



SEPARAÇÃO ETANOL-ÁGUA POR DESTILAÇÃO EXTRATIVA UTILIZANDO
SAIS INORGÂNICOS. MODELO DE NÃO-EQUILÍBRIO E EFEITO DE ÁLCOOIS
SECUNDÁRIOS NO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

Diego José Trica

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi
Evaristo Chalbaud. Biscaia Jr.

Rio de Janeiro
Abril de 2015

SEPARAÇÃO ETANOL-ÁGUA POR DESTILAÇÃO EXTRATIVA
UTILIZANDO SAIS INORGÂNICOS. MODELO DE NÃO-EQUILÍBRIO E
EFEITO DE ÁLCOOIS SECUNDÁRIOS NO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

Diego José Trica

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Prof. Fernando Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Prof. Príamo Albuquerque Melo Jr., D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2015

Trica, Diego José

Separação etanol-água por destilação extrativa utilizando sais inorgânicos. Modelo de não-equilíbrio e efeito de álcoois secundários no equilíbrio líquido-vapor / Diego José Trica. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XVIII, 77 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Evaristo Chaulbaud Biscaia Jr.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 68-77.

1. Separação etanol-água. 2. Destilação extrativa. 3. Modelos de não-equilíbrio. I. Secchi, Argimiro Resende *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“Qual o meio prático mais eficaz que o homem tem de se melhorar nesta vida e de resistir à atração do mal?”

Um sábio da antiguidade vo-lo disse: Conhece-te a ti mesmo.

Conhecemos toda a sabedoria desta máxima, porém a dificuldade está precisamente em cada um conhecer-se a si mesmo. Qual o meio de consegui-lo?

Fazei o que eu fazia, quando vivi na Terra: ao fim do dia, interrogava a minha consciência, passava revista ao que fizera e perguntava a mim mesmo se não faltara a algum dever, se ninguém tivera motivo para de mim se queixar. Foi assim que cheguei a me conhecer e a ver o que em mim precisava de reforma. Aquele que, todas as noites, evocasse todas as ações que praticara durante o dia e inquirisse de si mesmo o bem ou o mal que houvera feito, rogando a Deus e ao seu anjo de guarda que o esclarecessem, grande força adquiriria para se aperfeiçoar, porque, crede-me, Deus o assistiria. Dirigi, pois, a vós mesmos perguntas, interrogai-vos sobre o que tendes feito e com que objetivo procedestes em tal ou tal circunstância, sobre se fizeste alguma coisa que, feita por outrem, censuraríeis, sobre se obrastes alguma ação que não ousaríeis confessar.

Perguntai ainda mais: ‘Se aprouvesse a Deus chamar-me neste momento, teria que temer o olhar de alguém, ao entrar de novo no mundo dos espíritos, onde nada pode ser ocultado?’

Examinai o que pudestes ter obrado contra Deus, depois contra o vosso próximo e, finalmente, contra vós mesmos. As respostas vos darão, ou o descanso para a vossa consciência, ou a indicação de um mal que precise ser curado.

O conhecimento de si mesmo é, portanto, a chave do progresso individual. Mas, direis, como há de alguém julgar-se a si mesmo? Não está aí a ilusão do amor-próprio para atenuar as faltas e torná-las desculpáveis? O avaro se considera apenas econômico e previdente; o orgulhoso julga que em si só há dignidade. Isto é muito real, mas tendes um meio de verificação que não pode iludir-vos. Quando estiverdes indecisos sobre o valor de uma de vossas ações, inquiri como a qualificaríeis, se praticada por outra pessoa. Se a censurais noutrem, não na podereis ter por legítima quando fordes o seu autor, pois que Deus não usa de duas medidas na aplicação de sua justiça. Procurai também saber o que dela pensam os vossos semelhantes e não desprezeis a opinião dos vossos inimigos, porquanto esses nenhum interesse têm em mascarar a verdade e Deus muitas vezes os coloca ao vosso lado como um espelho, a fim de que sejais advertidos com mais franqueza do que faria um amigo. Perscrute, conseguintemente, a sua consciência aquele que se sinta possuído do desejo sério de melhorar-se, a fim de extirpar de si os maus pendores, como do seu jardim arranca as ervas daninhas; dê balanço no seu dia moral para, a exemplo do comerciante, avaliar suas perdas e seus lucros e eu vos asseguro que a conta destes será mais avultada que a daquelas. Se puder dizer que foi bom o seu dia, poderá dormir em paz e aguardar sem receio o despertar na outra vida.

Formulai, pois, de vós para convosco, questões nítidas e precisas e não temais multiplicá-las. Justo é que se gastem alguns minutos para conquistar uma felicidade eterna. Não trabalhais todos os dias com o fito de juntar haveres que vos garantam repouso na velhice? Não constitui esse repouso o objeto de todos os vossos desejos, o fim que vos faz suportar fadigas e privações temporárias? Pois bem! Que é esse descanso de alguns dias, turbado sempre pelas enfermidades do corpo, em comparação com o que se espera o homem de bem? Não valerá este outro a pena de alguns esforços? Sei haver muitos que dizem ser positivo o presente e incerto o futuro. Ora, esta exatamente a idéia que estamos encarregados de eliminar do vosso íntimo, visto desejarmos fazer que compreendais esse futuro, de modo a não restar nenhuma dúvida em vossa alma. Por isso foi que primeiro chamamos a vossa atenção por meio de fenômenos capazes de ferir-vos os sentidos e que agora vos damos instruções, que cada um de vós se acha encarregado de espalhar. Com este objetivo é que ditamos O Livro dos Espíritos.”

Santo Agostinho, psicografado por Allan Kardec.
O Livro dos Espíritos, 1857, pergunta 919.

“Se você não transa, não destranse os transantes.”
Autor desconhecido.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente à Deus por ter fornecido a oportunidade de vir a este mundo e avançar ainda mais no meu desenvolvimento moral e intelectual. Sem dúvidas, este trabalho foi desenvolvido graças aos esforços que realizei até hoje em minha vida buscando minha evolução como ser humano.

Agradeço em igual teor meus pais, Marilene e José Carlos, e meus orientadores Profs. Argimiro Resende Secchi e Evaristo Chalbaud Biscaia Jr. Apesar de parecer que meus pais tiveram papel em minha evolução moral e meus orientadores em minha evolução intelectual, seus papéis se misturam e conselhos dados por ambos ora era aplicado do ponto de vista moral outrora do ponto de vista intelectual. Agradecimento especial também é dado aos meus irmãos Thiago, Frederico e Bob (*in memoriam*) e minha cunhada Rita de Cássia (com toda sua audácia) pelas horas em que fui ranzinza e não pude comparecer a certos jantares que desafiam minha opinião financeira.

