \text{ ou melhor } \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (112)$$

A equação 113 apresenta a relação generalizada de Lewis entre o potencial químico e a fugacidade, para uma variação isotérmica de qualquer componente em qualquer sistema sólido, líquido ou gasoso, puro ou misturado, ideal ou não.

$$\mu_i(T,P) = \mu_i^\circ(T,P) + R.T.\ln\left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ}\right) \quad (113)$$

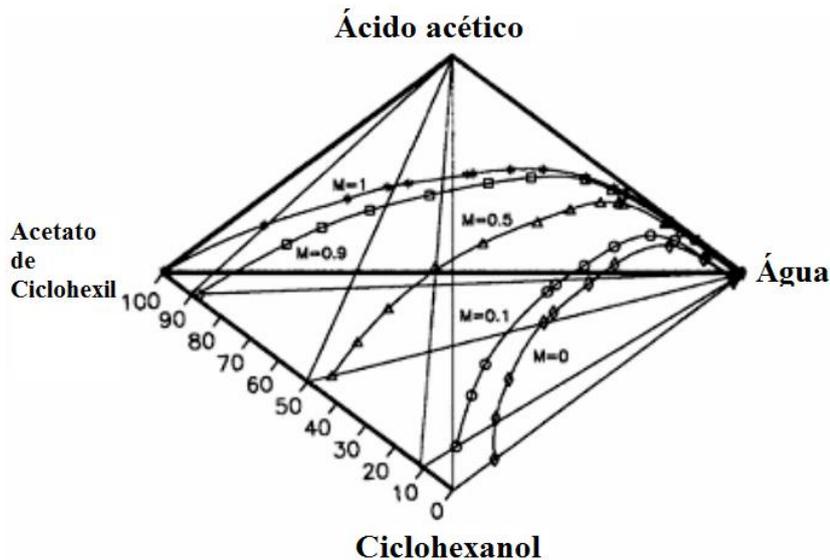
A fugacidade foi definida por Lewis em 1901, com o objetivo de expressar o potencial químico de forma generalizada (não só para gás ideal), mas também para uma mistura fluida qualquer, através de uma variável concreta, isto é, uma pseudopressão, que foi chamada fugacidade. Trata-se, portanto, do equivalente físico do potencial químico. Então, no equilíbrio $\alpha - \beta$ as fugacidades do componente i no vapor e no líquido são iguais:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (114)$$

Equilíbrio Líquido-Líquido

A Figura 39 mostra um diagrama de solubilidade para um sistema quaternário. A região abaixo das linhas M indica possíveis composições do sistema em ELL nas mesmas condições de temperatura e pressão.

Figura 39 – Diagrama de solubilidade do sistema quaternário a 298 K e 1 atm.



Fonte: CEHRELI (2002).

Para cálculos de ELL a baixas pressões, a fugacidade do componente i na mistura pode ser expressa por

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i \cdot x_i \cdot f_i^o \quad (7)$$

Dessa forma, escolhendo o mesmo estado de referência para ambas as fases líquidas α e β tem-se para cada componente i

$$x_i^\alpha \cdot \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \cdot \gamma_i^\beta \quad (115)$$

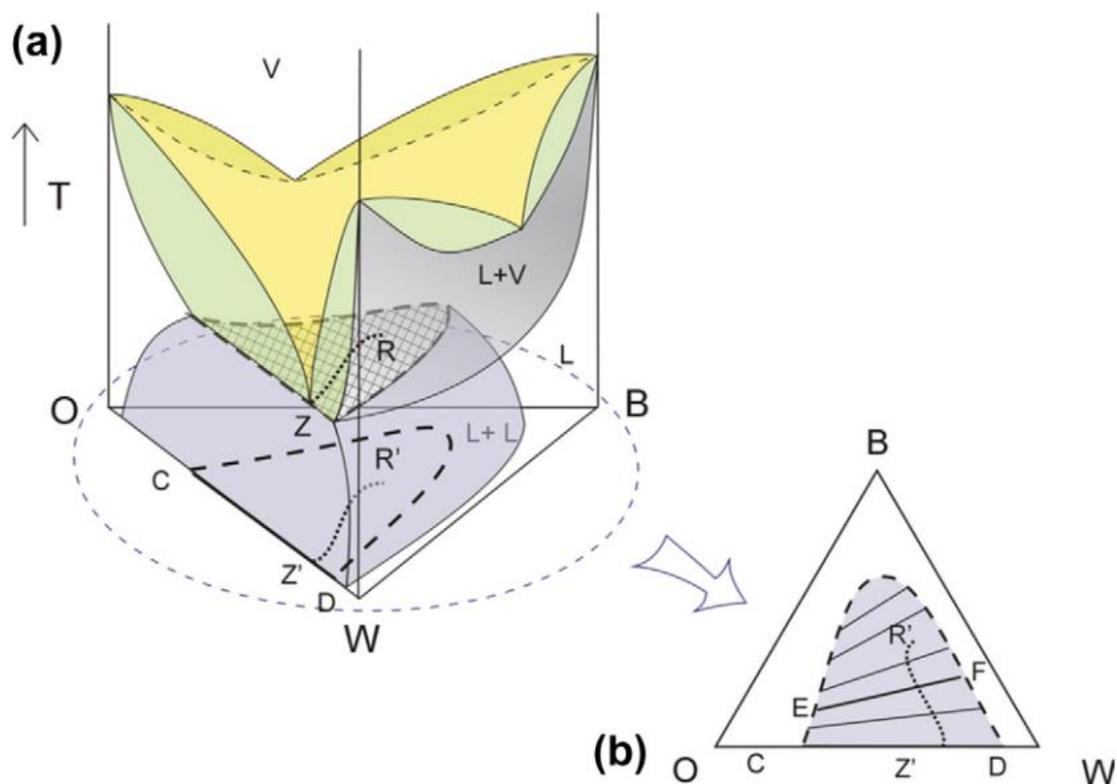
Essa abordagem é denominada “gama-gama” e a resolução de problemas de ELL que utilizam essa abordagem aplicam o procedimento de cálculo de Rachford-Rice (O’CONNELL; HAILE, 2005).

Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor

A Figura 40 mostra um esquema de um ELLV para um sistema ternário. A região de ELLV é representada pelas áreas quadriculadas em (a) e em cinza em (b). As curvas ZR em (a) e Z'R' em (b) representam os pontos de ebulição, e a linha EF conecta as composições em cada uma das fases líquidas correspondentes ao equilíbrio heterogêneo. As linhas nas áreas

quadriculadas em (a) e em cinza em (b) como as curvas ZR e $Z'R'$ estão localizadas em diferentes alturas, ou seja, a várias temperaturas.

Figura 40 – (a) Representação espacial de temperatura por composição de dados de ELLV para um sistema ternário. (b) Projeção da região de ELLV.



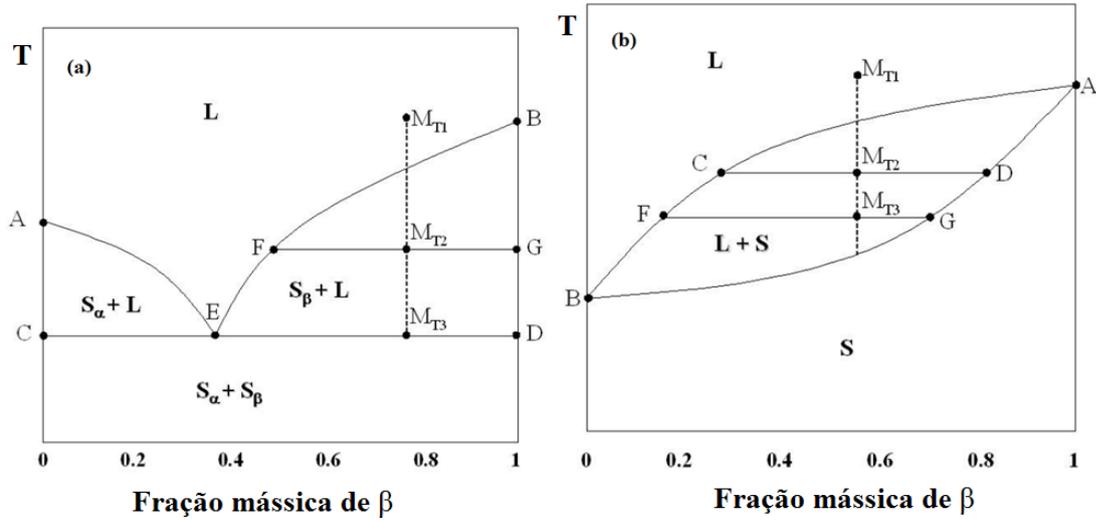
Fonte: GOMIS, PEQUENÍN, ASENSI (2010)

Para caracterizar os problemas de equilíbrio líquido-líquido-vapor utilizam-se das abordagens “gama-fi” e “gama-gama” simultaneamente para descrever cada equação de equilíbrio. Utiliza-se o procedimento de Rachford-Rice duas vezes, uma vez para cada equilíbrio, e o método de Newton-Raphson para solucionar o problema (O’CONNELL; HAILE, 2005).

Equilíbrio Sólido-Líquido

Um sistema binário em ESL pode ter basicamente dois tipos de comportamento como mostra a Figura 41. Contudo, o equacionamento do ESL pode ser desenvolvido de forma rigorosa de modo a compreender qualquer ESL até mesmo de um sistema multicomponente.

Figura 41 – Diagrama de fases temperatura por composição de um sistema binário (a) que exibe comportamento eutético, (b) formando soluções sólidas.



Fonte KUROSAWA (2004).

As fugacidades do componente i na mistura nas fases líquida e sólida são expressas na forma (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2005)

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i^L \cdot x_i \cdot f_i^{o,L} \quad (116)$$

$$\hat{f}_i^S = \gamma_i^S \cdot z_i \cdot f_i^{o,S} \quad (117)$$

Assim tem para cada componente i a equação

$$\frac{x_i \cdot \gamma_i^L}{z_i \cdot \gamma_i^S} = \psi_i \quad (118)$$

$$\text{sendo } \psi_i \equiv \frac{f_i^{o,S}}{f_i^{o,L}}.$$

Essa razão pode ser calculada pela variação da energia livre de Gibbs molar de um processo hipotético de fusão a temperatura do sistema (PRAUSNITZ; LICHTENHALER; AZEVEDO, 1999 e O'CONNELL; HAILE, 2005).

$$\Delta G^{SL} = R.T \cdot \ln \frac{f_i^{o,S}}{f_i^{o,L}} \quad (119)$$

Sabendo que

$$\Delta G^{SL} = \Delta H^{SL} - T \cdot \Delta S^{SL} \quad (120)$$

Tem-se

$$\Delta H^{SL} = \Delta H^{SL}(T^{SL}) + \int_{T^{SL}}^T \Delta C_{P_i}^{SL}(\tau) d\tau \quad (121)$$

$$\Delta S^{SL} = \frac{\Delta H^{SL}(T^{SL})}{T^{SL}} + \int_{T^{SL}}^T \frac{\Delta C_{P_i}^{SL}(\tau)}{\tau} d\tau \quad (122)$$

sendo T^{SL} a temperatura de fusão em Kelvin e $\Delta C_{P_i}^{SL} = C_{P_i}^L - C_{P_i}^S$ a diferença entre as capacidades térmicas do componente i puro.

Dessa forma, obtém-se

$$\Delta G^{SL} = \Delta H^{SL}(T^{SL}) \left(1 - \frac{T}{T^{SL}}\right) + \int_{T^{SL}}^T \Delta C_{P_i}^{SL}(\tau) \left(1 - \frac{T}{\tau}\right) d\tau \quad (123)$$

Assim, a razão entre as fugacidades pode ser calculada através de

$$\ln \psi_i = \frac{-\Delta H^{SL}(T^{SL})}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{SL}}\right) + \int_{T^{SL}}^T \Delta C_{P_i}^{SL}(\tau) \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{T}\right) d\tau \quad (124)$$

O coeficiente de atividade da fase sólida pode ser calculado utilizando a teoria de lattice ou o modelo de Lupis-Elliott (TESTER; MODELL, 1997).

Equilíbrio Químico

A equação 107, para um sistema multicomponente, multifásico e multirreacional, pode ser expressa em termos de potencial químico

$$(dG)_{T,P} = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i (\mu_i \cdot \nu_i) d\varepsilon = 0 \quad (125)$$

sendo ν_i o número estequiométrico (numericamente igual ao coeficiente estequiométrico) e ε a coordenada de reação ou grau de avanço (sendo $d\varepsilon = \frac{dn_i}{\nu_i}$).

Dessa forma, o critério de equilíbrio químico para cada reação r é expresso por

$$\sum_i (\mu_i \cdot \nu_i) = 0 \quad (126)$$

uma vez que representa a taxa de variação da energia livre de Gibbs do sistema com o grau de avanço da reação.

O potencial químico do componente i pode ser expresso em termos de atividade do componente i na mistura.

$$\mu_i(T, P) = G_i^\circ(T, P) + R.T. \ln \hat{a}_i \quad (127)$$

Substituindo

$$\prod \hat{a}_i^{v_i} = \exp \left(- \frac{\sum v_i \cdot G_i^o}{RT} \right) \quad (128)$$

Ou melhor, por definição

$$\prod \hat{a}_i^{v_i} = K \quad (129)$$

em que K é a constante de equilíbrio.

A atividade pode ser representada em termos de fugacidade e coeficiente de atividade dependendo do estado em que se encontra. Assim, o equilíbrio é determinado.