Especial agradecimento aos professores que me auxiliaram na formação de engenheiro químico e engenheiro de alimentos: Prof. Maurício Bezerra e Souza Jr., Prof. Frederico Wanderley Tavares e Prof^a. Karen Signori Pereira, com os quais ainda mantenho certa relação e carinho. Agradeço também aos amigos de trabalho que terei eternamente no LADES: Evandro, Lizandro, Eliza, Bendia, Franklin, Leonardo, Paiva, Simone, Danilo, Thiago D'ávila e aos novos: Gustavo Kwak, Thamires e Kese. Também agradeço aos pilantras do LADES e NBPD por minutos de descontração várias vezes ao dia.

Duas ilustres pessoas que sem dúvidas proporcionaram momentos de alegria e risadas: Tiago Cordellini da Silva e Felipe Santana Claudino (baiano). Eles também merecem meu agradecimento por vários momentos na aula experimental no manguê sempre buscando completar um engradado, no Ziza bar experimentando todas as batidas possíveis: coco, gengibre e maracujá concomitante aos infinitos copos de cerveja. Mais uma vez indubitavelmente esse é e será o *modus operandi* que seguiremos.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

SEPARAÇÃO ETANOL-ÁGUA POR DESTILAÇÃO EXTRATIVA UTILIZANDO SAIS INORGÂNICOS. MODELO DE NÃO-EQUILÍBRIO E EFEITO DE ÁLCOOIS SECUNDÁRIOS NO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

Diego José Trica

Abril/2015

Orientadores: Argimiro Resende Secchi
Evaristo Chalbaud Biscaia Jr.

Programa: Engenharia Química

Este trabalho avaliou através de simulação computacional a influência do uso de sais inorgânicos na destilação extrativa para produção de etanol anidro. Foi avaliado o efeito dos eletrólitos no equilíbrio líquido-vapor quando presentes na mistura solvente álcoois secundários, sendo representados neste trabalho por 1-propanol e 2-propanol. Também foi avaliado o efeito dos eletrólitos na eficiência dos pratos, através da influência dos mesmos nas principais propriedades de transporte que afetam a eficiência de prato: tensão superficial e viscosidade da fase líquida. Foram utilizados modelos de equilíbrio para avaliação dos álcoois secundários e de não-equilíbrio para avaliação da eficiência dos pratos. Os resultados obtidos mostram que concentrações de eletrólito inferiores a 0,6 mol/kg são suficientes para produção de etanol anidro. Para essa faixa de concentração, há mudança expressiva no perfil de composição do etanol e dos álcoois secundários ao longo da coluna de destilação e pouco efeito nas propriedades de transporte, de forma que, comparando as eficiências de cada prato na ausência ou presença do eletrólito, foram verificados valores semelhantes para ambos os casos.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

SALINE ETHANOL-WATER EXTRACTIVE DISTILLATION. NON-EQUILIBRIUM MODEL AND SECONDARY ALCOHOLS EFFECTS ON VAPOR-LIQUID EQUILIBRIA

Diego José Trica

April/2015

Advisors: Argimiro Resende Secchi
Evaristo Chalbaud Biscaia Jr.

Department: Chemical Engineering

This work evaluated through computational simulation the influence of inorganic salts on extractive distillation for production of anhydrous ethanol. The effect of electrolytes has been evaluate on the vapor-liquid equilibria of mixed-solvent solutions with secondary alcohols, being in this work represented by 1-propanol and 2-propanol. The electrolyte effects on plate efficiencies also has been evaluate through the influence of them on the principal transport properties which affects plate efficiency: surface tension and liquid phase viscosity. Equilibrium models had been use for the evaluation of secondary alcohols and non-equilibrium models for evaluation of plate efficiencies. The results obtained show that electrolyte concentrations below 0.6 mol/kg are sufficient to turn possible production of anhydrous ethanol. For this concentration range, there is a significant change in the ethanol and secondary alcohols composition profiles along the distillation column and little effect on transport properties. This can be concluded comparing the efficiencies of each plate in absence or presence of electrolyte, for which ones were verified similar values for both cases.

Sumário

Agradecimentos	vi
Sumário.....	ix
Lista de figuras	xi
Lista de tabelas	xiii
Lista de símbolos	xiv
1 Introdução	1
1.1 Objetivos e motivação para o estudo	3
1.2 Organização do texto	4
2 Revisão Bibliográfica.....	6
2.1 Destilação extrativa com sais inorgânicos	7
2.2 Termodinâmica de sistemas água-álcoois-eletrólitos	11
2.2.1 Modelos de composição local estendidos para eletrólitos	12
2.2.2 Comparação entre os modelos eNRTL, eUNIQUAC e UNIFAC	20
3 Modelagem Matemática.....	31
3.1 Modelagem de pratos de colunas de destilação	31
3.1.1 Modelos de equilíbrio	32
3.1.2 Modelos de não equilíbrio	34
3.2 Cálculo de propriedades, coeficientes e parâmetros	39
3.2.1 Constante de equilíbrio líquido-vapor	39
3.2.2 Entalpias parciais molares	40
3.2.3 Coeficientes de transferência de massa	44
3.2.4 Tensão superficial da fase líquida.....	46
3.2.5 Viscosidade da fase líquida.....	47
4 Simulações: Resultados e Discussão.....	52
4.1 Casos simulados.....	52
4.2 Efeito dos álcoois secundários	55

4.3	Efeito das propriedades de transporte	61
5	Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	66
	Referências Bibliográficas.....	68
Apêndice A		
A.1	Contribuição de longo alcance	
A.2	Contribuição de curto alcance	
Apêndice B		
B.1	Viscosidade da mistura líquida livre de eletrólitos	
B.2	Contribuição eletrostática dos íons	
B.3	Contribuição individual dos íons	
B.4	Contribuição das interações molécula-molécula	
Apêndice C		
C.1	Propriedades termodinâmicas e de transporte	
C.2	Parâmetros associados à hidráulica	
C.3	Coefficientes de transferência de massa binários	

Lista de figuras

- Figura 2.1.** Diagrama T-x' do modelo NRTL estendido para eletrólitos (eNRTL) do sistema água(1)-2-propanol(2)-acetato de potássio(3) a 101,3 kPa para as frações molares do eletrólito de 0,013, 0,02 e 0,04. Modelo NRTL e equação PDH ambas com convenção simétrica. 27
- Figura 2.2.** Diagrama T-x' do modelo NRTL estendido para eletrólitos (eNRTL) do sistema água(1)-2-propanol(2)-acetato de potássio(3) a 101,3 kPa para a fração molar do eletrólito de 0,0967. Modelo NRTL e equação PDH ambas com convenção simétrica. 27
- Figura 3.1.** Regressão da viscosidade da mistura etanol-água em função da composição molar do etanol utilizando a regra de mistura proposta por WANG *et al.* (2004), para as temperaturas de 10, 20, 25 e 30 °C. Dados experimentais de KAY & BORADWATER (1976) e DIZECHI & MARSCHALL (1982). 49
- Figura 3.2.** Regressão da viscosidade da mistura etanol-água em função da composição molar do etanol utilizando a regra de mistura proposta por WANG *et al.* (2004), para as temperaturas de 40 e 50 °C. Dados experimentais de KAY & BORADWATER (1976) e DIZECHI & MARSCHALL (1982). 49
- Figura 3.3.** Regressão da viscosidade da mistura água-etanol-CaCl₂ em função da composição molar do etanol utilizando o modelo de WANG *et al.* (2004), para as temperaturas de 20, 25 e 30 °C e molalidade de 0,05 mol/kg para o CaCl₂. Dados experimentais de NOWICKA *et al.* (1988). 50
- Figura 4.1.** Perfil de temperatura para o modelo de equilíbrio no sistema binário água-etanol com o sem eletrólito. Simulação dos casos #1 e #2. 56
- Figura 4.2.** Perfil de composição do etanol nas fases vapor e líquida para o modelo de equilíbrio no sistema binário água-etanol com e sem eletrólito. Simulação dos casos #1 e #2. 56
- Figura 4.3.** Perfil de temperatura para o modelo de equilíbrio no sistema multicomponente água-etanol-(1-propanol)-(2-propanol) com e sem eletrólito. Simulação dos casos #3 e #4. 57
- Figura 4.4.** Perfil de composição do etanol nas fases vapor e líquida para o modelo de equilíbrio no sistema multicomponente água-etanol-(1-propanol)-(2-propanol) com o sem eletrólito. Simulação dos casos #3 e #4. 58
- Figura 4.5.** Comparação entre os perfis de temperatura para o modelo de equilíbrio dos sistemas binário água-etanol e multicomponente água-etanol-(1-propanol)-(2-propanol) com eletrólito. Simulação dos casos #2 e #4. 58
- Figura 4.6.** Comparação entre os perfis de composição de etanol para o modelo de equilíbrio dos sistemas binário água-etanol e multicomponente água-etanol-(1-propanol)-(2-propanol) com eletrólito. Simulação dos casos #2 e #4. 59

Figura 4.7. Perfil de composição do 1-propanol + 2-propanol nas fases vapor e líquida para o modelo de equilíbrio no sistema multicomponente água-etanol-(1-propanol)-(2-propanol) com e sem eletrólito, para alimentação no prato #21. Simulação dos casos #3 e #4.	60
Figura 4.8. Perfil de composição do 1-propanol + 2-propanol nas fases vapor e líquida para o modelo de equilíbrio no sistema multicomponente água-etanol-(1-propanol)-(2-propanol) com e sem eletrólito, para alimentação no prato #16. Simulação dos casos #3 e #4.	61
Figura 4.9. Perfil de temperatura nas fases vapor e líquida para o modelo de nãoequilíbrio no sistema binário água-etanol com e sem eletrólito. Simulação dos casos #5 e #6.	62
Figura 4.10. Perfil de eficiência do prato, em relação à fase vapor, para o modelo de não equilíbrio no sistema binário água-etanol com e sem eletrólito. Simulação dos casos #5 e #6.	63
Figura 4.11. Perfil de composição do etanol nas fases vapor e líquida na ausência e presença de eletrólito no sistema binário água-etanol para o modelo de não equilíbrio. Simulação dos casos #5 e #6.	64
Figura 4.12. Perfil de molalidade do CaCl_2 no sistema binário água-etanol para os modelos de equilíbrio e não equilíbrio. Simulação dos casos #2 e #6.	65

Lista de tabelas

Tabela 2.1. Listas de componentes utilizadas nos modelos termodinâmicos de composição local estendido para eletrólitos na estimação dos seus respectivos parâmetros de interação binária.....	22
Tabela 2.2. Referências bibliográficas contendo os dados experimentais dos sistemas ternários utilizados neste trabalho para estimação dos parâmetros de interação binária dos modelos de composição local para eletrólitos.....	22
Tabela 2.3. Desvios padrão médios para os dados experimentais de sistemas ternários água(1)-álcool(2)-CH ₃ COOK(3) após estimação dos parâmetros de interação binária dos modelos de composição local NRTL, UNIQUAC e UNIFAC estendidos para eletrólitos	26
Tabela 2.4. Desvios padrão médios para os dados experimentais de sistemas ternários água(1)-álcool(2)-CaCl ₂ (3) após estimação dos parâmetros de interação binária dos modelos de composição local NRTL, UNIQUAC e UNIFAC estendidos para eletrólitos	26
Tabela 2.5. Valores dos parâmetros de interação binária $\tau_{ij}^{(0)}$ e $\tau_{ij}^{(1)}$ e de não aleatoriedade utilizados neste trabalho obtidos para o modelo NRTL estendido para eletrólitos. Parâmetros estimados em negrito obtidos após regressão dos dados experimentais pela minimização da função objetivo (2.14) ^(f)	28
Tabela 2.6. Valores dos parâmetros de interação binária $a_{ij}^{(0)}$ e $a_{ij}^{(1)}$ utilizados neste trabalho obtidos para o modelo UNIQUAC estendido para eletrólitos. Parâmetros estimados em negrito obtidos após regressão dos dados experimentais pela minimização da função objetivo (2.14) ^(e)	29
Tabela 2.7. Valores dos parâmetros de interação binária $a_{ij}^{(0)}$ e $a_{ij}^{(1)}$ utilizados neste trabalho obtidos para o modelo UNIFAC estendido para eletrólitos. Parâmetros estimados em negrito obtidos após regressão dos dados experimentais pela minimização da função objetivo (2.14) ^(e)	30
Tabela 3.1. Valores estimados para os parâmetros de condutividade limite, modelo de WANG & ANDERKO (2003), e coeficientes B de JONES-DOLE dos íons para o modelo de WANG <i>et al.</i> (2004) após regressão dos dados experimentais do sistema ternário água-etanol-CaCl ₂ publicados por NOWICKA <i>et al.</i> (1988)	51
Tabela 4.1. Resumo descritivo das simulações realizadas neste trabalho.	52
Tabela 4.2. Parâmetros e variáveis de entrada para as torres de destilação das simulações de destilação extrativa para produção de etanol anidro realizadas neste trabalho ^(a)	53
Tabela 4.3. Vazões, composições e recuperações de topo e fundo obtidas para as simulações deste trabalho	54