APÊNDICE B

```
'
'FUNÇÕES PARA CÁLCULO MESH
'AUTOR: KARINA MATUGI
'
'REFERÊNCIA: SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K.
\ Separation process principles. 3rd edition.
\ Hoboken: John Wiley & Sons, Inc. 2010.
'
'CARACTERÍSTICAS
' Balanço de massa e de energia, equilíbrio com eficiência e somatórios das
' frações molares em cada estágio j.
'
'COMPOSIÇÃO DO SISTEMA
' NC: (1) ÁGUA; (2) ETANOL; (3) ÁLCOOL ISOAMÍLICO; (4) PROPANOL; (5) ISOBUTANOL
'
'////////////////////DECLARAÇÃO DOS PARÂMETROS////////////////////////////////////
Option Explicit
Public Const NC As Integer = 5 'número de componentes
'
'
'////////////////////LEITURA////////////////////////////////////
'LEITURA DO VETOR NC
Private Sub LerVetorNC(Vet() As Double, R As Range)
Dim I As Integer
ReDim Vet(1 To NC)
If R.Rows.Count > 1 Then
For I = 1 To NC: Vet(I) = R.Cells(I, 1).Value: Next I
Else
For I = 1 To NC: Vet(I) = R.Cells(1, I).Value: Next I
End If
End Sub
'
'
'////////////////////NOME: FUNÇÃO - COMPOSIÇÃO COMO RANGE////////////////////////////////////
'
'BALANÇO DE MASSA DO COMPONENTE i NO ESTÁGIO j (MASSAij) em kmol/h
Public Function MASSAij(O As Integer, fij As Range, ljsuperior As Range,
vjinferior As Range, slj As Double, lij As Range, SVj As Double, vij As Range) As Double
'Dimensionando vetores de vazão
Dim fj() As Double, ljsuperior() As Double, vjinferior() As Double
```

```

ReDim fj(1 To NC): ReDim ljsuperior(1 To NC): ReDim vjinferior(1 To NC)
LerVetorNC fj(), fij: LerVetorNC ljsuperior(), lijsuperior: LerVetorNC
vjinferior(), vjinferior
Dim lj() As Double, vj() As Double
ReDim lj(1 To NC): ReDim vj(1 To NC)
LerVetorNC lj(), lij: LerVetorNC vj(), vij
'Balanço de massa
Dim ENTRAij As Double 'entra = alimentação + líquido que entra + vapor que entra
ENTRAij = fj(O) + ljsuperior(O) + vjinferior(O)
Dim SAIij As Double 'sai = líquido que sai + vapor que sai
SAIij = lj(O) * (1 + slj) + vj(O) * (1 + SVj)
'
MASSAij = ENTRAij - SAIij
End Function
'
'EQUÍLIBRIO DE FASES DO COMPONENTE i NO ESTÁGIO j (EQUILIBRIOij) adimensional
Public Function EQUILIBRIOij(O As Integer, vjinferior As Range, Tj As Double, Pj
As Double, lij As Range, vij As Range) As Double
'Dimensionando vetores de vazão
Dim vjinferior() As Double, lj() As Double, vj() As Double
ReDim vjinferior(1 To NC): ReDim lj(1 To NC): ReDim vj(1 To NC)
LerVetorNC vjinferior(), vjinferior: LerVetorNC lj(), lij: LerVetorNC vj(), vij
'Eficiência do prato - eta
Dim eta As Double: eta = 1#
'Cálculo da constante de equilíbrio
Dim I As Integer, J As Integer, xij() As Double, somalj As Double
ReDim xij(1 To NC)
For I = 1 To NC: somalj = somalj + lj(I): Next I
For J = 1 To NC: xij(J) = lj(J) / somalj: Next J
Dim KAZAOij As Double
KAZAOij = cgammaUNIFAC(O, Tj, xij) * cPVPKDB(O, Tj) / Pj
'
Dim L As Integer, N As Integer
Dim somavjinferior As Double, somavj As Double
For L = 1 To NC: somavjinferior = somavjinferior + vjinferior(L): Next L
For N = 1 To NC: somavj = somavj + vj(N): Next N
If eta = 1 Or somavjinferior = 0# Then
EQUILIBRIOij = KAZAOij * lj(O) / somalj - vj(O) / somavj
Else
EQUILIBRIOij = eta * KAZAOij * lj(O) * somavj / somalj - vj(O) + (1 - eta) *
vjinferior(O) * somavj / somavjinferior
End If
End Function
'
'BALANÇO DE ENTALPIA NO ESTÁGIO j (HENTALPIAj) em kJ/h
Public Function HENTALPIAj(TFj As Double, PFj As Double, fij As Range, Qj As
Double, Tjsuperior As Double, lijsuperior As Range, Tjinferior As Double,
vjinferior As Range, Tj As Double, slj As Double, lij As Range, SVj As Double, vij
As Range) As Double
'Dimensionando vetores de vazão
Dim fj() As Double, ljsuperior() As Double, vjinferior() As Double
ReDim fj(1 To NC): ReDim ljsuperior(1 To NC): ReDim vjinferior(1 To NC)
LerVetorNC fj(), fij: LerVetorNC ljsuperior(), lijsuperior: LerVetorNC
vjinferior(), vjinferior
Dim lj() As Double, vj() As Double
ReDim lj(1 To NC): ReDim vj(1 To NC)
LerVetorNC lj(), lij: LerVetorNC vj(), vij
'Calculo da composição
Dim zij() As Double, xijsuperior() As Double, yjinferior() As Double
ReDim zij(1 To NC): ReDim xijsuperior(1 To NC): ReDim yjinferior(1 To NC)
Dim xij() As Double, yij() As Double
ReDim xij(1 To NC): ReDim yij(1 To NC)
Dim somafj As Double, somaljsuperior As Double, somavjinferior As Double
Dim somalj As Double, somavj As Double
Dim I As Integer, J As Integer, K As Integer, L As Integer, M As Integer
Dim N As Integer, P As Integer, Q As Integer, R As Integer, S As Integer
For I = 1 To NC: somafj = somafj + fj(I): Next I
If somafj = 0# Then

```

```

    somafj = 1#
End If
For J = 1 To NC: zij(J) = fj(J) / somafj: Next J
For K = 1 To NC: somaljsuperior = somaljsuperior + ljsuperior(K): Next K
If somaljsuperior = 0# Then
    somaljsuperior = 1#
End If
For L = 1 To NC: xijsuperior(L) = ljsuperior(L) / somaljsuperior: Next L
For M = 1 To NC: somavjinferior = somavjinferior + vjinferior(M): Next M
If somavjinferior = 0# Then
    somavjinferior = 1#
End If
For N = 1 To NC: yjinferior(N) = vjinferior(N) / somavjinferior: Next N
For P = 1 To NC: somalj = somalj + lj(P): Next P
If somalj = 0# Then
    somalj = 1#
End If
For Q = 1 To NC: xij(Q) = lj(Q) / somalj: Next Q
For R = 1 To NC: somavj = somavj + vj(R): Next R
If somavj = 0# Then
    somavj = 1#
End If
For S = 1 To NC: yij(S) = vj(S) / somavj: Next S
'Verificação do estado da alimentação e cálculo da entalpia
Dim hFj As Double
If somafj = 1# Then
    hFj = 0#
Else
    Dim PorvFj As Double, PbolFj As Double
    PorvFj = cPorvalho(TFj, zij): PbolFj = cPbolha(TFj, zij)
    If PFj < PorvFj Then
        hFj = chVKDB(TFj, zij)
    ElseIf PFj > PbolFj Then
        hFj = chLKDB(TFj, zij)
    Else
        hFj = chFLASH(TFj, PFj, zij)
    End If
End If
'Cálculo das entalpias
Dim hLjsuperior As Double, hLj As Double, hVjinferior As Double, hVj As Double
If somaljsuperior = 1# Then
    hLjsuperior = 0#
Else
    hLjsuperior = chLKDB(Tjsuperior, xijsuperior)
End If
If somavjinferior = 1# Then
    hVjinferior = 0#
Else
    hVjinferior = chVKDB(Tjinferior, yjinferior)
End If
If somalj = 1# Then
    hLj = 0#
Else
    hLj = chLKDB(Tj, xij)
End If
If somavj = 1# Then
    hVj = 0#
Else
    hVj = chVKDB(Tj, yij)
End If
'Balanço de energia(entalpia)
Dim ENTRAj As Double
ENTRAj = Qj + somafj * hFj + somaljsuperior * hLjsuperior + somavjinferior * hVjinferior
Dim SAIj As Double
SAIj = (1 + slj) * somalj * hLj + (1 + SVj) * somavj * hVj
',
HENTALPIAj = ENTRAj - SAIj

```

End Function

```

'
'FUNÇÃO PARA CÁLCULO DO FLASH
'AUTOR: KARINA MATUGI
'
'REFERÊNCIA: SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M.
'   Introdução à termodinâmica da engenharia química. 7ª edição.
'   Rio de Janeiro: LTC, 2011. p. 412 (capítulo 14).
'
'COMPOSIÇÃO DO SISTEMA
'   NC: (1) ÁGUA; (2) ETANOL; (3) ÁLCOOL ISOAMÍLICO; (4) PROPANOL; (5) ISOBUTANOL
'
'////////////////////DECLARAÇÃO DOS PARÂMETROS////////////////////
Option Explicit
Public Const NC As Integer = 5      'número de componentes
'
'////////////////////LEITURA////////////////////
'LEITURA DO VETOR NC
Private Sub LerVetorNC(Vet() As Double, R As Range)
Dim I As Integer
ReDim Vet(1 To NC)
If R.Rows.Count > 1 Then
For I = 1 To NC: Vet(I) = R.Cells(I, 1).Value: Next I
Else
For I = 1 To NC: Vet(I) = R.Cells(1, I).Value: Next I
End If
End Sub
'
'////////////////////NOME: FUNÇÃO - COMPOSIÇÃO COMO RANGE////////////////////
'
'CÁLCULO DO PONTO DE BOLHA (Pbolha em kPa)
'entrada = TK (temperatura do sistema); x (composição do líquido)
Public Function Pbolha(TK As Double, x As Range) As Double
'Leitura da composição do líquido (xi)
Dim xi() As Double
ReDim xi(1 To NC)
LerVetorNC xi(), x
'Cálculo da Pressão de Bolha
'funções = cgammaUNIFAC (coef. de atividade); cPVPKDB (pressão de vapor)
Dim I As Integer
For I = 1 To NC: Pbolha = Pbolha + xi(I) * cgammaUNIFAC(I, TK, xi) * cPVPKDB(I,
TK): Next I
End Function
'
'CÁLCULO DO PONTO DE ORVALHO (Porvalho em kPa)
'entrada = TK (temperatura do sistema); y (composição do vapor)
Public Function Porvalho(TK As Double, y As Range) As Double
'Leitura da composição do vapor (yi)
Dim yi() As Double
ReDim yi(1 To NC)
LerVetorNC yi(), y
'Cálculo da Pressão de Vapor (Psat)
'funções = cPVP (pressão de vapor)
Dim I As Integer, Psat() As Double
ReDim Psat(1 To NC)
For I = 1 To NC: Psat(I) = cPVPKDB(I, TK): Next I
'Cálculo da Pressão (Pressao)
'variáveis = gamma (coef. de atividade)
Dim J As Integer, K As Integer
Dim gamma() As Double, somadiv As Double, Pressao As Double
ReDim gamma(1 To NC)
For J = 1 To NC: gamma(J) = 1: Next J
For K = 1 To NC: somadiv = somadiv + yi(K) / (gamma(K) * Psat(K)): Next K

```

```

Pressao = 1 / somadiv
'Cálculo da Pressão de Orvalho
'variáveis = xi (composição do líquido); gammanovo, cUNIQAC (coef. de atividade)
Dim L As Integer, M As Integer, N As Integer, P As Integer, Q As Integer, R As
Integer, S As Integer
Dim xi() As Double, somax As Double, somadivnovo As Double
ReDim xi(1 To NC)
Dim gammanovo() As Double, DELTAG() As Double
ReDim gammanovo(1 To NC), DELTAG(1 To NC)
Do
  For L = 1 To NC: xi(L) = yi(L) * Pressao / (gamma(L) * Psat(L)): Next L
  somax = 0# 'Renovar valor da somax
(cuidado no Loop!!!!)
  For M = 1 To NC: somax = somax + xi(M): Next M
  For N = 1 To NC: xi(N) = xi(N) / somax: Next N 'Normalização de xi
  For P = 1 To NC: gammanovo(P) = cgammaUNIFAC(P, TK, xi): Next P
  For Q = 1 To NC: DELTAG(Q) = Abs(gammanovo(Q) - gamma(Q)): Next Q
  For R = 1 To NC: gamma(R) = gammanovo(R): Next R
Loop Until DELTAG(1) < 0.00001 And DELTAG(2) < 0.00001 And DELTAG(3) < 0.00001 And
DELTAG(4) < 0.00001 And DELTAG(5) < 0.00001
For S = 1 To NC: somadivnovo = somadivnovo + yi(S) / (gamma(S) * Psat(S)): Next S
Porvalho = 1 / somadivnovo
End Function
'
'CÁLCULO DA FRAÇÃO DE VAPOR DA ALIMENTAÇÃO (SigmaFLASH adimensional)
'entrada = TK (temperatura do sistema); PkPa (pressão do sistema); z (composição da
alimentação)
Public Function SigmaFLASH(TK As Double, PkPa As Double, z As Range) As Double
'Leitura da composição da alimentação (zi)
Dim zi() As Double
ReDim zi(1 To NC)
LerVetorNC zi(), z
'Verificação do Estado da Alimentação e Chutes Iniciais
'variáveis = Porv (pressão de orvalho); Pbol (pressão de bolha); SigmaFLASHchute
(fração de vapor chute)
'funções = cPorvalho (pressão de orvalho); cPbolha (pressão de bolha)
Dim Porv As Double, Pbol As Double
Porv = cPorvalho(TK, zi)
Pbol = cPbolha(TK, zi)
If PkPa < Porv Then
  SigmaFLASH = 1
ElseIf PkPa > Pbol Then
  SigmaFLASH = 0
Else
  Dim SigmaFLASHchute As Double
  SigmaFLASHchute = (Pbol - PkPa) / (Pbol - Porv)
  'Cálculo da Fração de Vapor (SigmaFLASH)
  'variáveis = xi, xinovo (composição do líquido); yi, yinovo (composição do
vapor);
  ' cUNIQAC (coef. de atividade); cPVP (pressão de vapor); KAZAOi
(equilíbrio);
  ' Sigma, Sigmanovo (fração de vapor); EFE (função objetivo);
DEFEDSigma (derivada da função objetivo)
  Dim I As Integer, J As Integer, K As Integer, L As Integer, M As Integer, N As
Integer, P As Integer, Q As Integer, R As Integer, S As Integer
  Dim xi() As Double, yi() As Double, KAZAOi() As Double, xinovo() As Double,
yinovo() As Double
  ReDim xi(1 To NC), yi(1 To NC), KAZAOi(1 To NC), xinovo(1 To NC), yinovo(1 To
NC)
  Dim Sigma As Double, Sigmanovo As Double, EFE As Double, DEFEDSigma As Double
  Dim DELTAx() As Double, DELTAy() As Double, DELTAS As Double
  ReDim DELTAx(1 To NC), DELTAy(1 To NC)
  '
  For I = 1 To NC: xi(I) = zi(I): Next I
  Sigma = SigmaFLASHchute
  Do
    For J = 1 To NC: KAZAOi(J) = cgammaUNIFAC(J, TK, xi) * cPVPKDB(J, TK) /
PkPa: Next J

```

```

EFE = 0#: DEFEDSigma = 0# 'Renovar valor das
sommas
  For K = 1 To NC: EFE = EFE + zi(K) * (KAZAOi(K) - 1) / (1 + Sigma *
(KAZAOi(K) - 1)): Next K
  For L = 1 To NC: DEFEDSigma = DEFEDSigma - (zi(L) * (KAZAOi(L) - 1) ^ 2) /
((1 + Sigma * (KAZAOi(L) - 1)) ^ 2): Next L
  Sigmanovo = Sigma - EFE / DEFEDSigma
  For M = 1 To NC: xinovo(M) = zi(M) / (1 + Sigmanovo * (KAZAOi(M) - 1)):
Next M
  For N = 1 To NC: yinovo(N) = KAZAOi(N) * xi(N): Next N
  DELTAS = Abs(Sigmanovo - Sigma)
  For P = 1 To NC: DELTAX(P) = Abs(xinovo(P) - xi(P)): Next P
  For Q = 1 To NC: DELTAY(Q) = Abs(yinovo(Q) - yi(Q)): Next Q
  Sigma = Sigmanovo
  For R = 1 To NC: xi(R) = xinovo(R): Next R
  For S = 1 To NC: yi(S) = yinovo(S): Next S
  Loop Until DELTAS <= 0.00000001 And DELTAX(1) <= 0.00000001 And DELTAX(2) <=
0.00000001 And DELTAX(3) <= 0.00000001 And DELTAX(4) <= 0.00000001 And DELTAX(5) <=
0.00000001 And DELTAY(1) <= 0.00000001 And DELTAY(2) <= 0.00000001 And DELTAY(3) <=
0.00000001 And DELTAY(4) <= 0.00000001 And DELTAY(5) <= 0.00000001
  '
  SigmaFLASH = Sigma
End If
End Function
'
'CÁLCULO DA ENTALPIA DA ALIMENTAÇÃO DO FLASH
'entrada = TK (temperatura do sistema); PkPa (pressão do sistema); z (composição da
alimentação)
Public Function hFLASH(TK As Double, PkPa As Double, z As Range) As Double
'Leitura da composição da alimentação (zi)
Dim zi() As Double
ReDim zi(1 To NC)
LerVetorNC zi(), z
'Cálculo da fração de vapor (Sigma) e da composição nas fases líquida e vapor (xi e
yi)
'variáveis = xinovo (composição do líquido); yinovo (composição do vapor);
'          CUNIQUAC (coef. de atividade); cPVP (pressão de vapor); KAZAOi
(equilíbrio);
Dim Sigma As Double
Sigma = SigmaFLASH(TK, PkPa, z)
Dim I As Integer, J As Integer, K As Integer, L As Integer, M As Integer, N As
Integer, P As Integer, Q As Integer
Dim xi() As Double, yi() As Double, KAZAOi() As Double, xinovo() As Double,
yinovo() As Double
ReDim xi(1 To NC), yi(1 To NC), KAZAOi(1 To NC), xinovo(1 To NC), yinovo(1 To NC)
Dim DELTAX() As Double, DELTAY() As Double
ReDim DELTAX(1 To NC), DELTAY(1 To NC)
For I = 1 To NC: xi(I) = zi(I): Next I
Do
  For J = 1 To NC: KAZAOi(J) = cgammaUNIFAC(J, TK, xi) * cPVPKDB(J, TK) / PkPa:
Next J
  For K = 1 To NC: xinovo(K) = zi(K) / (1 + Sigma * (KAZAOi(K) - 1)): Next K
  For L = 1 To NC: yinovo(L) = KAZAOi(L) * xinovo(L): Next L
  For M = 1 To NC: DELTAX(M) = Abs(xinovo(M) - xi(M)): Next M
  For N = 1 To NC: DELTAY(N) = Abs(yinovo(N) - yi(N)): Next N
  For P = 1 To NC: xi(P) = xinovo(P): Next P
  For Q = 1 To NC: yi(Q) = yinovo(Q): Next Q
Loop Until DELTAX(1) <= 0.00000001 And DELTAX(2) <= 0.00000001 And DELTAX(3) <=
0.00000001 And DELTAX(4) <= 0.00000001 And DELTAX(5) <= 0.00000001 And DELTAY(1) <=
0.00000001 And DELTAY(2) <= 0.00000001 And DELTAY(3) <= 0.00000001 And DELTAY(4) <=
0.00000001 And DELTAY(5) <= 0.00000001
hFLASH = Sigma * chVKDB(TK, yi) + (1 - Sigma) * chLKDB(TK, xi)
End Function
'
'BALANÇO DE MASSA DO COMPONENTE i NO FLASH (FLASHMASSAi) em kmol/h
Public Function FLASHMASSAi(O As Integer, fflash As Range, lflash As Range, vflash
As Range) As Double
'Dimensionando vetores de vazão

```

```

Dim fi() As Double
ReDim fi(1 To NC)
LerVetorNC fi(), fflash
Dim li() As Double, vi() As Double
ReDim li(1 To NC): ReDim vi(1 To NC)
LerVetorNC li(), lflash: LerVetorNC vi(), vflash
'Balanço de massa
Dim ENTRAi As Double 'entra = alimentação + líquido que entra + vapor que entra
ENTRAi = fi(O)
Dim SAIi As Double 'sai = líquido que sai + vapor que sai
SAIi = li(O) + vi(O)
'
FLASHMASSAi = ENTRAi - SAIi
End Function
'
'EQUÍLIBRIO DE FASES DO COMPONENTE i NO FLASH (FLASHEQUILIBRIOi) adimensional
Public Function FLASHEQUILIBRIOi(O As Integer, Tj As Double, Pj As Double, lflash
As Range, vflash As Range) As Double
'Dimensionando vetores de vazão
Dim lflashi() As Double, vflashi() As Double
ReDim lflashi(1 To NC): ReDim vflashi(1 To NC)
LerVetorNC lflashi(), lflash: LerVetorNC vflashi(), vflash
'Cálculo da constante de equilíbrio
Dim I As Integer, J As Integer, xij() As Double, somalj As Double
ReDim xij(1 To NC)
For I = 1 To NC: somalj = somalj + lflashi(I): Next I
For J = 1 To NC: xij(J) = lflashi(J) / somalj: Next J
Dim KAZAOij As Double
KAZAOij = cgammaUNIFAC(O, Tj, xij) * cPVPKDB(O, Tj) / Pj
'
Dim L As Integer, somavj As Double
For L = 1 To NC: somavj = somavj + vflashi(L): Next L
FLASHEQUILIBRIOi = KAZAOij * lflashi(O) / somalj - vflashi(O) / somavj
End Function
'
'BALANÇO DE ENTALPIA NO FLASH (FLASHENTALPIA) em kJ/h
Public Function FLASHENTALPIA(TF As Double, PF As Double, fi As Range, Qj As
Double, Tj As Double, li As Range, vi As Range) As Double
'Dimensionando vetores de vazão
Dim fj() As Double, lj() As Double, vj() As Double
ReDim fj(1 To NC), lj(1 To NC), vj(1 To NC)
LerVetorNC fj(), fi: LerVetorNC lj(), li: LerVetorNC vj(), vi
'Calculo da composição
Dim zij() As Double, xij() As Double, yij() As Double
ReDim zij(1 To NC), xij(1 To NC), yij(1 To NC)
Dim somafj As Double, somalj As Double, somavj As Double
Dim I As Integer, J As Integer, K As Integer, L As Integer, M As Integer
Dim N As Integer, P As Integer, Q As Integer, R As Integer, S As Integer
For I = 1 To NC: somafj = somafj + fj(I): Next I
For J = 1 To NC: zij(J) = fj(J) / somafj: Next J
For K = 1 To NC: somalj = somalj + lj(K): Next K
For L = 1 To NC: xij(L) = lj(L) / somalj: Next L
For M = 1 To NC: somavj = somavj + vj(M): Next M
For N = 1 To NC: yij(N) = vj(N) / somavj: Next N
'Verificação do estado da alimentação e cálculo da entalpia
Dim hFj As Double, PorvFj As Double, PbolFj As Double
PorvFj = cPorvalho(TFj, zij)
PbolFj = cPbolha(TFj, zij)
If PFj < PorvFj Then
hFj = chVKDB(TFj, zij)
ElseIf PFj > PbolFj Then
hFj = chLKDB(TFj, zij)
Else
hFj = chFLASH(TFj, PFj, zij)
End If
'Cálculo das entalpias
Dim hLj As Double, hVj As Double
hLj = chLKDB(Tj, xij)

```

```

    hVj = chVKDB(Tj, yij)
'Balanço de energia(entalpia)
Dim ENTRA As Double
ENTRA = Qj + somafj * hFj
Dim SAI As Double
SAI = somalj * hLj + somavj * hVj
'
FLASHHENTALPIA = ENTRA - SAI
End Function
'
'CÁLCULO DA ENTALPIA DA ALIMENTAÇÃO (hALIMENT) em kJ/kmol
Public Function hALIMENT(TK As Double, PkPa As Double, z As Range) As Double
Dim PorvF As Double, PbolF As Double
Dim zi() As Double
ReDim zi(1 To NC)
LerVetorNC zi(), z
PorvF = cPorvalho(TK, zi)
PbolF = cPbolha(TK, zi)
    If PkPa < PorvF Then
        hALIMENT = chVKDB(TK, zi)
    ElseIf PkPa > PbolF Then
        hALIMENT = chLKDB(TK, zi)
    Else
        hALIMENT = chFLASH(TK, PkPa, zi)
    End If
End Function
'
'////////////////////NOME:  cFUNÇÃO  (calcula a FUNÇÃO)  -  COMPOSIÇÃO  COMO
DOUBLE////////////////////////////////////
'
'CÁLCULO DO PONTO DE BOLHA  (cPbolha em kPa)
'entrada = TK (temperatura do sistema); xi (composição do líquido)
Public Function cPbolha(TK As Double, xi() As Double) As Double
'Cálculo da Pressão de Bolha
'funções = cUNIQUAC (coef. de atividade); cPVP (pressão de vapor)
Dim I As Integer
    For I = 1 To NC: cPbolha = cPbolha + xi(I) * cgammaUNIFAC(I, TK, xi) *
cPVPKDB(I, TK): Next I
End Function
'
'CÁLCULO DO PONTO DE ORVALHO (cPorvalho em kPa)
'entrada = TK (temperatura do sistema); yi (composição do vapor)
Public Function cPorvalho(TK As Double, yi() As Double) As Double
'Cálculo da Pressão de Vapor (Psat)
'funções = cPVP (pressão de vapor)
Dim I As Integer, Psat() As Double
ReDim Psat(1 To NC)
    For I = 1 To NC: Psat(I) = cPVPKDB(I, TK): Next I
'Cálculo da Pressão (Pressao)
'variáveis = gamma (coef. de atividade)
Dim J As Integer, K As Integer
Dim gamma() As Double, somadiv As Double, Pressao As Double
ReDim gamma(1 To NC)
    For J = 1 To NC: gamma(J) = 1: Next J
    For K = 1 To NC: somadiv = somadiv + yi(K) / (gamma(K) * Psat(K)): Next K
    Pressao = 1 / somadiv
'Cálculo da Pressão de Orvalho
'variáveis = xi (composição do líquido); gammanovo, cUNIQUAC (coef. de atividade)
Dim L As Integer, M As Integer, N As Integer, P As Integer, Q As Integer, R As
Integer, S As Integer
Dim xi() As Double, somax As Double, somadivnovo As Double
ReDim xi(1 To NC)
Dim gammanovo() As Double, DELTAG() As Double
ReDim gammanovo(1 To NC), DELTAG(1 To NC)
Do
    For L = 1 To NC: xi(L) = yi(L) * Pressao / (gamma(L) * Psat(L)): Next L

```

```

    somax = 0#                                     'Renovar valor da somax
(cuidado no Loop!!!!)
    For M = 1 To NC: somax = somax + xi(M): Next M
    For N = 1 To NC: xi(N) = xi(N) / somax: Next N      'Normalização de xi
    For P = 1 To NC: gammanovo(P) = cgammaUNIFAC(P, TK, xi): Next P
    For Q = 1 To NC: DELTAG(Q) = Abs(gammanovo(Q) - gamma(Q)): Next Q
    For R = 1 To NC: gamma(R) = gammanovo(R): Next R
Loop Until DELTAG(1) < 0.00001 And DELTAG(2) < 0.00001 And DELTAG(3) < 0.00001 And
DELTAG(4) < 0.00001 And DELTAG(5) < 0.00001
For S = 1 To NC: somadivnovo = somadivnovo + yi(S) / (gamma(S) * Psat(S)): Next S
cPorvalho = 1 / somadivnovo
End Function
'
'CÁLCULO DA FRAÇÃO DE VAPOR DA ALIMENTAÇÃO (cSigmaFLASH adimensional)
'entrada = TK (temperatura do sistema); PkPa (pressão do sistema); zi (composição
da alimentação)
Public Function cSigmaFLASH(TK As Double, PkPa As Double, zi() As Double) As Double
'Verificação do Estado da Alimentação e Chutes Iniciais
'variáveis = Porv (pressão de orvalho); Pbol (pressão de bolha); SigmaFLASHchute
(fração de vapor chute)
'funções = cPorvalho (pressão de orvalho); cPbolha (pressão de bolha)
Dim Porv As Double, Pbol As Double
Porv = cPorvalho(TK, zi)
Pbol = cPbolha(TK, zi)
If PkPa < Porv Then
    cSigmaFLASH = 1
ElseIf PkPa > Pbol Then
    cSigmaFLASH = 0
Else
    Dim SigmaFLASHchute As Double
    SigmaFLASHchute = (Pbol - PkPa) / (Pbol - Porv)
    'Cálculo da Fração de Vapor (SigmaFLASH)
    'variáveis = xi, xinovo (composição do líquido); yi, yinovo (composição do
vapor);
    '                cUNIQUAC (coef. de atividade); cPVP (pressão de vapor); KAZAOi
(equilíbrio);
    '                Sigma, Sigmanovo (fração de vapor); EFE (função objetivo);
DEFEDSigma (derivada da função objetivo)
    Dim I As Integer, J As Integer, K As Integer, L As Integer, M As Integer, N As
Integer, P As Integer, Q As Integer, R As Integer, S As Integer
    Dim xi() As Double, yi() As Double, KAZAOi() As Double, xinovo() As Double,
yinovo() As Double
    ReDim xi(1 To NC), yi(1 To NC), KAZAOi(1 To NC), xinovo(1 To NC), yinovo(1 To
NC)
    Dim Sigma As Double, Sigmanovo As Double, EFE As Double, DEFEDSigma As Double
    Dim DELTAX() As Double, DELTAY() As Double, DELTAS As Double
    ReDim DELTAX(1 To NC), DELTAY(1 To NC)
    '
    For I = 1 To NC: xi(I) = zi(I): Next I
    Sigma = SigmaFLASHchute
    Do
        For J = 1 To NC: KAZAOi(J) = cgammaUNIQUAC(J, TK, xi) * cPVPKDB(J, TK) /
PkPa: Next J
        EFE = 0#: DEFEDSigma = 0#                                     'Renovar valor das
somas
        For K = 1 To NC: EFE = EFE + zi(K) * (KAZAOi(K) - 1) / (1 + Sigma *
(KAZAOi(K) - 1)): Next K
        For L = 1 To NC: DEFEDSigma = DEFEDSigma - (zi(L) * (KAZAOi(L) - 1) ^ 2) /
((1 + Sigma * (KAZAOi(L) - 1)) ^ 2): Next L
        Sigmanovo = Sigma - EFE / DEFEDSigma
        For M = 1 To NC: xinovo(M) = xi(M) / (1 + Sigmanovo * (KAZAOi(M) - 1)):
Next M
        For N = 1 To NC: yinovo(N) = KAZAOi(N) * xi(N): Next N
        DELTAS = Abs(Sigmanovo - Sigma)
        For P = 1 To NC: DELTAX(P) = Abs(xinovo(P) - xi(P)): Next P
        For Q = 1 To NC: DELTAY(Q) = Abs(yinovo(Q) - yi(Q)): Next Q
        Sigma = Sigmanovo
        For R = 1 To NC: xi(R) = xinovo(R): Next R
    
```

```

    For S = 1 To NC: yi(S) = yinovo(S): Next S
    Loop Until DELTAS <= 0.00000001 And DELTAX(1) <= 0.00000001 And DELTAX(2) <=
0.00000001 And DELTAX(3) <= 0.00000001 And DELTAX(4) <= 0.00000001 And DELTAX(5) <=
0.00000001 And DELTAY(1) <= 0.00000001 And DELTAY(2) <= 0.00000001 And DELTAY(3) <=
0.00000001 And DELTAY(4) <= 0.00000001 And DELTAY(5) <= 0.00000001
    '
    cSigmaFLASH = Sigma
End If
End Function
'
'CÁLCULO DA ENTALPIA DA ALIMENTAÇÃO DO FLASH
'entrada = TK (temperatura do sistema); PkPa (pressão do sistema); zi (composição
da alimentação)
Public Function chFLASH(TK As Double, PkPa As Double, zi() As Double) As Double
'Cálculo da fração de vapor (Sigma) e da composição nas fases líquida e vapor (xi e
yi)
'variáveis = xinovo (composição do líquido); yinovo (composição do vapor);
'          cUNIQUAC (coef. de atividade); cPVP (pressão de vapor); KAZAOi
(equilíbrio);
Dim Sigma As Double
Sigma = cSigmaFLASH(TK, PkPa, zi)
Dim I As Integer, J As Integer, K As Integer, L As Integer, M As Integer, N As
Integer, P As Integer, Q As Integer
Dim xi() As Double, yi() As Double, KAZAOi() As Double, xinovo() As Double,
yinovo() As Double
ReDim xi(1 To NC), yi(1 To NC), KAZAOi(1 To NC), xinovo(1 To NC), yinovo(1 To NC)
Dim DELTAX() As Double, DELTAY() As Double
ReDim DELTAX(1 To NC), DELTAY(1 To NC)
For I = 1 To NC: xi(I) = zi(I): Next I
Do
    For J = 1 To NC: KAZAOi(J) = cgammaUNIQUAC(J, TK, xi) * cPVPKDB(J, TK) / PkPa:
Next J
    For K = 1 To NC: xinovo(K) = zi(K) / (1 + Sigma * (KAZAOi(K) - 1)): Next K
    For L = 1 To NC: yinovo(L) = KAZAOi(L) * xinovo(L): Next L
    For M = 1 To NC: DELTAX(M) = Abs(xinovo(M) - xi(M)): Next M
    For N = 1 To NC: DELTAY(N) = Abs(yinovo(N) - yi(N)): Next N
    For P = 1 To NC: xi(P) = xinovo(P): Next P
    For Q = 1 To NC: yi(Q) = yinovo(Q): Next Q
Loop Until DELTAX(1) <= 0.00000001 And DELTAX(2) <= 0.00000001 And DELTAX(3) <=
0.00000001 And DELTAX(4) <= 0.00000001 And DELTAX(5) <= 0.00000001 And DELTAY(1) <=
0.00000001 And DELTAY(2) <= 0.00000001 And DELTAY(3) <= 0.00000001 And DELTAY(4) <=
0.00000001 And DELTAY(5) <= 0.00000001
chFLASH = Sigma * chVKDB(TK, yi) + (1 - Sigma) * chLKDB(TK, xi)
End Function
'
'
'FUNÇÕES PARA CÁLCULO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS
'AUTOR: KARINA MATUGI
'
'REFERÊNCIA: KDB (Korea Thermophysical Properties Data Bank)
'    Disponível em: <http://www.thermo.com/research/kdb/>
'    Acesso em 04 de agosto de 2012.
'    NIST (National Institute of Standards and Technology)
'    Disponível em: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
'    Acesso em 04 de agosto de 2012.
'    DIPPR (Design Institute for Physical Property Data)
'    Disponível em: <http://dippr.byu.edu/students/chemsearch.asp>
'    Acesso em 04 de agosto de 2012.
'
'
'CARACTERÍSTICAS
'Unidades:
'    temperatura em K; pressão em kPa; energia em kJ/kmol
'Estado padrão:
'    Gás Ideal (298.15 K e 100 kPa)
'
'
'COMPOSIÇÃO DO SISTEMA
'    NC: (1) ÁGUA; (2) ETANOL; (3) ÁLCOOL ISOAMÍLICO; (4) PROPANOL; (5) ISOBUTANOL