Lista de símbolos

ARD	Desvio relativo médio (<i>average relative deviation</i>)	[%]
AAD	Desvio absoluto médio (<i>average absolute deviation</i>)	
A	Área superficial molar	[m ² /mol]
A_{φ}	Parâmetro da equação PITZER-DEBYE-HÜCKEL (PDH)	[kg ^{0.5} kmol ^{-0.5}]
A	Parâmetro da equação (2.10)	
a	Parâmetro de interação binária das equações UNIQUAC e UNIFAC	
$a^{(I)}$	Área interfacial de transferência de massa e energia	[m ²]
$a^{(V)}$	Área interfacial por volume de fase vapor	[m ² /m ³]
$a^{(L)}$	Área interfacial por volume de fase líquida	[m ² /m ³]
B	Coefficiente de JONES-DOLE	
b	Parâmetro da equação (2.10)	
C	Número de carga, conforme modelo eNRTL	
C_D	Coefficiente de descarga do vertedor	[]
c	Concentração molar	[kmol/m ³]
c_p	Capacidade calorífica à pressão constante	[MJ/kmol K]
D_{ij}	Difusividade do i -ésimo componente em relação ao j -ésimo componente	[m ² /s]
D_{ij}^*	Difusividade do i -ésimo componente em relação ao j -ésimo componente na condição de diluição infinita	[m ² /s]
D_T	Diâmetro do prato	[m]
d_i	Parâmetro da contribuição eletrostáticas dos íons na viscosidade da fase líquida, definido em (B.3.c)	[]
$E^{(MV)}$	Eficiência de Murphree em relação à fase vapor	[]
F	Vazão de alimentação ou carga	[kmol/s]
F_{OBJ}	Função objetivo	[]
f	Fugacidade	[bar]
\hat{f}	Fugacidade em mistura	[bar]
G	Energia de interação binária, conforme modelo eNRTL	
g	Energia de Gibbs molar	[MJ/kmol]
g	Aceleração gravitacional. $g = 9,81 \text{ m/s}^2$	[m/s ²]
g_{ij}	Parâmetro da regra de mistura do modelo de WANG <i>et al.</i> (2004) para o volume molar efetivo entre o i -ésimo e j -ésimo componentes	[]
h	Entalpia molar	[MJ/kmol]
h_{CL}	Altura de líquido claro	[m]
h_i	Entalpia parcial molar do i -ésimo componente	[MJ/kmol]
h_w	Altura do vertedor	[m]

I_x	Força iônica da solução em base molar	[]
I_x^0	Força iônica da solução em base molar no estado de referência de eletrólitos puros completamente dissociados	[]
I_m	Força iônica da solução em base molal	[mol/kg]
I_c	Força iônica da solução em base de concentração molar	[kmol/m ³]
k	Coefficiente de transferência de massa	[m/s]
k_B	Constante de Boltzmann. $k_B = 1,38065 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$	[m ² kg s ⁻² K ⁻¹]
k_{ij}	Parâmetro da regra de mistura do modelo de WANG <i>et al.</i> (2004) para a média aritmética da viscosidade para a fase líquida dos <i>i</i> -ésimo e <i>j</i> -ésimo componentes puros	[]
L	Vazão molar da fase líquida	[kmol/s]
MSD	Desvio padrão médio (<i>mean standard deviation</i>)	
M_w	Massa molar	[kg/kmol]
m	Molalidade	[mol/kg]
N_{AV}	Número de Avogrado. $N_{AV} = 6,02214129 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	[mol ⁻¹]
N_+	Número de cátions	[]
N_-	Número de ânions	[]
NC	Número de componentes	[]
$NExp$	Número de experimentos	[]
NI	Número de íons (cátions + ânions)	[]
NM	Número de componentes moleculares	[]
NP	Número de pontos experimentais	[]
NT	Número de pratos	[]
n	Quantidade de matéria	[kmol]
\dot{n}	Taxa de transferência de massa	[kmol/s]
P	Pressão	[bar]
P_C	Pressão de topo (condensador)	[bar]
P_c	Pressão crítica	[bar]
P_R	Pressão de fundo (refervedor)	[bar]
P^{sat}	Pressão de vapor ou de saturação	[bar]
Q	Parâmetro de volume molecular da equação UNIQUAC	
\dot{Q}	Taxa de calor adicionado no prato	[MW]
q_e	Carga elétrica elementar. $q_e = 1.60217656535 \times 10^{-19} \text{ C}$	[C]
R	Constante dos gases ideais. $R = 8,31447 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	[kJ kmol ⁻¹ K ⁻¹]
R	Parâmetro de área superficial da equação UNIQUAC	
REC	Recuperação	[%]
RR	Razão de refluxo	[]
T	Temperatura	[K]

T_b	Temperatura normal de ebulição	[K]
T_c	Temperatura crítica	[K]
T_r	Temperatura reduzida	[]
T_S	Espaçamento entre os pratos	[m]
U	Vazão molar da corrente de retirada da fase líquida	[kmol/s]
$u_s^{(v)}$	Velocidade superficial da fase vapor em relação à área do prato	[m/s]
$u_{sf}^{(v)}$	Velocidade superficial da fase vapor em relação à área do prato para a condição de inundação	[m/s]
V	Vazão molar da fase vapor	[kmol/s]
\dot{V}	Vazão volumétrica	[m ³ /s]
v	Volume molar	[m ³ /kmol]
X	Fração molar efetiva local, conforme modelo eNRTL	
x	Fração molar da fase líquida	[]
x'	Fração molar da fase líquida em base livre de íons	[]
x^o	Composição molar da fase líquida imediatamente na saída do prato	[]
W	Vazão molar da corrente de retirada da fase vapor	[kmol/s]
\dot{W}	Vazão mássica	[kg/s]
W_L	Comprimento do vertedor	[m]
w	Fator acêntrico	[]
Y	Fração volumétrica modificada para o modelo de viscosidade de WANG <i>et al.</i> (2004)	[]
y	Composição molar para a fase vapor	[]
y^{o*}	Composição molar média de uma fase vapor supostamente em equilíbrio com a fase líquida imediatamente na saída do prato	[]
\bar{y}	Composição molar da fase vapor após sair misturada do prato	[]
z	Fração molar da corrente de alimentação (carga)	[]
z	Número de carga	[]

Matrizes e vetores

R	Resistência ao transporte de massa	[s/kmol]
K	Coeficiente de transferência de massa	[kmol/s]
K^(eq)	Constante de equilíbrio líquido-vapor	[]
Γ	Fator de correção termodinâmico	[]
ṅ	Taxa de transferência de massa	[kmol/s]
r	Vetor do modelo de viscosidade de WANG <i>et al.</i> (2004), conforme equação (B.5.a)	[]
s	Vetor do modelo de viscosidade de WANG <i>et al.</i> (2004), conforme equação (B.5.b)	[]
y	Fração molar para a fase vapor	[]