```

```

,
,
'////////////////////DECLARAÇÃO DOS PARÂMETROS////////////////////
Option Explicit
,
Public Const NC As Integer = 5           'número de componentes
Public Const Rgases As Double = 0.008314 'constante dos gases em m^3*kPa/mol/K
Public Const Tref As Double = 298.15     'temperatura de referência em K
,
Private MM(1 To NC) As Double           'massa molar do componente em kg/mol
Private TB(1 To NC) As Double           'temperatura normal de bolha do
componente em K
Private TC(1 To NC) As Double           'temperatura crítica do componente em K
Private PC(1 To NC) As Double           'pressão crítica do componente em kPa
Private VC(1 To NC) As Double           'volume crítico do componente em
m^3/kmol
Private ZC(1 To NC) As Double           'compressibilidade crítica do
componente i
Private ACCF(1 To NC) As Double         'fator acêntrico do componente i
Private VPM(1 To NC) As Double          'volume parcial molar do componente em
m^3/kmol
Private HFGI(1 To NC) As Double          'entalpia de formação do gás ideal do
componente em kJ/kmol (25oC)
,
Private MPVP(1 To 4, 1 To NC) As Double 'parâmetro de pressão de vapor
Private MCPGI(1 To 5, 1 To NC) As Double 'parâmetro de capacidade calorífica do
gás ideal
,
,
'////////////////////LEITURA DOS PARÂMETROS DOS COMPONENTES////////////////////
,
'Matriz dos parâmetros gerais
Private Sub LeituraGERAIS()
MM(1) = 18.0152:      MM(2) = 46.0688:      MM(3) = 88.1492:      MM(4) = 60.0956:
MM(5) = 74.1224
TB(1) = 373.15:      TB(2) = 351.44:      TB(3) = 404.2:      TB(4) = 370.3:
TB(5) = 381.04
TC(1) = 647.14:      TC(2) = 514:      TC(3) = 577.2:      TC(4) = 536.8:
TC(5) = 547.8
PC(1) = 22060#:      PC(2) = 6137:      PC(3) = 3930:      PC(4) = 5169#:
PC(5) = 4295#
VC(1) = 0.056:      VC(2) = 0.168:      VC(3) = 0.329:      VC(4) = 0.218:
VC(5) = 0.274
ZC(1) = 0.229593:    ZC(2) = 0.241249:    ZC(3) = 0.269:      ZC(4) = 0.252472:
ZC(5) = 0.258378
ACCF(1) = 0.344:      ACCF(2) = 0.644:      ACCF(3) = 0.59002:  ACCF(4) = 0.623:
ACCF(5) = 0.592
VPM(1) = 0.01807:    VPM(2) = 0.05868:    VPM(3) = 0.10922:    VPM(4) = 0.07514:
VPM(5) = 0.09291
HFGI(1) = -242000#:  HFGI(2) = -235000#:  HFGI(3) = -302300#:  HFGI(4) = -256600#:
HFGI(5) = -283400#
End Sub
,
'Matriz dos parâmetros para cálculo da Pressão de Vapor
Private Sub LeituraMPVP()
MPVP(1, 1) = -7.342973:      MPVP(1, 2) = -5.089412:      MPVP(1, 3) = -
13.63252:      MPVP(1, 4) = -7.702226:      MPVP(1, 5) = -29.61931
MPVP(2, 1) = -7276.391:      MPVP(2, 2) = -6606.453:      MPVP(2, 3) = -
10666.42:      MPVP(2, 4) = -8002.693:      MPVP(2, 5) = -14106.2
MPVP(3, 1) = 67.02455:      MPVP(3, 2) = 53.1703:      MPVP(3, 3) =
112.2969:      MPVP(3, 4) = 71.71697:      MPVP(3, 5) = 214.5658
MPVP(4, 1) = 0.000004161914:      MPVP(4, 2) = 0.0000005954048:      MPVP(4, 3) =
0.000003265113:      MPVP(4, 4) = 0.0000003950448:      MPVP(4, 5) = 0.00002126631
'MPVP(_,1-ÁGUA) -> faixa: 274.15 K a 647 K
'MPVP(_,2-ETANOL) -> faixa: 159.05 K a 516.25 K
'MPVP(_,3-ÁLCOOL ISOAMÍLICO) -> faixa: 161 K a 579.45 K
'MPVP(_,4-PROPANOL) -> faixa: 146.95 K a 536.71 K
'MPVP(_,5-ISOBUTANOL) -> faixa: 165.15 K a 547.73 K

```

```

End Sub
'
'Matriz dos parâmetros para cálculo da Capacidade Calorífica do Gás Ideal
Private Sub LeituraMCPGI()
MCPGI(1, 1) = 33.76336:           MCPGI(1, 2) = 19.95901:           MCPGI(1, 3) =
-9.542:           MCPGI(1, 4) = 18.88393:           MCPGI(1, 5) = -7.708
MCPGI(2, 1) = -0.005945958:     MCPGI(2, 2) = 0.1428467:           MCPGI(2, 3) =
-0.5681:           MCPGI(2, 4) = 0.2216399:           MCPGI(2, 5) = 0.4689
MCPGI(3, 1) = 0.00002235754:     MCPGI(3, 2) = 0.00007763252:     MCPGI(3, 3) =
-0.0003485:       MCPGI(3, 4) = 0.00006182712:     MCPGI(3, 5) = -0.0002884
MCPGI(4, 1) = -0.00000009962009: MCPGI(4, 2) = -0.0000001512772: MCPGI(4, 3) =
0.00000008649999: MCPGI(4, 4) = -0.0000001733102: MCPGI(4, 5) = 0.00000007231
MCPGI(5, 1) = 1.097487E-12:       MCPGI(5, 2) = 5.366231E-11:       MCPGI(5, 3) =
0#:           MCPGI(5, 4) = 6.408291E-11:       MCPGI(5, 5) = 0#
End Sub
'
'LEITURA DO VETOR NC
Private Sub LerVetorNC(Vet() As Double, R As Range)
Dim I As Integer
ReDim Vet(1 To NC)
If R.Rows.Count > 1 Then
For I = 1 To NC: Vet(I) = R.Cells(I, 1).Value: Next I
Else
For I = 1 To NC: Vet(I) = R.Cells(1, I).Value: Next I
End If
End Sub
'
'
'////////////////////NOME: FUNÇÃO - COMPOSIÇÃO COMO RANGE////////////////////
'
'CÁLCULO DA PRESSÃO DE VAPOR (PVP em kPa e TK em K)
Public Function PVPKDB(O As Integer, TK As Double) As Double
Dim A As Double, B As Double, C As Double, D As Double
Call LeituraMPVP
A = MPVP(1, O):   B = MPVP(2, O):   C = MPVP(3, O):   D = MPVP(4, O)
PVPKDB = Exp(A * Log(TK) + B / TK + C + D * TK ^ 2)
End Function
'
'CÁLCULO DA ENTALPIA DA SUBSTÂNCIA O NA FASE VAPOR (hVsubst em kJ/kmol e TK em K)
Public Function hVsubstKDB(O As Integer, TK As Double) As Double
Dim A As Double, B As Double, C As Double, D As Double, E As Double
Call LeituraMCPGI
Call LeituraGERAIS
A = MCPGI(1, O):   B = MCPGI(2, O):   C = MCPGI(3, O):   D = MCPGI(4, O):
E = MCPGI(5, O)
hVsubstKDB = A * (TK - Tref) + B * (TK ^ 2 - Tref ^ 2) / 2 + C * (TK ^ 3 - Tref ^
3) / 3 +
D * (TK ^ 4 - Tref ^ 4) / 4 + E * (TK ^ 5 - Tref ^ 5) / 5 + HFGI(O)
End Function
'
'CÁLCULO DA ENTALPIA DO VAPOR (hV em kJ/kmol e TK em K)
Public Function hVKDB(TK As Double, y As Range) As Double
Dim yi() As Double
ReDim yi(1 To NC)
LerVetorNC yi(), y
Dim I As Integer
For I = 1 To NC: hVKDB = hVKDB + yi(I) * hVsubstKDB(I, TK): Next I
End Function
'
'CÁLCULO DA ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO DA SUBSTÂNCIA O (DeltaHvsubst em kJ/kmol e TK
em K)
Public Function DeltaHvsubstKDB(O As Integer, TK As Double) As Double
Dim A As Double, B As Double, C As Double, D As Double, R As Double
Call LeituraMPVP
A = MPVP(1, O):   B = MPVP(2, O):   C = MPVP(3, O):   D = MPVP(4, O)
R = 8.314 'kJ/kmol.K
DeltaHvsubstKDB = R * (A * TK - B + 2 * D * TK ^ 3)
End Function

```

```

'
'CÁLCULO DA ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO (DeltaHv em kJ/kmol e TK em K)
Public Function DeltaHvKDB(TK As Double, x As Range) As Double
Dim xi() As Double
ReDim xi(1 To NC)
LerVetorNC xi(), x
Dim I As Integer
For I = 1 To NC: DeltaHvKDB = DeltaHvKDB + xi(I) * DeltaHvsubstKDB(I, TK): Next I
End Function
'
'CÁLCULO DA ENTALPIA DO LÍQUIDO (hL em kJ/kmol e TK em K)
Public Function hLKDB(TK As Double, x As Range) As Double
hLKDB = hVKDB(TK, x) - DeltaHvKDB(TK, x)
End Function
'
'////////////////////NOME:   cFUNÇÃO   (calcula   a   FUNÇÃO)   -   COMPOSIÇÃO   COMO
DOUBLE////////////////////////////////////
'
'CÁLCULO DA PRESSÃO DE VAPOR (cPVP em kPa e TK em K)
Public Function cPVPKDB(O As Integer, TK As Double) As Double
Dim A As Double, B As Double, C As Double, D As Double
Call LeituraMPVP
A = MPVP(1, O):      B = MPVP(2, O):      C = MPVP(3, O):      D = MPVP(4, O)
cPVPKDB = Exp(A * Log(TK) + B / TK + C + D * TK ^ 2)
End Function
'
'CÁLCULO DA ENTALPIA DA SUBSTÂNCIA O NA FASE VAPOR (chVsubst em kJ/kmol e TK em K)
Public Function chVsubstKDB(O As Integer, TK As Double) As Double
Dim A As Double, B As Double, C As Double, D As Double, E As Double
Call LeituraMCPGI
Call LeituraGERAIS
A = MCPGI(1, O):      B = MCPGI(2, O):      C = MCPGI(3, O):      D = MCPGI(4, O):
E = MCPGI(5, O)
chVsubstKDB = A * (TK - Tref) + B * (TK ^ 2 - Tref ^ 2) / 2 + C * (TK ^ 3 - Tref ^
3) / 3 +
D * (TK ^ 4 - Tref ^ 4) / 4 + E * (TK ^ 5 - Tref ^ 5) / 5 + HFGI(O)
End Function
'
'CÁLCULO DA ENTALPIA DO VAPOR (chV em kJ/kmol e TK em K)
Public Function chVKDB(TK As Double, yi() As Double) As Double
Dim I As Integer
For I = 1 To NC: chVKDB = chVKDB + yi(I) * chVsubstKDB(I, TK): Next I
End Function
'
'CÁLCULO DA ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO DA SUBSTÂNCIA O (cDeltaHvsubst em kJ/kmol e TK
em K)
Public Function cDeltaHvsubstKDB(O As Integer, TK As Double) As Double
Dim A As Double, B As Double, C As Double, D As Double, R As Double
Call LeituraMPVP
A = MPVP(1, O):      B = MPVP(2, O):      C = MPVP(3, O):      D = MPVP(4, O)
R = 8.314      'kJ/kmol.K
cDeltaHvsubstKDB = R * (A * TK - B + 2 * D * TK ^ 3)
End Function
'
'CÁLCULO DA ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO (cDeltaHv em kJ/kmol e TK em K)
Public Function cDeltaHvKDB(TK As Double, xi() As Double) As Double
Dim I As Integer
For I = 1 To NC: cDeltaHvKDB = cDeltaHvKDB + xi(I) * cDeltaHvsubstKDB(I, TK): Next
I
End Function
'
'CÁLCULO DA ENTALPIA DO LÍQUIDO (chL em kJ/kmol e TK em K)
Public Function chLKDB(TK As Double, xi() As Double) As Double
chLKDB = chVKDB(TK, xi) - cDeltaHvKDB(TK, xi)
End Function