\mathbf{x}	Fração molar para a fase líquida	[]
\mathbf{z}	Fração molar da alimentação ou carga	[]

Símbolos gregos

α	Parâmetro de não-aleatoriedade, conforme modelo eNRTL	
α_e	Fração de líquido na mistura líquido-vapor do prato	[]
β	Fração vaporizada	[]
Δh^{vap}	Entalpia molar de vaporização	[MJ/kmol]
$\Delta\mu^{(\text{LR})}$	Contribuição eletrostática dos íons na viscosidade da mistura líquida, conforme modelo de WANG <i>et al.</i> (2004)	[cP]
$\Delta\mu^{(\text{S})}$	Contribuição individual dos íons na viscosidade da mistura líquida, conforme modelo de WANG <i>et al.</i> (2004)	[cP]
$\Delta\mu^{(\text{S-S})}$	Contribuição de interações molécula-molécula na presença dos íons na viscosidade da mistura líquida, conforme modelo de WANG <i>et al.</i> (2004)	[cP]
ε	Constante dielétrica do meio	[]
$\dot{\varepsilon}$	Taxa de transferência de calor	[MW]
$\hat{\phi}$	Coefficiente de fugacidade em mistura	[]
ϕ	Área dos furos/Área de borbulhamento (área ativa)	[]
ϕ_{dc}	Área do <i>downcomer</i> /Área total do prato (considerado um único <i>downcomer</i> : o de entrada)	[]
γ	Coefficiente de atividade	[]
H	Constante de HENRY	[bar]
Λ	Parâmetro de interação binária da equação de WILSON	[]
λ^*	Condutividade elétrica limite	[$\Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$]
μ	Viscosidade	[cP]
μ_{ij}	Média aritmética da viscosidade para a fase líquida dos <i>i</i> -ésimo e <i>j</i> -ésimo componentes puros	[cP]
π	Número “pi”. $\pi = 3,141592653589793$	[]
ρ	Parâmetro de aproximação da equação PDH (“ <i>closest approach</i> ”)	[]
ρ	Massa específica	[kg/m ³]
σ	Tensão superficial	[N/m]
τ	Parâmetro de interação binária, conforme modelo eNRTL	[]

Subscritos e sobrescritos

*	Convenção assimétrica
∞	Diluição infinita
\emptyset	Propriedade na condição de referência
a, a'	Índice para componente aniônico

(B)	Produto de fundo
c, c'	Índice para componente catiônico
c	Índice para número de experimentos
(D)	Destilado
(DH)	Debye-Hückel
(E)	Propriedade em excesso
e	Índice para eletrólito
(F)	Carga ou alimentação
(gi)	Gás ideal
(I)	Interface
I_x	
I_x^0	Referencial termodinâmico para eletrólito puro em fase líquida completamente dissociado
i, j, k, l	Índice para qualquer componente
(id)	Mistura ideal
j	Índice para pratos
(L)	Fase líquida
(LC)	Curto alcance (local)
(LR)	Longo alcance
m	Índice para componente molecular
n	Índice para número de pontos experimentais
o	Componente puro
(PDH)	Pitzer-Debye-Hückel
S	Mistura solvente
(V)	Fase vapor

1 Introdução

O petróleo e o gás natural, recursos naturais fósseis produzidos pela indústria de óleo e gás (O&G), ainda serão nos próximos 50 anos a principal fonte de energia, combustíveis e insumos básicos químicos para todo o planeta (BNDES, 2008; CGEE, 2010). A energia pode ser obtida através de outras fontes além da matéria, porém isso não é possível para os insumos básicos químicos (ou petroquímicos, quando oriundos do petróleo e gás natural), cuja produção só é possível através do processamento de matérias compostas por carbono e hidrogênio. Por ser um recurso finito, o natural decaimento da produção do petróleo e gás natural configura um cenário de falta de produtos petroquímicos no futuro. Assim, será necessário o desenvolvimento de novas rotas tecnológicas para obtenção desses produtos, assim como a industrialização e consolidação no mercado mundial dessas rotas tecnológicas, isto é, deverão existir indústrias rentáveis, eficientes e de pouco impacto ambiental (BNDES, 2008; CGEE, 2010).

A pesquisa por novas rotas de obtenção dos produtos gerados pela indústria de O&G já vem ocorrendo nos dias atuais. Uma delas é a biorrefinaria, onde diferentes matérias-primas denominadas biomassas são processadas e convertidas em energia elétrica e vários produtos, como o etanol (ou bioetanol) e o biodiesel. A partir deste é possível obter insumos básicos químicos (ou alcoolquímicos, quando oriundos do etanol): eteno, propeno, etilenoglicol, acetaldeído, cloreto de etila, entre outros (BNDES, 2008; CGEE, 2010). Biomassa pode ser definida como um recurso natural que dispõe de energia acumulada mediante processos fotossintéticos (BNDES, 2008). Uma biorrefinaria, assim como uma refinaria de petróleo, possui diversas unidades processadoras integradas de forma material e energética. Um exemplo de biorrefinaria no Brasil são as usinas sucroalcooleiras, onde a biomassa utilizada como matéria-prima é a cana-de-açúcar e os produtos obtidos são o etanol e o açúcar, além de energia elétrica pela queima do bagaço-de-cana (BNDES, 2008; CGEE, 2010). Vale ressaltar que devido à campanha do Pró-álcool incentivada nos anos 70 no Brasil, o país se tornou um dos líderes mundiais na produção de bioetanol (BNDES, 2008).

Biorrefinarias são complexos industriais e devem ser rentáveis, eficientes e de pouco impacto ambiental. Suas unidades processadoras devem portanto ser projetadas para maximizar a produtividade e minimizar o consumo de matéria-prima e energia.

Dentro deste cenário, torna-se imprescindível o uso de simuladores de processo para estudar essas unidades de forma integrada e otimizada. No entanto, os simuladores de processo começaram a ser introduzidos na indústria a partir da década de 60 (SEIDER *et al.*, 2009) e a modelagem computacional de bioprocessos é mais recente ainda, da década de 90 (LIMA *et al.*, 2001; SEADER *et al.*, 2011). Estudos e trabalhos em simulação de bioprocessos vêm sendo cada vez mais o alvo de pesquisadores no âmbito acadêmico e de empresas de energia (TAY & NG, 2012; O'KEEFFE *et al.*, 2012; FURLAN, 2012; DA SILVA, 2012).

Dentre as unidades processadoras de uma biorrefinaria, podemos dar destaque à unidade de destilação, responsável pela separação e purificação do etanol presente no mosto fermentado, corrente composta principalmente por uma mistura de água-etanol produzida no processo de fermentação (LIMA *et al.*, 2001). Essa corrente possui vários componentes além da água e do etanol, como o álcool isoamílico, ácido acético, açúcares não fermentados, entre outros (LIMA *et al.*, 2001). Para separar o etanol desses componentes, faz-se necessário o processamento em mais de uma torre de destilação, com retiradas laterais e outros equipamentos intermediários ao processo (LIMA *et al.*, 2001).

Para a produção de insumos básicos químicos a partir do etanol, faz-se necessária sua obtenção em alta pureza, sendo necessário remover a água presente. Assim, deve-se produzir etanol anidro, cuja obtenção não é possível via processo de destilação convencional devido à formação de mistura azeotrópica etanol-água na proporção de 96-4 % em massa (LIMA *et al.*, 2001). A produção do etanol anidro é possível através da destilação extrativa, processo que consiste na adição de um terceiro componente na mistura etanol-água para desfazer a mistura azeotrópica (LIMA *et al.*, 2001).

O processo de destilação é uma tecnologia bem consolidada do ponto de vista técnico e econômico e amplamente aplicada nas usinas sucroalcooleiras brasileiras para obtenção do etanol (LIMA *et al.*, 2001; BNDES, 2008; CGEE, 2010). O Brasil, por ter sua economia voltada à exportação de produtos agrícolas e pecuários, motivou a construção de usinas sucroalcooleiras para a produção de açúcar, sendo o etanol um produto secundário e comercializado majoritariamente como etanol hidratado (BNDES, 2008). A produção de etanol anidro só é incentivada devido exigência legal pela ANP de que a gasolina comercializada deve conter 25 % em volume de etanol. Assim, poucas melhorias foram feitas no processo de destilação extrativa nas usinas sucroalcooleiras brasileiras, de forma que basicamente são utilizados solventes orgânicos da destilação

extrativa (BNDES, 2008; CGEE, 2010). Com o avanço nos estudos sobre biorrefinarias, vários pesquisadores vêm trabalhando para avaliação do desempenho da destilação extrativa e substituição dos solventes orgânicos por sais (PINTO *et al.*, 2000; LIGERO & RAVAGNANI, 2003; LLANO-RESTREPO & AGUILAR-ARIAS, 2003; HASHEMI *et al.*, 2011; HUSSAIM *et al.*, 2012; ZENG & LI, 2015).

Já foi verificado experimentalmente que os sais quando presentes em misturas água-álcool facilitam a vaporização dos álcoois, fenômeno denominado *salting out* (JAQUES & FURTER, 1974; JAQUES 1977; GALAN *et al.*, 1980; NATARAJAN & SRINIVASAN, 1980; HÁLA, 1983; MEYER *et al.*, 1991; RAJENDRAN *et al.*, 1991; VERCHER *et al.*, 1991; ZEMP & FRANCESCONI, 1992; POLKA & GMEHLING, 1994; ILIUTA & THYRION, 1996; VERCHER *et al.*, 1996; ZAFARANI-MOATTAR & SALABAT, 1997; YANG & LEE, 1998; VERCHER *et al.*, 1999; WU *et al.*, 1999; YAO *et al.*, 1999; VERCHER *et al.*, 2002; JÖDECKE *et al.*, 2005; VERCHER *et al.*, 2005; VERCHER *et al.*, 2006). Aqui, caracteriza-se como álcool não só o etanol, mas todas as substâncias do grupo funcional orgânico álcool. O *salting out* ocorre devido à solvatação do sal preferencialmente pela água, espécie menos volátil, de forma que a água interage menos com o álcool.

Os estudos recentes sobre a substituição dos solventes orgânicos por sais têm indicado que o etanol anidro pode ser obtido com a adição de pequenas quantidades de sal na corrente de carga ou de refluxo de topo da torre destiladora (PINTO *et al.*, 2000; LIGERO & RAVAGNANI, 2003; LLANO-RESTREPO & AGUILAR-ARIAS, 2003; HASHEMI *et al.*, 2011; HUSSAIM *et al.*, 2012; ZENG & LI, 2015). Segundo esses estudos, a utilização de sais para desfazer a mistura azeotrópica etanol-água demanda menor carga térmica do que a utilização de solventes na destilação extrativa e possui menor impacto ambiental.

1.1 Objetivos e motivação para o estudo

Os estudos feitos até então sobre destilação extrativa utilizando sais para obtenção de etanol anidro avaliaram somente modelos de equilíbrio e a separação de misturas água-etanol-sal (ZENG & LI, 2015; HUSSAIM *et al.*, 2012; HASHEMI *et al.*, 2011; LLANO-RESTREPO & AGUILAR-ARIAS, 2003; LIGERO & RAVAGNANI, 2003; PINTO *et al.*, 2000). Porém, os efeitos dos sais na eficiência dos pratos no processo de destilação extrativa ainda não foram avaliados.

A eficiência de um prato de destilação depende da magnitude do transporte de massa entre a fase líquida e vapor em contato (TAYLOR & KRISHNA, 1993; KOOIJMAN, 1995) e tal magnitude dependerá das propriedades de transporte de ambas as fases (TAYLOR & KRISHNA, 1993; BIRD *et al.*, 2004), principalmente da viscosidade e da tensão superficial da fase líquida (LOCKETT, 1986; KOOIJMAN, 1995).

Além do efeito das propriedades de transporte, a existências de álcoois secundários na separação etanol-água para produção de etanol anidro também não foi avaliada nos estudos feitos até agora. São necessárias retiradas laterais na torre de destilação para remoção do álcool isoamílico, produto secundário da fermentação, e operação adequada do processo (LIMA *et al.*, 2001). O fenômeno de *salting out* ocorre tanto para o etanol quanto para outros álcoois (JAQUES & FURTER, 1974; JAQUES 1977; GALAN *et al.*, 1980; NATARAJAN & SRINIVASAN, 1980; HÁLA, 1983; MEYER *et al.*, 1991; RAJENDRAN *et al.*, 1991; VERCHER *et al.*, 1991; ZEMP & FRANCESCONI, 1992; POLKA & GMEHLING, 1994; ILIUTA & THYRION, 1996; VERCHER *et al.*, 1996; ZAFARANI-MOATTAR & SALABAT, 1997; YANG & LEE, 1998; VERCHER *et al.*, 1999; WU *et al.*, 1999; YAO *et al.*, 1999; VERCHER *et al.*, 2002; JÖDECKE *et al.*, 2005; VERCHER *et al.*, 2005; VERCHER *et al.*, 2006).