```

```

'FUNÇÃO PARA O CÁLCULO DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE
'MODELO: UNIFAC
'AUTOR: KARINA MATUGI
,
'REFERÊNCIA: FREDENSLUND, AA.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. VAPOR-LIQUID EQUILIBRIA
USING
' UNIFAC. ELSEVIER. AMSTERDAM. 1977.
,
'DEFINIÇÃO DO MODELO UNIFAC
'Função da energia livre de Gibbs em excesso consistindo de um termo combinatorial
ou entrópico
' (representando a presença da molécula: tamanho e formato) e um termo residual
ou entálpico
' (representando a interação da molécula: forças moleculares de atração e
repulsão).
'O modelo UNIFAC tem por objetivo uma adequada redução dos dados de coeficiente de
atividade obtidos
' experimentalmente para obter os parâmetros que caracterizem as interações entre
os pares dos grupos
' estruturais em sistemas não eletrolíticos, e usar esses parâmetros para
prever coeficientes de
' atividade para outros sistemas que não tenham sido estudados experimentalmente
mas que contenham os
' mesmos grupos funcionais.
,
'HIPÓTESES DO MODELO
'Escala de concentração: molar.
'Estado padrão: simétrico (298,15 K, pressão atmosférica e diluição infinita).
'Parâmetros necessários: volume e de área de superfície para cada componente e um
' parâmetro de interação binária para cada par de componente.
'Outros:
'Parâmetros de KIKIC et al. (1991)
,
'COMPOSIÇÃO DO SISTEMA
' NC: (1) ÁGUA; (2) ETANOL; (3) ÁLCOOL ISOAMÍLICO; (4) PROPANOL; (5) ISOBUTANOL
' NK: (1) CH3; (2) CH2; (3) CH; (4) OH; (5) H2O;
,
,
'////////////////////DECLARAÇÃO DOS PARÂMETROS////////////////////
Option Explicit
'Parâmetros Gerais
Public Const NC As Integer = 5 'número de componentes
Public Const NK As Integer = 5 'número de subgrupos k do método
UNIFAC
Public Const Rgases As Double = 0.008314 'constante dos gases em
m^3*kPa/mol/K
Public Const Tref As Double = 298.15 'temperatura de referência em K
'Parâmetros do Coeficiente de Atividade (UNIFAC)
Private Rk(1 To NK) As Double 'parâmetro de volume de van der
Waals
Private Qk(1 To NK) As Double 'parâmetro de área de superfície de
van der Waals
Private ni(1 To NK, 1 To NC) As Double 'número de subgrupos do tipo k na
molécula da espécie i
Private aij(1 To NK, 1 To NK) As Double 'parâmetro de energia de
interação(K)
,
'////////////////////LEITURA DOS PARÂMETROS DOS COMPONENTES////////////////////
'Parâmetros do Coeficiente de Atividade (UNIFAC)
Private Sub LeituraUNIFAC()
Rk(1) = 0.9011: Rk(2) = 0.6744: Rk(3) = 0.4469: Rk(4) = 1#: Rk(5) = 0.92
Qk(1) = 0.848: Qk(2) = 0.54: Qk(3) = 0.228: Qk(4) = 1.2: Qk(5) = 1.4
,
ni(1, 1) = 0#: ni(1, 2) = 1#: ni(1, 3) = 2#: ni(1, 4) = 1#: ni(1, 5) =
2#
ni(2, 1) = 0#: ni(2, 2) = 1#: ni(2, 3) = 2#: ni(2, 4) = 2#: ni(2, 5) =
1#

```

```

ni(3, 1) = 0#:      ni(3, 2) = 0#:      ni(3, 3) = 1#:      ni(3, 4) = 0#:      ni(3, 5) =
1#
ni(4, 1) = 0#:      ni(4, 2) = 1#:      ni(4, 3) = 1#:      ni(4, 4) = 1#:      ni(4, 5) =
1#
ni(5, 1) = 1#:      ni(5, 2) = 0#:      ni(5, 3) = 0#:      ni(5, 4) = 0#:      ni(5, 5) =
0#
,
aij(1, 1) = 0#:      aij(1, 2) = 0#:      aij(1, 3) = 0#:      aij(1, 4) = 986.5:
aij(1, 5) = 1318#
aij(2, 1) = 0#:      aij(2, 2) = 0#:      aij(2, 3) = 0#:      aij(2, 4) = 986.5:
aij(2, 5) = 1318#
aij(3, 1) = 0#:      aij(3, 2) = 0#:      aij(3, 3) = 0#:      aij(3, 4) = 986.5:
aij(3, 5) = 1318#
aij(4, 1) = 156.4:    aij(4, 2) = 156.4:    aij(4, 3) = 156.4:    aij(4, 4) = 0#:
aij(4, 5) = 353.5
aij(5, 1) = 300#:    aij(5, 2) = 300#:    aij(5, 3) = 300#:    aij(5, 4) = -229.1:
aij(5, 5) = 0#
End Sub
'FUNÇÃO AUXILIAR - LEITURA DE VETOR NC
Private Sub LerVetorNC(Vet() As Double, R As Range)
Dim I As Integer
ReDim Vet(1 To NC)
If R.Rows.Count > 1 Then
For I = 1 To NC: Vet(I) = R.Cells(I, 1).Value: Next I
Else
For I = 1 To NC: Vet(I) = R.Cells(1, I).Value: Next I
End If
End Sub
,
'//////////////////////MODELO UNIFAC por FREDENSLUND et al 1977//////////////////////
Public Function gammaUNIFAC(O As Integer, TK As Double, x As Range) As Double
'criação DO VETOR COMPOSIÇÃO - xi(NC) /molar/
'Leitura do vetor da planilha x - fração molar dos componentes
Dim xi() As Double
ReDim xi(1 To NC)
LerVetorNC xi(), x
'SOMA DOS TERMOS - gammaLIFAC /adimensional/
gammaUNIFAC = Exp(CalcularGammaC(O, xi) + CalcularGammaR(O, TK, xi))
End Function
Public Function cgammaUNIFAC(O As Integer, TK As Double, xi() As Double) As Double
'SOMA DOS TERMOS - gammaLIFAC /adimensional/
cgammaUNIFAC = Exp(CalcularGammaC(O, xi) + CalcularGammaR(O, TK, xi))
End Function
,
'//////////////////////UNIFAC por FREDENSLUND et al 1977//////////////////////
'CÁLCULO DO TERMO UNIQUAC COMBINATORIAL - método ASOG
Private Function CalcularGammaC(O As Integer, xi() As Double) As Double
Dim I As Integer, J As Integer 'contadores
Call LeituraUNIFAC
'Volume de van der Waals (ri)
Dim ri() As Double
ReDim ri(1 To NC)
For I = 1 To NC
For J = 1 To NK: ri(I) = ri(I) + ni(J, I) * Rk(J): Next J
Next I
'Área de superfície de van der Waals (qi)
Dim qi() As Double
ReDim qi(1 To NC)
For I = 1 To NC
For J = 1 To NK: qi(I) = qi(I) + ni(J, I) * Qk(J): Next J
Next I
'Fração de volume molecular (phii)
Dim somarx As Double, phii() As Double
ReDim phii(1 To NC)
For I = 1 To NC: somarx = somarx + xi(I) * ri(I): Next I
For I = 1 To NC: phii(I) = ri(I) * xi(I) / somarx: Next I
'Fração de área de superfície molecular (thetai)
Dim somaqx As Double, thetai() As Double

```

```

ReDim thetai(1 To NC)
For I = 1 To NC: somaqx = somaqx + xi(I) * qi(I): Next I
For I = 1 To NC: thetai(I) = qi(I) * xi(I) / somaqx: Next I
'Parâmetro li (li)
Dim li() As Double
ReDim li(1 To NC)
For I = 1 To NC: li(I) = 5 * (ri(I) - qi(I)) - (ri(I) - 1): Next I
'LN do Coef. de Ativ. UNIFAC - combinatorial
Dim somaxili As Double
For I = 1 To NC: somaxili = somaxili + xi(I) * li(I): Next I
CalcularGammaC = Log(phi(O) / xi(O)) + 5 * qi(O) * Log(theta(O) / phi(O)) +
li(O) - phi(O) / xi(O) * somaxili
End Function
'CÁLCULO DO TERMO UNIQUAC RESIDUAL
Private Function CalcularGammaR(O As Integer, TK As Double, xi() As Double) As
Double
Dim I As Integer, J As Integer 'contadores
Call LeituraUNIFAC
'Energia de Interação (psikk)
Dim psikk() As Double
ReDim psikk(1 To NK, 1 To NK)
For I = 1 To NK
For J = 1 To NK: psikk(I, J) = Exp(-(aij(I, J) / TK)): Next J
Next I
'Para a substância de referência (componente O puro : xi(O)=1)/////////////////
'Fração de referência (xref)
Dim xref() As Double
ReDim xref(1 To NC)
For I = 1 To NC
If I = O Then
xref(I) = 1#
Else
xref(I) = 0
End If
Next I
'Fração do grupo (XOk)
Dim somanixref As Double
For I = 1 To NC
For J = 1 To NK: somanixref = somanixref + ni(J, I) * xref(I): Next J
Next I
Dim somanixrefk() As Double
ReDim somanixrefk(1 To NK)
For I = 1 To NK
For J = 1 To NC: somanixrefk(I) = somanixrefk(I) + ni(I, J) * xref(J): Next J
Next I
Dim Xrefk() As Double
ReDim Xrefk(1 To NK)
For I = 1 To NK: Xrefk(I) = somanixrefk(I) / somanixref: Next I
'Fração de área de superfície do grupo (thetaOk)
Dim somaQXref As Double
For I = 1 To NK: somaQXref = somaQXref + Qk(I) * Xrefk(I): Next I
Dim thetarefk() As Double
ReDim thetarefk(1 To NK)
For I = 1 To NK: thetarefk(I) = Qk(I) * Xrefk(I) / somaQXref: Next I
'Coeficiente de atividade residual para o grupo k:
Dim somathetaOpsi() As Double
ReDim somathetaOpsi(1 To NK)
For I = 1 To NK
For J = 1 To NK: somathetaOpsi(I) = somathetaOpsi(I) + thetarefk(J) * psikk(J, I):
Next J
Next I
Dim somaoO() As Double
ReDim somaoO(1 To NK)
For I = 1 To NK
For J = 1 To NK: somaoO(I) = somaoO(I) + thetarefk(J) * psikk(I, J) /
somathetaOpsi(J): Next J
Next I
Dim gammarefk() As Double

```

```

ReDim gammarefk(1 To NK)
For I = 1 To NK: gammarefk(I) = Qk(I) * (1 - Log(somathetaOpsi(I)) - somaoO(I)):
Next I
'Para a mistura (xi normal)//////////
'Fração de referência (xref)
'Fração do grupo (Xk)
Dim somanixi As Double
For I = 1 To NC
For J = 1 To NK: somanixi = somanixi + ni(J, I) * xi(I): Next J
Next I
Dim somanixik() As Double
ReDim somanixik(1 To NK)
For I = 1 To NK
For J = 1 To NC: somanixik(I) = somanixik(I) + ni(I, J) * xi(J): Next J
Next I
Dim Xk() As Double
ReDim Xk(1 To NK)
For I = 1 To NK: Xk(I) = somanixik(I) / somanixi: Next I
'Fração de área de superfície do grupo (thetak)
Dim somaqx As Double
For I = 1 To NK: somaqx = somaqx + Qk(I) * Xk(I): Next I
Dim thetak() As Double
ReDim thetak(1 To NK)
For I = 1 To NK: thetak(I) = Qk(I) * Xk(I) / somaqx: Next I
'Coeficiente de atividade residual para o grupo k:
Dim somathetapsi() As Double
ReDim somathetapsi(1 To NK)
For I = 1 To NK
For J = 1 To NK: somathetapsi(I) = somathetapsi(I) + thetak(J) * psik(J, I): Next
J
Next I
Dim somao() As Double
ReDim somao(1 To NK)
For I = 1 To NK
For J = 1 To NK: somao(I) = somao(I) + thetak(J) * psik(I, J) / somathetapsi(J):
Next J
Next I
Dim gammak() As Double
ReDim gammak(1 To NK)
For I = 1 To NK: gammak(I) = Qk(I) * (1 - Log(somathetapsi(I)) - somao(I)): Next I
'LN do Coef. de Ativ. UNIFAC - combinatorial
For I = 1 To NK
CalcularGammaR = CalcularGammaR + ni(I, O) * (gammak(I) - gammarefk(I))
Next I
End Function

,
'FUNÇÃO PARA O CÁLCULO DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE
'MODELO: UNIFAC POR KIKIC
'AUTOR: KARINA MATUGI
,
'REFERÊNCIA: KIKIC, I.; FERMEGLIA, M.; RASMUSSEN, P.
'UNIFAC prediction of vapor-liquid equilibria in mixed solvent-salt systems.
' Chem. Eng. Science, vol. 46, p. 2775-2780, 1991.
,
'DEFINIÇÃO DO MODELO UNIFAC
'Função da energia livre de Gibbs em excesso consistindo de um termo de longo
alcance de Debye-Hückel
' (termo eletrostático) e de um termo de curto alcance correspondendo à equação
UNIFAC (termo combinatorial
' ou entrópico e termo residual ou entálpico).
,
'HIPÓTESES DO MODELO
'Escala de concentração: fração molar. Solvente: água, e não eletrólitos (etanol).
Solutos: íons.
'Estado padrão: puro, simétrico (298,15 K, pressão atmosférica e diluição
infinita).

```

```

'Parâmetros necessários: volume e de área de superfície para cada grupo e
parâmetros de
' interação binária para cada par de grupo.
'Considera-se ionização total do sal. O sal não vaporiza.
,
'COMPOSIÇÃO DO SISTEMA
' ncomp: (1) água; (2) etanol; (3) cátion; (4) ânion
' nok: (1) CH3; (2) CH2; (3) OH; (4) H2O; (5) cátion; (6) ânion
,
'////////////////////DECLARAÇÃO DOS PARÂMETROS////////////////////
Option Explicit
'Parâmetros Gerais
Public Const ncomp As Integer = 4 'número de componentes
Public Const nions As Integer = 2 'número de íons
Public Const nok As Integer = 6 'número de subgrupos k do método
UNIFAC
Public Const Rgases As Double = 0.008314 'constante dos gases em
m^3*kPa/mol/K
Public Const Tref As Double = 298.15 'temperatura de referência em K
'Parâmetros dos Solventes
Private MM(1 To ncomp - nions) As Double 'massa molar do solvente em kg/mol
Private Vm(1 To ncomp - nions) As Double 'volume molar do solvente em
m^3/mol
Private rom(1 To ncomp - nions) As Double 'densidade do solvente em mol/m^3
Private ro(1 To ncomp - nions) As Double 'densidade do solvente em kg/m^3
Private eps(1 To ncomp - nions) As Double 'constante dielétrica do solvente
'Parâmetros do Coeficiente de Atividade (Debye-Hückel e UNIFAC)
Private z(1 To ncomp) As Double 'carga elétrica
Private Rk(1 To nok) As Double 'parâmetro de volume de van der
Waals
Private Qk(1 To nok) As Double 'parâmetro de área de superfície
de van der Waals
Private ni(1 To nok, 1 To ncomp) As Double 'número de subgrupos do tipo k na
molécula da espécie i
Private aij(1 To nok, 1 To nok) As Double 'parâmetro de energia de
interação(K)
,
'////////////////////LEITURA DOS PARÂMETROS DOS COMPONENTES////////////////////
'Parâmetros dos Solventes
Private Sub LeituraSolventes() 'Ref.: DIPPR
MM(1) = 0.018016: MM(2) = 0.046069 'kg/mol
Vm(1) = 0.0000180691: Vm(2) = 0.00005862 'm^3/mol
rom(1) = 1 / Vm(1): rom(2) = 1 / Vm(2) 'mol/m^3
ro(1) = rom(1) * MM(1): ro(2) = rom(2) * MM(2) 'kg/m^3
eps(1) = 80.1: eps(2) = 25.3
End Sub
'Parâmetros do Coeficiente de Atividade (Debye-Hückel e UNIFAC)
Private Sub LeituraUNIFAC_KAce()
z(1) = 0#: z(2) = 0#: z(3) = 1#: z(4) = -1#
Rk(1) = 0.9011: Rk(2) = 0.6744: Rk(3) = 1#: Rk(4) = 0.92: Rk(5) = 3#:
Rk(6) = 2.05
Qk(1) = 0.848: Qk(2) = 0.54: Qk(3) = 1.2: Qk(4) = 1.4: Qk(5) = 3#:
Qk(6) = 1.9
,
ni(1, 1) = 0#: ni(1, 2) = 1#: ni(1, 3) = 0#: ni(1, 4) = 0#
ni(2, 1) = 0#: ni(2, 2) = 1#: ni(2, 3) = 0#: ni(2, 4) = 0#
ni(3, 1) = 0#: ni(3, 2) = 1#: ni(3, 3) = 0#: ni(3, 4) = 0#
ni(4, 1) = 1#: ni(4, 2) = 0#: ni(4, 3) = 0#: ni(4, 4) = 0#
ni(5, 1) = 0#: ni(5, 2) = 0#: ni(5, 3) = 1#: ni(5, 4) = 0#
ni(6, 1) = 0#: ni(6, 2) = 0#: ni(6, 3) = 0#: ni(6, 4) = 1#
,
aij(1, 1) = 0#: aij(1, 2) = 0#: aij(1, 3) = 986.5: aij(1, 4) = 1318#:
aij(1, 5) = 103.7: aij(1, 6) = 105.47
aij(2, 1) = 0#: aij(2, 2) = 0#: aij(2, 3) = 986.5: aij(2, 4) = 1318#:
aij(2, 5) = 103.7: aij(2, 6) = 105.47
aij(3, 1) = 156.4: aij(3, 2) = 156.4: aij(3, 3) = 0#: aij(3, 4) = 353.5:
aij(3, 5) = 87.98: aij(3, 6) = 102.3