Portanto, dadas as motivações apresentadas, este trabalho teve como objetivo avaliar:

- O efeito dos sais no processo de destilação extrativa para produção de etanol anidro quando presentes álcoois secundários na mistura;
- O efeito dos sais na viscosidade e tensão superficial da fase líquida, buscando avaliar o efeito na eficiência dos pratos no processo de destilação extrativa.

Atendendo esses objetivos, buscou-se neste trabalho avaliar se o projeto de colunas de destilação extrativa para obtenção de etanol anidro utilizando sais deve ser diferente quando utilizando modelos de equilíbrio e não-equilíbrio e também se é necessário considerar no projeto a presença de álcoois secundários na mistura, mesmo que em pequenas quantidades.

1.2 Organização do texto

Este trabalho está dividido em cinco capítulos:

- **Capítulo 1. Introdução.** É apresentada a necessidade de uma nova rota para obtenção de insumo básicos químicos e as biorrefinarias apresentam-se como uma rota rentável e eficiente. Dá-se destaque às unidades de destilação extrativa das usinas sucroalcooleiras brasileiras e a possibilidade de substituir os solventes orgânicos por sais para obtenção de etanol anidro. São apresentadas as motivações e objetivos do trabalho;
- **Capítulo 2. Revisão bibliográfica.** O estado da arte sobre destilação extrativa para produção de etanol anidro é apresentado, discutindo-se artigos científicos já publicados sobre o assunto. Também são discutidos estudos sobre modelos de equilíbrio líquido-vapor (ELV) de misturas água-álcoois-sais (eletrólitos);
- **Capítulo 3. Modelagem e equacionamento.** É apresentado o equacionamento desenvolvido para representar um processo de destilação extrativa utilizando sais através de simulação computacional. O equacionamento se baseia nos modelos de equilíbrio e não-equilíbrio em caráter estacionário. São apresentados no **Apêndice A** e no **Apêndice C**, respectivamente, o modelo termodinâmico NRTL estendido para eletrólitos (eNRTL) (SONG & CHEN, 2009) e as correlações empíricas para cálculo de propriedades termodinâmicas e de transporte presentes nas equações dos modelos de equilíbrio e não-equilíbrio.
- **Capítulo 4. Simulações: resultados e discussão.** São apresentadas as simulações realizadas, explicitando a carga da torre de destilação extrativa, razão de refluxo, carga térmica do refeedor, quantidade de sal adicionada, etc. Os resultados finais, como correntes de topo e fundo e perfis de eficiência de prato, temperatura e composição de etanol e álcoois secundários, são apresentados. São realizadas discussões sobre as simulações realizadas, fazendo comparações entre os resultados obtidos. Todo o desenvolvimento da simulação foi realizado em ambiente MATLAB[®].
- **Capítulo 5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.** Os principais itens relevantes verificados no estudo são listados e sugestões para trabalhos futuros são apresentadas.

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentado o estado da arte sobre destilação extrativa para produção de etanol anidro, a qual pode ser realizada utilizando solventes orgânicos ou eletrólitos. Enfoque foi dado somente na utilização dos sais inorgânicos como promotor do *salting out*, que é o escopo deste trabalho. Foi possível dividir as publicações existentes na literatura sobre o assunto em dois grupos: destilação extrativa para produção de etanol anidro e termodinâmica de sistemas água-álcoois-eletrólitos.

Há trabalhos tanto de simulação quanto experimentais sobre destilação extrativa usando sais inorgânicos. Sempre que possível, os modelos termodinâmicos utilizados nos trabalhos de simulação foram validados com dados experimentais de ELV. Entretanto, não foram comparados os resultados simulados com algum experimento em colunas de destilação, mesmo em escala laboratorial. Os trabalhos experimentais utilizaram colunas recheadas em escala laboratorial e possuem poucas informações. Não foram encontradas publicações experimentais referentes a uma coluna de destilação contínua com alimentação, destilado e produto de fundo.

Para a produção de etanol anidro via destilação extrativa usando sais inorgânicos, como são usualmente empregados eletrólitos fortes a baixas concentrações e supondo dissociação completa deles, não são necessários o uso de modelos de equilíbrio sólido-líquido (ESL) ou de especiação. Os modelos de composição local para a energia de Gibbs em excesso estendidos para eletrólitos são capazes de representar satisfatoriamente o ELV para o estudo de caso em questão, o que simplifica bastante a termodinâmica aplicada. Assim, foram verificadas as publicações presentes sobre esses modelos na literatura. Não há um consenso sobre qual modelo é o que melhor representa o comportamento ELV de misturas água-álcoois-eletrólitos e assim foi realizada tal avaliação neste trabalho. Foram utilizados dados experimentais publicados do ELV de misturas ternárias água-álcool-eletrólito para regressão dos parâmetros de interação binária de três modelos de composição local estendidos para eletrólitos: NRTL, UNIQUAC e UNIFAC, com o modelo NRTL apresentando melhor desempenho e sendo selecionado para as simulações deste trabalho. Foi utilizada a convenção simétrica (componente puro como estado de referência) para os três modelos e também foi utilizada a equação de PITZER-DEBYE-HÜCKEL (PITZER, 1973; PITZER, 1980) para representar a contribuição eletrostática dos eletrólitos na energia de Gibbs em excesso.

2.1 Destilação extrativa com sais inorgânicos

A nova tendência de estudos e pesquisas sobre biorrefinarias despertou o interesse de pesquisadores nos últimos 20 anos na destilação extrativa para produção de etanol anidro. Esse processo já é bem consolidado nas usinas sucroalcooleiras no Brasil utilizando-se solventes orgânicos como o benzeno e o etilenoglicol (JUNQUEIRA, 2010; BRITO, 1997).

Pesquisas vêm sendo feitas para substituição dos solventes orgânicos por eletrólitos, os quais também conseguem desfazer a mistura azeotrópica etanol-água (PINTO *et al.*, 2000; LIGERO & RAVAGNANI, 2003; LLANO-RESTREPO & AGUILAR-ARIAS, 2003; HASHEMI *et al.*, 2011; HUSSAIM *et al.*, 2012; FIGUEROA *et al.*, 2012; QUIJADA-MALDONADO *et al.*, 2013; ZENG & LI, 2015; RAMÍREZ-CORONA *et al.*, 2015). As principais vantagens no uso de sais inorgânicos são:

- Menor demanda de carga térmica no refeedor das torres de destilação extrativa;
- Facilidade de obtenção, manuseio e adição ao processo;
- Não ser volátil, evitando contaminações do etanol anidro obtido no topo da coluna;
- Não ser tóxico, causando menos impactos para atendimento aos requisitos de segurança, meio ambiente e saúde.