```

```

aij(4, 1) = 300#:   aij(4, 2) = 300#:   aij(4, 3) = -229.1:   aij(4, 4) = 0#:
aij(4, 5) = 99.73: aij(4, 6) = 84.05
aij(5, 1) = 753.2: aij(5, 2) = 753.2:   aij(5, 3) = 30.79:   aij(5, 4) = -284.2:
aij(5, 5) = 0#:   aij(5, 6) = 96.12
aij(6, 1) = 415.67: aij(6, 2) = 415.67:   aij(6, 3) = -289.9:   aij(6, 4) = 423.3:
aij(6, 5) = 589.9: aij(6, 6) = 0#
End Sub
Private Sub LeituraUNIFAC_CaCl2()
z(1) = 0#:   z(2) = 0#:   z(3) = 2#:   z(4) = -1#
Rk(1) = 0.9011:   Rk(2) = 0.6744:   Rk(3) = 1#:   Rk(4) = 0.92:   Rk(5) = 1#:
Rk(6) = 0.9861
Qk(1) = 0.848:   Qk(2) = 0.54:   Qk(3) = 1.2:   Qk(4) = 1.4:   Qk(5) = 1#:
Qk(6) = 0.9917
,
ni(1, 1) = 0#:   ni(1, 2) = 1#:   ni(1, 3) = 0#:   ni(1, 4) = 0#
ni(2, 1) = 0#:   ni(2, 2) = 1#:   ni(2, 3) = 0#:   ni(2, 4) = 0#
ni(3, 1) = 0#:   ni(3, 2) = 1#:   ni(3, 3) = 0#:   ni(3, 4) = 0#
ni(4, 1) = 1#:   ni(4, 2) = 0#:   ni(4, 3) = 0#:   ni(4, 4) = 0#
ni(5, 1) = 0#:   ni(5, 2) = 0#:   ni(5, 3) = 1#:   ni(5, 4) = 0#
ni(6, 1) = 0#:   ni(6, 2) = 0#:   ni(6, 3) = 0#:   ni(6, 4) = 1#
,
aij(1, 1) = 0#:   aij(1, 2) = 0#:   aij(1, 3) = 986.5:   aij(1, 4) = 1318#:
aij(1, 5) = -433.2: aij(1, 6) = 68.14
aij(2, 1) = 0#:   aij(2, 2) = 0#:   aij(2, 3) = 986.5:   aij(2, 4) = 1318#:
aij(2, 5) = -433.2: aij(2, 6) = 68.14
aij(3, 1) = 156.4: aij(3, 2) = 156.4:   aij(3, 3) = 0#:   aij(3, 4) = 353.5:
aij(3, 5) = 5779.7: aij(3, 6) = -586.4
aij(4, 1) = 300#:   aij(4, 2) = 300#:   aij(4, 3) = -229.1:   aij(4, 4) = 0#:
aij(4, 5) = -897.2: aij(4, 6) = -982.5
aij(5, 1) = 9655.4: aij(5, 2) = 9655.4:   aij(5, 3) = 3343.7:   aij(5, 4) = -838.4:
aij(5, 5) = 0#:   aij(5, 6) = 4166.3
aij(6, 1) = 1991.2: aij(6, 2) = 1991.2:   aij(6, 3) = -367.7:   aij(6, 4) = -230.2:
aij(6, 5) = 21.083: aij(6, 6) = 0#
End Sub
'FUNÇÃO AUXILIAR - LEITURA DE VETOR ncomp
Private Sub LerVetorncomp(Vet() As Double, R As Range)
Dim I As Integer
ReDim Vet(1 To ncomp)
If R.Rows.Count > 1 Then
For I = 1 To ncomp: Vet(I) = R.Cells(I, 1).Value: Next I
Else
For I = 1 To ncomp: Vet(I) = R.Cells(1, I).Value: Next I
End If
End Sub
,
'////////////////////MODELO UNIFAC por KIKIC et al 1991////////////////////
Public Function gammaUNIFACKIKIC(O As Integer, TK As Double, x As Range) As Double
'CRIAÇÃO DO VETOR COMPOSIÇÃO - xi(ncomp) /molar/
'Leitura do vetor da planilha x - fração molar dos componentes
Dim xlido() As Double
ReDim xlido(1 To ncomp - 1)
LerVetorncomp xlido(), x
'Contabilização da fração molar para cada íon
Dim I As Integer, xest(1 To ncomp) As Double
For I = 1 To 3: xest(I) = x(I, 1).Value: Next I
xest(4) = x(3, 1).Value
'Normalização da fração molar
Dim J As Integer, somaxest As Double
For J = 1 To ncomp: somaxest = somaxest + xest(J): Next J
Dim K As Integer, xi(1 To ncomp) As Double
For K = 1 To ncomp: xi(K) = xest(K) / somaxest: Next K
'CÁLCULO DOS TERMOS DO MODELO - gamma_R /adimensional/
Dim gammaLR As Double, gammaSR As Double
gammaLR = CalcularGammaDH(O, TK, xi)
MACEDO et al 1990
gammaSR = CalcularGammaC(O, xi) + CalcularGammaR(O, TK, xi)
'UNIFAC por
FREDENSLUND et al 1977
'SOMA DOS TERMOS - gammaLIFAC /adimensional/

```

```

gammaUNIFACKIKIC = Exp(gammaLR + gammaSR)
End Function
Public Function cgammaUNIFACKIKIC(O As Integer, TK As Double, xi() As Double) As Double
' CRIAÇÃO DO VETOR COMPOSIÇÃO - xiUNIFAC(ncomp) /molar/
' Contabilização da fração molar para cada íon
Dim I As Integer, xest(1 To ncomp) As Double
For I = 1 To ncomp
  If I < ncomp Then
    xest(I) = xi(I)
  Else
    xest(I) = xi(ncomp - 1)
  End If
Next I
' Normalização da fração molar
Dim J As Integer, somaxest As Double
For J = 1 To ncomp: somaxest = somaxest + xest(J): Next J
Dim K As Integer, xiUNIFAC(1 To ncomp) As Double
For K = 1 To ncomp: xiUNIFAC(K) = xest(K) / somaxest: Next K
' CÁLCULO DOS TERMOS DO MODELO - gamma_R /adimensional/
Dim gammaLR As Double, gammaSR As Double
gammaLR = CalcularGammaDH(O, TK, xiUNIFAC) ' DEBYE-HÜCKEL
po MACEDO et al 1990
gammaSR = CalcularGammaC(O, xiUNIFAC) + CalcularGammaR(O, TK, xiUNIFAC) ' UNIFAC
por FREDENSLUND et al 1977
' SOMA DOS TERMOS - gammaLIFAC /adimensional/
cgammaUNIFACKIKIC = Exp(gammaLR + gammaSR)
End Function
'
'////////////////////TEORIA DEBYE-HÜCKEL por MACEDO et al 1990////////////////////
Private Function CalcularGammaDH(O As Integer, TK As Double, xi() As Double) As Double
' LEITURA DOS PARÂMETROS
Call LeituraSolventes
Call LeituraUNIFAC_CaCl2
' FRAÇÃO MOLAR DO SOLVENTE S LIVRE DE SAL - xnlivre(ncomp - nions) /molar/
Dim I As Integer, somaxin As Double
For I = 1 To ncomp - nions: somaxin = somaxin + xi(I): Next I
Dim J As Integer, xnlivre() As Double
ReDim xnlivre(1 To ncomp - nions)
For J = 1 To ncomp - nions: xnlivre(J) = xi(J) / somaxin: Next J
' MOLALIDADE DO ÍON - mion(nion) /mol de íon/kg de solvente/
' Massa molar da mistura (Ms - kg de solvente/mol de solvente)
Dim K As Integer, Ms As Double
For K = 1 To ncomp - nions: Ms = Ms + xnlivre(K) * MM(K): Next K
' Consideração para os solventes: mion = ZERO
Dim L As Integer, mion() As Double
ReDim mion(1 To ncomp)
For L = 1 To ncomp
  If L <= ncomp - nions Then
    mion(L) = 0
  Else
    mion(L) = xi(L) / Ms
  End If
Next L
' FORÇA IÔNICA - FI /mol de íon/kg de solvente/
Dim M As Integer, somamz2 As Double, FI As Double
For M = 1 To ncomp: somamz2 = somamz2 + mion(M) * (z(M) ^ 2): Next M
FI = 0.5 * somamz2
' DENSIDADE DA MISTURA - ros /kg de solvente/m3 de solvente/
Dim N As Integer, somaxnmndn As Double, ros As Double
For N = 1 To ncomp - nions: somaxnmndn = somaxnmndn + xnlivre(N) * MM(N) / ro(N):
Next N
ros = Ms / somaxnmndn
' VOLUME MOLAR DA MISTURA - Vms /m3 de solvente/mol de solvente/ --> para
mistura binária!!!!
Dim Vms As Double
Vms = xnlivre(1) * Vm(1) + xnlivre(2) * Vm(2)

```

```

'CONSTANTE DIELETRICA PARA MISTURA DE SOLVENTE - epss /adimensional/      --> para
mistura binária!!!!
Dim epss As Double
epss = eps(1) + ((eps(2) - 1) * (2 * eps(2) + 1) / (2 * eps(2)) - (eps(1) - 1)) *
xnlivre(2) * Vm(2) / Vms
'Constantes de Debye-Hückel (ADH e bDH)
Dim ADH As Double, bDH As Double
ADH = 132775.7 * (ros ^ 0.5) / (epss * TK) ^ 1.5      '/kg ^ 0.5/mol ^ 0.5/
bDH = 6.359696 * (ros ^ 0.5) / (epss * TK) ^ 0.5      '/kg ^ 0.5/mol ^ 0.5/
'LN do Coef.de Ativ. de Debye-Hückel descrito por Cardoso e O'Connell (1987)
Dim expansao As Double
expansao = 1 + bDH * FI ^ (0.5) - 1 / (1 + bDH * FI ^ (0.5)) - 2 * Log(1 + bDH * FI
^ (0.5))
CalcularGammaDH = 2 * ADH * MM(O) * ros * expansao / (bDH ^ 3 * (ro(O)))
End Function
'
'////////////////////UNIFAC por FREDENSLUND et al 1977////////////////////
'CÁLCULO DO TERMO UNIQUAC COMBINATORIAL - método ASOG
Private Function CalcularGammaC(O As Integer, xi() As Double) As Double
Call LeituraSolventes
Call LeituraUNIFAC_CaCl2
'Volume de van der Waals (ri)
Dim I As Integer, J As Integer, ri() As Double
ReDim ri(1 To ncomp)
For I = 1 To ncomp
For J = 1 To nok: ri(I) = ri(I) + ni(J, I) * Rk(J): Next J
Next I
'Área de superfície de van der Waals (qi)
Dim K As Integer, L As Integer, qi() As Double
ReDim qi(1 To ncomp)
For K = 1 To ncomp
For L = 1 To nok: qi(K) = qi(K) + ni(L, K) * Qk(L): Next L
Next K
'Fração de volume molecular (phii)
Dim M As Integer, N As Integer, somarx As Double, phii() As Double
ReDim phii(1 To ncomp)
For M = 1 To ncomp: somarx = somarx + xi(M) * ri(M): Next M
For N = 1 To ncomp: phii(N) = ri(N) * xi(N) / somarx: Next N
'Fração de área de superfície molecular (thetai)
Dim P As Integer, Q As Integer, somaQX As Double, thetai() As Double
ReDim thetai(1 To ncomp)
For P = 1 To ncomp: somaQX = somaQX + xi(P) * qi(P): Next P
For Q = 1 To ncomp: thetai(Q) = qi(Q) * xi(Q) / somaQX: Next Q
'Parâmetro li (li)
Dim R As Integer, li() As Double
ReDim li(1 To ncomp)
For R = 1 To ncomp: li(R) = 5 * (ri(R) - qi(R)) - (ri(R) - 1): Next R
'LN do Coef. de Ativ. UNIFAC - combinatorial
Dim S As Integer, somaxili As Double
For S = 1 To ncomp: somaxili = somaxili + xi(S) * li(S): Next S
CalcularGammaC = Log(phii(O) / xi(O)) + 5 * qi(O) * Log(thetai(O) / phii(O)) +
li(O) - phii(O) / xi(O) * somaxili
End Function
'CÁLCULO DO TERMO UNIQUAC RESIDUAL
Private Function CalcularGammaR(O As Integer, TK As Double, xi() As Double) As
Double
Call LeituraSolventes
Call LeituraUNIFAC_CaCl2
'Energia de Interação (psikk)
Dim I As Integer, J As Integer, psikk() As Double
ReDim psikk(1 To nok, 1 To nok)
For I = 1 To nok
For J = 1 To nok: psikk(I, J) = Exp(-(aij(I, J) / TK)): Next J
Next I
'Para a substância de referência (componente O puro : xi(O)=1)////////////////
'Fração de referência (xref)
Dim K As Integer, xref() As Double
ReDim xref(1 To ncomp)

```

```

For K = 1 To ncomp
  If K = 0 Then
    xref(K) = 1#
  Else
    xref(K) = 0
  End If
Next K
'Fração do grupo (XOk)
Dim L As Integer, M As Integer, somanixref As Double
For L = 1 To ncomp
  For M = 1 To nok: somanixref = somanixref + ni(M, L) * xref(L): Next M
Next L
Dim N As Integer, P As Integer, somanixrefk() As Double
ReDim somanixrefk(1 To nok)
For N = 1 To nok
  For P = 1 To ncomp: somanixrefk(N) = somanixrefk(N) + ni(N, P) * xref(P): Next P
Next N
Dim Q As Integer, XOk() As Double
ReDim XOk(1 To nok)
For Q = 1 To nok: XOk(Q) = somanixrefk(Q) / somanixref: Next Q
'Fração de área de superfície do grupo (thetaOk)
Dim R As Integer, somaQXO As Double
For R = 1 To nok: somaQXO = somaQXO + Qk(R) * XOk(R): Next R
Dim S As Integer, thetaOk() As Double
ReDim thetaOk(1 To nok)
For S = 1 To nok: thetaOk(S) = Qk(S) * XOk(S) / somaQXO: Next S
'Coeficiente de atividade residual para o grupo k:
Dim T As Integer, U As Integer, somathetaOpsi() As Double
ReDim somathetaOpsi(1 To nok)
For T = 1 To nok
  For U = 1 To nok: somathetaOpsi(T) = somathetaOpsi(T) + thetaOk(U) * psikk(U, T):
Next U
Next T
Dim V As Integer, W As Integer, somaoO() As Double
ReDim somaoO(1 To nok)
For V = 1 To nok
  For W = 1 To nok: somaoO(V) = somaoO(V) + thetaOk(W) * psikk(V, W) /
somathetaOpsi(W): Next W
Next V
Dim x As Integer, gammaOk() As Double
ReDim gammaOk(1 To nok)
For x = 1 To nok: gammaOk(x) = Qk(x) * (1 - Log(somathetaOpsi(x)) - somaoO(x)):
Next x
'Para a mistura (xi normal)//////////
'Fração de referência (xref)
'Fração do grupo (Xk)
Dim CL As Integer, CM As Integer, somanixi As Double
For CL = 1 To ncomp
  For CM = 1 To nok: somanixi = somanixi + ni(CM, CL) * xi(CL): Next CM
Next CL
Dim CN As Integer, CP As Integer, somanixik() As Double
ReDim somanixik(1 To nok)
For CN = 1 To nok
  For CP = 1 To ncomp: somanixik(CN) = somanixik(CN) + ni(CN, CP) * xi(CP): Next CP
Next CN
Dim CQ As Integer, Xk() As Double
ReDim Xk(1 To nok)
For CQ = 1 To nok: Xk(CQ) = somanixik(CQ) / somanixi: Next CQ
'Fração de área de superfície do grupo (thetak)
Dim CR As Integer, somaQX As Double
For CR = 1 To nok: somaQX = somaQX + Qk(CR) * Xk(CR): Next CR
Dim CS As Integer, thetak() As Double
ReDim thetak(1 To nok)
For CS = 1 To nok: thetak(CS) = Qk(CS) * Xk(CS) / somaQX: Next CS
'Coeficiente de atividade residual para o grupo k:
Dim CT As Integer, CU As Integer, somathetapsi() As Double
ReDim somathetapsi(1 To nok)
For CT = 1 To nok

```

```
For CU = 1 To nok: somathetapsi(CT) = somathetapsi(CT) + thetak(CU) * psikk(CU,
CT): Next CU
Next CT
Dim CV As Integer, CW As Integer, somao() As Double
ReDim somao(1 To nok)
For CV = 1 To nok
For CW = 1 To nok: somao(CV) = somao(CV) + thetak(CW) * psikk(CV, CW) /
somathetapsi(CW): Next CW
Next CV
Dim CX As Integer, gammak() As Double
ReDim gammak(1 To nok)
For CX = 1 To nok: gammak(CX) = Qk(CX) * (1 - Log(somathetapsi(CX)) - somao(CX)):
Next CX
'LN do Coef. de Ativ. UNIFAC - combinatorial
Dim CC As Integer
For CC = 1 To nok
CalcularGammaR = CalcularGammaR + ni(CC, 0) * (gammak(CC) - gammaOk(CC))
Next CC
End Function
```


ANEXO B

Equação de estado e modelos para coeficiente de atividade utilizados do banco do simulador ASPEN®



Redlich-Kwong

The Redlich-Kwong equation-of-state can calculate vapor phase thermodynamic properties for the following property methods: NRTL-RK, UNIFAC, UNIF-LL, UNIQU-RK, VANL-RK, and WILS-RK. It is applicable for systems at low to moderate pressures (maximum pressure 10 atm) for which the vapor-phase nonideality is small. The Hayden-O'Connell model is recommended for a more nonideal vapor phase, such as in systems containing organic acids. It is not recommended for calculating liquid phase properties.

The equation for the model is:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a/T^{0.5}}{V_m(V_m + b)}$$

Where:

$$\sqrt{a} = \sum_i x_i \sqrt{a_i}$$

$$b = \sum_i x_i b_i$$

$$a_i = \frac{0.42748023 R^2 T_a^{2.5}}{p_a}$$

$$b_i = \frac{0.08664035 RT_a}{p_a}$$

Parameter Name/Element	Symbol	Default	MDS	Lower Limit	Upper Limit	Units
TC	T_{ci}	—	—	5.0	2000.0	TEMPERATURE
PC	p_{ci}	—	—	10^5	10^8	PRESSURE

References

O. Redlich and J.N.S. Kwong, "On the Thermodynamics of Solutions V. An Equation-of-state. Fugacities of Gaseous Solutions," Chem. Rev., Vol. 44, (1979), pp. 223 – 244.





NRTL (Non-Random Two-Liquid)

The NRTL model calculates liquid activity coefficients for the following property methods: NRTL, NRTL-2, NRTL-HOC, NRTL-NTH, and NRTL-RK. It is recommended for highly non-ideal chemical systems, and can be used for VLE and LLE applications. The model can also be used in the advanced equation-of-state mixing rules, such as Wong-Sandler and MHV2.

The equation for the NRTL model is:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ji}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \text{ for } T_{lower} \leq T \leq T_{upper}$$

Where:

G_{ij}	=	$\exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$
τ_{ij}	=	$a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T$
α_{ij}	=	$c_{ij} + d_{ij}(T - 273.15K)$
τ_{ii}	=	0
G_{ii}	=	1

a_{ij} , b_{ij} , e_{ij} , and f_{ij} are unsymmetrical. That is, a_{ij} may not be equal to a_{ji} , etc.

Recommended c_{ij} Values for Different Types of Mixtures

c_{ij}	Mixtures
0.30	Nonpolar substances; nonpolar with polar non-associated liquids; small deviations from ideality
0.20	Saturated hydrocarbons with polar non-associated liquids and systems that exhibit liquid-liquid immiscibility
0.47	Strongly self-associated substances with nonpolar substances

The binary parameters a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} , d_{ij} , e_{ij} , and f_{ij} can be determined from VLE and/or LLE data regression. The Aspen Physical Property System has a large number of built-in binary parameters for the NRTL model. The binary parameters have been regressed using VLE and LLE data from the Dortmund Databank. The binary parameters for the VLE applications were regressed using the ideal gas, Redlich-Kwong, and Hayden O'Connell equations of state. See [Physical Property Data, Chapter 1](#), for details.

Parameter Name/Element	Symbol	Default	MDS	Lower Limit	Upper Limit	Units
NRTL/1	a_{ij}	0	x	-100.0	100.0	—
NRTL/2	b_{ij}	0	x	-30000	30000.0	TEMPERATURE
NRTL/3	c_{ij}	0.30	x	0.0	1.0	—
NRTL/4	d_{ij}	0	x	-0.02	0.02	TEMPERATURE
NRTL/5	e_{ij}	0	x	—	—	TEMPERATURE
NRTL/6	f_{ij}	0	x	—	—	TEMPERATURE
NRTL/7	T_{lower}	0	x	—	—	TEMPERATURE
NRTL/8	T_{upper}	1000	x	—	—	TEMPERATURE

Note: If any of b_{ij} , d_{ij} , or e_{ij} is non-zero, [absolute temperature units](#) are assumed for b_{ij} , d_{ij} , e_{ij} , and f_{ij} . Otherwise, user input units for temperature are used. The temperature limits are always interpreted in user input units.

The NRTL-2 property method uses data set 2 for NRTL. All other NRTL methods use data set 1.

References

H. Renon and J.M. Prausnitz, "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures," AIChE J., Vol. 14, No. 1, (1968), pp. 135 – 144.





UNIQUAC Activity Coefficient Model

The UNIQUAC model calculates liquid activity coefficients for these property methods: UNIQUAC, UNIQ-2, UNIQ-HOC, UNIQ-NTH, and UNIQ-RK. It is recommended for highly non-ideal chemical systems, and can be used for VLE and LLE applications. This model can also be used in the advanced equations of state mixing rules, such as Wong-Sandler and MHV2.

The equation for the UNIQUAC model is:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} - q_i' \ln t_i' - q_i' \sum_j \theta_j' \tau_{ij} / t_j' + l_i + q_i' - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j$$

Where:

θ_i	=	$q_i x_i / q_T ; q_T = \sum_k q_k x_k$
θ_i'	=	$q_i' x_i / q_T' ; q_T' = \sum_k q_k' x_k$
Φ_i	=	$\Phi_i = r_i x_i / r_T ; r_T = \sum_k r_k x_k$
l_i	=	$\frac{z}{2} (r_i - q_i) + 1 - r_i$
t_i'	=	$\sum_k \theta_k' \tau_{ki}$
τ_{ij}	=	$\exp(a_{ij} + b_{ij}/T + C_{ij} \ln T + d_{ij} T + e_{ij}/T^2)$
z	=	10

a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} , and d_{ij} are unsymmetrical. That is, a_{ij} may not be equal to a_{ji} , etc.

Absolute temperature units are assumed for the binary parameters a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} , d_{ij} , and e_{ij} .

can be determined from VLE and/or LLE data regression. The Aspen Physical Property System has a large number of built-in parameters for the UNIQUAC model. The binary parameters have been regressed using VLE and LLE data from the Dortmund Databank. The binary parameters for VLE applications were regressed using the ideal gas, Redlich-Kwong, and Hayden-O'Connell equations of state. See [Physical Property Data, Chapter 1](#), for details.

Parameter Name/Element	Symbol	Default	MDS	Lower Limit	Upper Limit	Units
GMUQR	r_i	—	x	—	—	—
GMUQQ	q_i	—	x	—	—	—
GMUQQ1	q_i'	q	x	—	—	—
UNIQ/1	a_{ij}	0	x	-50.0	50.0	—
UNIQ/2	b_{ij}	0	x	-15000.0	15000.0	TEMPERATURE
UNIQ/3	c_{ij}	0	x	—	—	TEMPERATURE
UNIQ/4	d_{ij}	0	x	—	—	TEMPERATURE
UNIQ/5	T_{lower}	0 K	x	—	—	TEMPERATURE
UNIQ/6	T_{upper}	1000 K	x	—	—	TEMPERATURE
UNIQ/7	e_{ij}	0	x	—	—	TEMPERATURE

Absolute temperature units are assumed for elements 2 through 4 and 7 of UNIQ.

The UNIQ-2 property method uses data set 2 for UNIQ. All other UNIQUAC methods use data set 1.

References

D.S. Abrams and J.M. Prausnitz, "Statistical Thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems," *AIChE J.*, Vol. 21, (1975), p. 116.

A. Bondi, "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Gases," (New York: Wiley, 1960).

Simonetty, Yee and Tassios, "Prediction and Correlation of LLE," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 21, (1982), p. 174.





UNIFAC Activity Coefficient Model

The UNIFAC model calculates liquid activity coefficients for the following property methods: UNIFAC, UNIF-HOC, and UNIF-LL. Because the UNIFAC model is a group-contribution model, it is predictive. All published group parameters and group binary parameters are stored in the Aspen Physical Property System.

The equation for the original UNIFAC liquid activity coefficient model is made up of a combinatorial and residual term:

$\ln \gamma$	=	$\ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^r$
$\ln \gamma_i^c$	=	$\ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{Z}{2} \left[\ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right]$

Where the molecular volume and surface fractions are:

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad \text{and} \quad \theta_i = \frac{x_i \frac{z}{2} q_i}{\sum_j x_j \frac{z}{2} q_j}$$

Where nc is the number of components in the mixture. The coordination number z is set to 10. The parameters r_i and q_i are calculated from the group volume and area parameters:

$$r_i = \sum_k v_{ki} R_k \quad \text{and} \quad q_i = \sum_k v_{ki} Q_k$$

Where v_{ki} is the number of groups of type k in molecule i , and ng is the number of groups in the mixture.

The residual term is:

$$\ln \gamma_i^r = \sum_k v_{ki} \left[\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i \right]$$

Γ_k is the activity coefficient of a group at mixture composition, and Γ_k^i is the activity coefficient of group k in a mixture of groups corresponding to pure i . The parameters Γ_k and Γ_k^i are defined by:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \sum_m \theta_m \tau_{mk} - \sum_m \left(\frac{\theta_m \tau_{km}}{\sum_n \theta_n \tau_{nm}} \right) \right)$$

With:

$$\theta_k = \frac{X_k \frac{z}{2} Q_k}{\sum_m X_m \frac{z}{2} Q_m}$$

And:

$$\tau_{mn} = e^{-b_{mn}/T}$$

The parameter X_k is the group mole fraction of group k in the liquid:

$$X_k = \frac{\sum_j^{nc} v_{kj} X_j}{\sum_j^{nc} \sum_m^{ng} v_{mj} X_j}$$

Parameter Name/Element	Symbol	Default	MDS	Lower Limit	Upper Limit	Units
UFGRP	(k, v_k, m, v_m, \dots)	—	—	—	—	—
GMUFQ	Q_k	—	—	—	—	—
GMUFR	R_k	—	—	—	—	—
GMUFB	b_{kn}	—	—	—	—	TEMPERATURE

The parameter UFGRP stores the UNIFAC functional group number and number of occurrences of each group. UFGRP is stored in the Aspen Physical Property System pure component databank for most components. For nondatabank components, enter UFGRP on the Properties Molecular Structure Functional Group sheet. See [Physical Property Data, Chapter 3](#), for a list of the UNIFAC functional groups.

UNIFAC-PSRK

The [PSRK property method](#) uses GMUFPSRK, the UNIFAC-PSRK model, which is a variation on the standard UNIFAC model. UNIFAC-PSRK has special groups defined for the light gases CO₂, H₂, NH₃, N₂, O₂, CO, H₂S, and argon, and the group binary interaction parameters are temperature-dependent, using the values in parameter UNIFPS, instead of the constant value from GMUFB used above, so that:

$$\tau_{mn} = e^{-(a_{mn}/T + b_{mn} + c_{mn}T)}$$

Where a , b , and c are the three elements of UNIFPS.

References

Aa. Fredenslund, J. Gmehling and P. Rasmussen, "Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC," (Amsterdam: Elsevier, 1977).

Aa. Fredenslund, R.L. Jones and J.M. Prausnitz, AIChE J., Vol. 21, (1975), p. 1086.

H.K. Hansen, P. Rasmussen, Aa. Fredenslund, M. Schiller, and J. Gmehling, "Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 5 Revision and Extension", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 30, (1991), pp. 2352-2355.



Parâmetros fornecidos pelo ASPEN®

=====PHYSICAL PROPERTIES SECTION=====

-----COMPONENTS-----

ID	TYPE	ALIAS	NAME
WATER	C	H2O	WATER
ETHANOL	C	C2H6O-2	ETHANOL
ISOAMYL	C	C5H12O-3	3-METHYL-1-BUTANOL
PROPANOL	C	C3H8O-1	1-PROPANOL
ISOBUTAN	C	C4H10O-3	ISOBUTANOL
METHANOL	C	CH4O	METHANOL

-----PARAMETER VALUES-----

CONVENTIONAL COMPONENT - UNARY PARAMETER TABLE

PARAMETER	COMPONENTS	WATER	ETHANOL	ISOAMYL	PROPANOL	ISOBUTAN
ZC	1	2.29000-01	2.41000-01	2.69000-01	2.54000-01	2.58000-01
TC	1	6.47096+02	5.14000+02	5.77200+02	5.36800+02	5.47800+02
PC	1	2.20640+07	6.13700+06	3.93000+06	5.16900+06	4.29500+06
MW	1	1.80153+01	4.60690+01	8.81497+01	6.00959+01	7.41228+01
PLXANT	1 1	7.36490+01	7.33040+01	1.17070+02	8.46640+01	1.21780+02
	2	-7.25820+03	-7.12230+03	-1.07430+04	-8.30720+03	-1.05040+04
	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	5	-7.30370 00	-7.14240 00	-1.31650+01	-8.57670 00	-1.39210+01
	6	4.16530-06	2.88530-06	1.16700-17	7.50910-18	1.68980-17
	7	2.00000 00	2.00000 00	6.00000 00	6.00000 00	6.00000 00
	8	2.73160+02	1.59050+02	1.55950+02	1.46950+02	1.65150+02
	9	6.47100+02	5.14000+02	5.77200+02	5.36800+02	5.47800+02
TB	1	3.73150+02	3.51440+02	4.04150+02	3.70350+02	3.80810+02
CPIG	1 1	MISSING	9.01418+03	MISSING	MISSING	MISSING
	2	0.0	2.14071+02	0.0	0.0	0.0
	3	0.0	-8.39035-02	0.0	0.0	0.0
	4	0.0	1.37327-06	0.0	0.0	0.0
	5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	7	0.0	3.00000+02	0.0	0.0	0.0
	8	1.00000+03	1.31840+03	1.00000+03	1.00000+03	1.00000+03
	9	MISSING	3.32560+04	MISSING	MISSING	MISSING
	10	MISSING	5.69020 00	MISSING	MISSING	MISSING
	11	MISSING	1.51640 00	MISSING	MISSING	MISSING
DHVLWT	1 1	MISSING	MISSING	MISSING	MISSING	MISSING
	2	MISSING	MISSING	MISSING	MISSING	MISSING
	3	3.80000-01	3.80000-01	3.80000-01	3.80000-01	3.80000-01
	4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
OMEGA	1	3.44861-01	6.43558-01	5.90020-01	6.20900-01	5.85710-01
DHFORM	1	-2.41814+08	-2.34950+08	-3.03000+08	-2.54600+08	-2.83200+08
DGFORM	1	-2.28590+08	-1.67850+08	-1.45400+08	-1.59900+08	-1.54900+08
VLSTD	1	1.80500-02	5.81727-02	1.08584-01	7.45760-02	9.21745-02
SG	1	1.00000 00	7.93900-01	8.13700-01	8.07700-01	8.06000-01
API	1	1.00000+01	4.67000+01	4.24000+01	4.37000+01	4.41000+01
WATSOL	1 1	1.76832 00	2.56095 00	7.41480 00	2.62833 00	2.71467 00
	2	-2.28298+03	-2.59907+03	-4.35840+03	-2.60719+03	-2.63015+03

-----TABLE FOR NRTL PARAMETERS-----

TABLE FOR NRTL		SET = 1 ELEMENT = 1				
	WATER	ETHANOL	ISOAMYL	PROPANOL	ISOBUTAN	
WATER	0.0	3.45780 00	0.0	5.44860 00	0.0	

ETHANOL	-8.00900-01	0.0	-3.36950 00	8.26060 00	-3.47400-01
ISOAMYL	0.0	1.35200 00	0.0	2.81690 00	0.0
PROPANOL	-1.74110 00	-9.72100 00	-3.82970 00	0.0	-9.90600-01
ISOBUTAN	0.0	-8.32700-01	0.0	7.24500-01	0.0
METHANOL	-6.93000-01	4.71190 00	0.0	0.0	-1.60411+01
METHANOL					
WATER	2.73220 00				
ETHANOL	-2.31270 00				
ISOAMYL	0.0				
PROPANOL	0.0				
ISOBUTAN	1.43289+01				
METHANOL	0.0				

TABLE FOR NRTL SET = 1 ELEMENT = 2

	WATER	ETHANOL	ISOAMYL	PROPANOL	ISOBUTAN
WATER	0.0	-5.86081+02	1.84877+03	-8.61179+02	1.34369+03
ETHANOL	2.46180+02	0.0	1.36252+03	-2.84668+03	1.67914+02
ISOAMYL	-4.63190 00	-5.75818+02	0.0	-1.16144+03	-3.23181+02
PROPANOL	5.76446+02	3.40969+03	1.56393+03	0.0	1.10275+02
ISOBUTAN	-2.30994+01	2.52533+02	4.97941+02	6.92322+01	0.0
METHANOL	1.72987+02	-1.16229+03	4.02026+02	1.95547+01	5.44377+03
METHANOL					
WATER	-6.17269+02				
ETHANOL	4.83844+02				
ISOAMYL	-2.05568+02				
PROPANOL	-8.88670 00				
ISOBUTAN	-4.75137+03				
METHANOL	0.0				

TABLE FOR NRTL SET = 1 ELEMENT = 3

	WATER	ETHANOL	ISOAMYL	PROPANOL	ISOBUTAN
WATER	3.00000-01	3.00000-01	3.00000-01	3.00000-01	3.00000-01
ETHANOL	3.00000-01	3.00000-01	3.00000-01	3.00000-01	3.00000-01
ISOAMYL	3.00000-01	3.00000-01	3.00000-01	3.00000-01	3.00000-01
PROPANOL	3.00000-01	3.00000-01	3.00000-01	3.00000-01	3.00000-01
ISOBUTAN	3.00000-01	3.00000-01	3.00000-01	3.00000-01	3.00000-01
METHANOL	3.00000-01	3.00000-01	3.00000-01	3.00000-01	3.00000-01
METHANOL					
WATER	3.00000-01				
ETHANOL	3.00000-01				
ISOAMYL	3.00000-01				
PROPANOL	3.00000-01				
ISOBUTAN	3.00000-01				
METHANOL	3.00000-01				

TABLE FOR NRTL SET = 1 ELEMENT = 4

	WATER	ETHANOL	ISOAMYL	PROPANOL	ISOBUTAN
WATER	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ETHANOL	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ISOAMYL	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
PROPANOL	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ISOBUTAN	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
METHANOL	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
METHANOL					
WATER	0.0				
ETHANOL	0.0				
ISOAMYL	0.0				
PROPANOL	0.0				
ISOBUTAN	0.0				
METHANOL	0.0				

TABLE FOR NRTL SET = 1 ELEMENT = 5

	WATER	ETHANOL	ISOAMYL	PROPANOL	ISOBUTAN
WATER	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ETHANOL	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ISOAMYL	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
PROPANOL	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

ISOBUTAN	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
METHANOL	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
METHANOL					
WATER	0.0				
ETHANOL	0.0				
ISOAMYL	0.0				
PROPANOL	0.0				
ISOBUTAN	0.0				
METHANOL	0.0				

TABLE FOR NRTL SET = 1 ELEMENT = 6

	WATER	ETHANOL	ISOAMYL	PROPANOL	ISOBUTAN
WATER	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ETHANOL	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ISOAMYL	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
PROPANOL	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ISOBUTAN	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
METHANOL	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
METHANOL					
WATER	0.0				
ETHANOL	0.0				
ISOAMYL	0.0				
PROPANOL	0.0				
ISOBUTAN	0.0				
METHANOL	0.0				

TABLE FOR NRTL SET = 1 ELEMENT = 7

	WATER	ETHANOL	ISOAMYL	PROPANOL	ISOBUTAN
WATER	0.0	2.98140+02	3.67970+02	2.98150+02	3.62820+02
ETHANOL	2.98140+02	0.0	3.23150+02	3.13150+02	3.13150+02
ISOAMYL	3.67970+02	3.23150+02	0.0	3.23150+02	3.23150+02
PROPANOL	2.98150+02	3.13150+02	3.23150+02	0.0	3.13150+02
ISOBUTAN	3.62820+02	3.13150+02	3.23150+02	3.13150+02	0.0
METHANOL	2.98140+02	2.93150+02	3.23150+02	3.33170+02	3.13150+02
METHANOL					
WATER	2.98140+02				
ETHANOL	2.93150+02				
ISOAMYL	3.23150+02				
PROPANOL	3.33170+02				
ISOBUTAN	3.13150+02				
METHANOL	0.0				

TABLE FOR NRTL SET = 1 ELEMENT = 8

	WATER	ETHANOL	ISOAMYL	PROPANOL	ISOBUTAN
WATER	1.00000+03	3.73150+02	4.04300+02	3.73150+02	3.79750+02
ETHANOL	3.73150+02	1.00000+03	4.04150+02	3.70310+02	3.79050+02
ISOAMYL	4.04300+02	4.04150+02	1.00000+03	4.04150+02	3.53150+02
PROPANOL	3.73150+02	3.70310+02	4.04150+02	1.00000+03	3.79950+02
ISOBUTAN	3.79750+02	3.79050+02	3.53150+02	3.79950+02	1.00000+03
METHANOL	3.73150+02	3.51550+02	3.43150+02	3.70270+02	3.43150+02
METHANOL					
WATER	3.73150+02				
ETHANOL	3.51550+02				
ISOAMYL	3.43150+02				
PROPANOL	3.70270+02				
ISOBUTAN	3.43150+02				
METHANOL	1.00000+03				

-----TABLE FOR UNIQUAC PARAMETERS-----

TABLE FOR UNIQUAC SET = 1 ELEMENT = 1

	WATER	ETHANOL	ISOAMYL	PROPANOL	ISOBUTAN
WATER	0.0	-2.49360 00	0.0	-2.33300 00	0.0
ETHANOL	2.00460 00	0.0	3.74190 00	-4.08200 00	4.51850 00
ISOAMYL	0.0	-5.63930 00	0.0	-1.43010 00	0.0
PROPANOL	1.76680 00	5.09200 00	1.57850 00	0.0	5.00100-01
ISOBUTAN	0.0	-7.46730 00	0.0	-4.44000-01	0.0
METHANOL	-1.06620 00	-2.65090 00	0.0	0.0	7.26610 00

METHANOL
 WATER 6.43700-01
 ETHANOL 1.28910 00
 ISOAMYL 0.0
 PROPANOL 0.0
 ISOBUTAN-9.91060 00
 METHANOL 0.0

TABLE FOR UNIQ SET = 1 ELEMENT = 2

	WATER	ETHANOL	ISOAMYL	PROPANOL	ISOBUTAN
WATER	0.0	7.56948+02	-3.72009+02	6.00491+02	-2.16542+02
ETHANOL	-7.28971+02	0.0	-1.17597+03	1.43396+03	-1.38852+03
ISOAMYL	5.07030 00	1.72907+03	0.0	5.45408+02	1.59298+02
PROPANOL	-6.51246+02	-1.81575+03	-6.13867+02	0.0	-3.10432+01
ISOBUTAN	-6.74179+01	2.28492+03	-2.22550+02	-3.83621+01	0.0
METHANOL	4.32879+02	6.51488+02	5.66130 00	4.92155+01	-2.36940+03

METHANOL
 WATER -3.22131+02
 ETHANOL -2.73692+02
 ISOAMYL -1.36355+02
 PROPANOL-9.32485+01
 ISOBUTAN 3.12013+03
 METHANOL 0.0

TABLE FOR UNIQ SET = 1 ELEMENT = 3

	WATER	ETHANOL	ISOAMYL	PROPANOL	ISOBUTAN
WATER	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ETHANOL	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ISOAMYL	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
PROPANOL	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ISOBUTAN	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
METHANOL	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

METHANOL
 WATER 0.0
 ETHANOL 0.0
 ISOAMYL 0.0
 PROPANOL 0.0
 ISOBUTAN 0.0
 METHANOL 0.0

TABLE FOR UNIQ SET = 1 ELEMENT = 4

	WATER	ETHANOL	ISOAMYL	PROPANOL	ISOBUTAN
WATER	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ETHANOL	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ISOAMYL	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
PROPANOL	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ISOBUTAN	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
METHANOL	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

METHANOL
 WATER 0.0
 ETHANOL 0.0
 ISOAMYL 0.0
 PROPANOL 0.0
 ISOBUTAN 0.0
 METHANOL 0.0

TABLE FOR UNIQ SET = 1 ELEMENT = 5

	WATER	ETHANOL	ISOAMYL	PROPANOL	ISOBUTAN
WATER	0.0	2.98140+02	3.67970+02	2.98150+02	3.62820+02
ETHANOL	2.98140+02	0.0	3.23150+02	3.13150+02	3.13150+02
ISOAMYL	3.67970+02	3.23150+02	0.0	3.23150+02	3.23150+02
PROPANOL	2.98150+02	3.13150+02	3.23150+02	0.0	3.13150+02
ISOBUTAN	3.62820+02	3.13150+02	3.23150+02	3.13150+02	0.0
METHANOL	2.98140+02	2.93150+02	3.23150+02	3.33170+02	3.13150+02

METHANOL
 WATER 2.98140+02
 ETHANOL 2.93150+02
 ISOAMYL 3.23150+02

PROPANOL 3.33170+02
 ISOBUTAN 3.13150+02
 METHANOL 0.0

TABLE FOR UNIQ SET = 1 ELEMENT = 6

	WATER	ETHANOL	ISOAMYL	PROPANOL	ISOBUTAN
WATER	1.00000+03	3.73150+02	4.04300+02	3.73150+02	3.79750+02
ETHANOL	3.73150+02	1.00000+03	4.04150+02	3.70310+02	3.79050+02
ISOAMYL	4.04300+02	4.04150+02	1.00000+03	4.04150+02	3.53150+02
PROPANOL	3.73150+02	3.70310+02	4.04150+02	1.00000+03	3.79950+02
ISOBUTAN	3.79750+02	3.79050+02	3.53150+02	3.79950+02	1.00000+03
METHANOL	3.73150+02	3.51550+02	3.43150+02	3.70270+02	3.43150+02
METHANOL					
WATER	3.73150+02				
ETHANOL	3.51550+02				
ISOAMYL	3.43150+02				
PROPANOL	3.70270+02				
ISOBUTAN	3.43150+02				
METHANOL	1.00000+03				

TABLE FOR UNIQ SET = 1 ELEMENT = 7

	WATER	ETHANOL	ISOAMYL	PROPANOL	ISOBUTAN
WATER	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ETHANOL	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ISOAMYL	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
PROPANOL	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ISOBUTAN	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
METHANOL	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
METHANOL					
WATER	0.0				
ETHANOL	0.0				
ISOAMYL	0.0				
PROPANOL	0.0				
ISOBUTAN	0.0				
METHANOL	0.0				

-----TABLE FOR UNIFAC PARAMETERS-----

UFGRP	1 1	1.30000+03	1.01500+03	1.00500+03	1.01000+03	1.00500+03
	2	1.00000 00	1.00000 00	1.00000 00	2.00000 00	1.00000 00
	3	MISSING	1.01000+03	1.01000+03	1.01500+03	1.01000+03
	4	MISSING	1.00000 00	2.00000 00	1.00000 00	1.00000 00
	5	MISSING	1.20000+03	1.01500+03	1.20000+03	1.01500+03
	6	MISSING	1.00000 00	2.00000 00	1.00000 00	2.00000 00
	7	MISSING	MISSING	1.20000+03	-1.00000 00	1.20000+03
	8	MISSING	MISSING	1.00000 00	MISSING	1.00000 00
	9	MISSING	MISSING	MISSING	3.00000+03	MISSING
	10	MISSING	MISSING	MISSING	1.00000 00	MISSING
	11	MISSING	MISSING	MISSING	MISSING	MISSING
	12	MISSING	MISSING	MISSING	MISSING	MISSING
	13	MISSING	MISSING	MISSING	MISSING	MISSING
	14	MISSING	MISSING	MISSING	MISSING	MISSING
	15	MISSING	MISSING	MISSING	MISSING	MISSING
	16	MISSING	MISSING	MISSING	MISSING	MISSING
	17	MISSING	MISSING	MISSING	MISSING	MISSING
	18	MISSING	MISSING	MISSING	MISSING	MISSING
	19	MISSING	MISSING	MISSING	MISSING	MISSING
	20	MISSING	MISSING	MISSING	MISSING	MISSING
	21	MISSING	MISSING	MISSING	MISSING	MISSING
	22	MISSING	MISSING	MISSING	MISSING	MISSING
	23	MISSING	MISSING	MISSING	MISSING	MISSING
	24	MISSING	MISSING	MISSING	MISSING	MISSING

UNIFAC GROUPS - UNARY PARAMETER TABLE

PARAMETER	COMPONENTS				
NAME/SET/EL	1300	1015	1010	1200	1005

GMUFR	1	9.20000-01	9.01100-01	6.74400-01	1.00000 00	4.46900-01
GMUFQ	1	1.40000 00	8.48000-01	5.40000-01	1.20000 00	2.28000-01

PARAMETER	COMPONENTS		
NAME/SET/EL	3000	1250	
GMUFR	1	3.24990 00	1.43110 00
GMUFQ	1	3.12800 00	1.43200 00

UNIFAC GROUPS - BINARY PARAMETER TABLES

TABLE FOR GMUFB SET = 1 ELEMENT = 1

	1300	1015	1010	1200	1005
1300	0.0	3.00000+02	3.00000+02	-2.29100+02	3.00000+02
1015	1.31800+03	0.0	0.0	9.86500+02	0.0
1010	1.31800+03	0.0	0.0	9.86500+02	0.0
1200	3.53500+02	1.56400+02	1.56400+02	0.0	1.56400+02
1005	1.31800+03	0.0	0.0	9.86500+02	0.0
3000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1250	-1.81000+02	1.65100+01	1.65100+01	2.49100+02	1.65100+01
	3000	1250			
1300	0.0	2.89600+02			
1015	0.0	6.97200+02			
1010	0.0	6.97200+02			
1200	0.0	-1.37100+02			
1005	0.0	6.97200+02			
3000	0.0	0.0			
1250	0.0	0.0			