A substituição dos solventes orgânicos em plantas já existentes apresenta-se como uma grande desvantagem porque a recuperação do sal não se dá por destilação, mas sim por evaporação em *spray dryers*, equipamento que deveria ser instalado para possibilitar a substituição. Porém, essa desvantagem não existe para novas plantas e o uso de sais inorgânicos mostra-se como promissora para unidades de destilação de novas biorrefinarias. Outra desvantagem é a necessidade de materiais especiais dos equipamentos, para protegê-los da corrosão na presença de eletrólitos, sendo outro fator que dificulta a substituição dos solventes orgânicos nas plantas já existentes.

PINTO *et al.* (2000) realizaram estudo computacional comparando a destilação extrativa utilizando um sal inorgânico e o etilenoglicol para obtenção de etanol anidro 99,7 % em massa. Foram avaliados quatro sais inorgânicos: NaCl, KCl, KI e CaCl₂. Foi utilizado o simulador AspenPlus[®] versão 10.1-0 e o modelo termodinâmico NRTL

estendido para eletrólitos (eNRTL) proposto por CHEN *et al.* (1982) e modificado por MOCK *et al.* (1986). Os autores concluíram que é possível obter etanol anidro 99,7 % em massa utilizando os sais mencionados. Dos quatro sais avaliados, o CaCl_2 apresentou o maior efeito de *salting out*. Eles também apresentaram uma tabela comparando a carga térmica do refeedor por massa de etanol produzida com os diferentes agentes extratores: etilenoglicol e sais. Para o modelo NRTL convencional a carga térmica usando etilenoglicol foi de 7.458,36 kJ/kg de etanol enquanto que para os sais, usando o modelo eNRTL, foi abaixo de 3.000 kJ/kg de etanol.

LLANO-RESTREPO & AGUILAR-ARIAS (2003) buscaram desenvolver um modelo para simular a destilação extrativa para produção de etanol anidro usando CaCl_2 . Foi considerado o modelo de equilíbrio para os pratos de destilação e estado estacionário, utilizando-se as equações MESH (*Material balance equations, Equilibrium phase equations, Summation equations and Heat balance equations*) normalizadas. O modelo termodinâmico eNRTL modificado por MOCK *et al.* (1986) foi utilizado com parâmetros ajustados para calcular o ELV da mistura água-etanol- CaCl_2 . No entanto, LLANO-RESTREPO & AGUILAR-ARIAS (2003) calcularam frações molares considerando o sal não dissociado, diferente da proposta do modelo eNRTL onde são considerados íons dissociados. Para calcular a contribuição do sal na entalpia molar da fase líquida, os autores combinaram grandezas calorimétricas do sal: entalpia molar relativa aparente, calor de mistura na diluição infinita e capacidade calorífica à pressão constante também na diluição infinita. Entende-se como entalpia molar aparente a diferença entre a entalpia da mistura e a entalpia do solvente dividida pelo número de mols do solvente. A entalpia molar relativa aparente é calculada utilizando valores de entalpias a partir de um estado de referência termodinâmico definido. Os autores utilizaram como estado de referência para a água e o etanol o componente puro no estado líquido e temperatura de 25 °C. Para o CaCl_2 foi considerado o sal puro no estado sólido na temperatura de 25 °C. Correlações para as demais propriedades também são apresentadas. LLANO-RESTREPO & AGUILAR-ARIAS (2003) simularam uma coluna de destilação convencional com 22 estágios de equilíbrio, alimentação de uma corrente binária etanol-água 20-80 % no prato 16 e adição de CaCl_2 pelo topo. Os resultados obtidos confirmaram a possibilidade de produzir etanol anidro pelo topo da coluna com 99,99 % em base molar. A razão de refluxo externa calculada foi igual a 5 e carga térmica do refeedor por etanol produzido calculada igual a 1.998 kJ/kg de etanol.

LIGERO & RAVAGNANI (2003) compararam através de simulação dois processos integrados para obtenção de etanol anidro via destilação extrativa utilizando acetato de potássio, CH_3COOK . O primeiro processo consiste em uma única torre de destilação sendo alimentada com etanol diluído (mosto da fermentação) e o produto de fundo da coluna é alimentado a um evaporador de múltiplos efeitos + *spray dryer* para recuperar o CH_3COOK . O segundo processo consiste em duas torres de destilação, sendo a primeira uma torre convencional obtendo mistura etanol-água azeotrópica no topo, corrente que é alimentada na segunda torre para destilação extrativa. A recuperação do acetato de potássio é feita somente no *spray dryer*. O modelo termodinâmico proposto por SANDER *et al.* (1986) foi utilizado pelos autores para modelar o ELV da mistura água-etanol- CH_3COOK , o qual consiste na extensão do modelo UNIQUAC para eletrólitos (eUNIQUAC). LIGERO & RAVAGNANI (2003) verificaram que é possível obter etanol anidro através dos dois processos e concluíram que o segundo processo é mais vantajoso, pois elimina a necessidade dos evaporadores de múltiplos efeitos e é mais fácil de ser implementado em plantas já existentes porque a primeira torre convencional já existe nessas unidades.

ZENG & LI (2015) realizaram experimentos para verificar a viabilidade do MgCl_2 na quebra da mistura azeotrópica etanol-água e sua separação em torres de destilação extrativa. Os autores obtiveram dados experimentais do ELV da mistura água-etanol- MgCl_2 à 30, 60, 90 e 101,3 kPa e realizaram uma destilação atmosférica em uma coluna recheada de dimensões de 1,0 m de altura e 50,0 mm de diâmetro interno, representando 8 estágios teóricos de equilíbrio, com anéis *helix* de vidro ($\Phi 10 \times 4$ mm). ZENG & LI (2015) verificaram através dos resultados do ELV que o MgCl_2 é capaz de desfazer a mistura azeotrópica. O experimento realizado na coluna recheada foi iniciado adicionando-se 500 mL de uma mistura água-etanol- MgCl_2 no refeedor e em seguida aquecendo a mistura e operando a coluna em refluxo total por 1 h para atingir o estado estacionário. Em seguida, 500 mL de uma mistura etanol- MgCl_2 foi adicionado continuamente ao topo com auxílio de uma bomba peristáltica. Amostras da fase vapor para o produto de topo e para os estágios 2 e 6 foram obtidas periodicamente até finalização da alimentação pelo topo. Após 50 min, o produto de topo continha aproximadamente 0,5 % em massa de água.

SOARES *et al.* (2015) avaliaram o efeito do *salting out* de diversos sais na separação etanol-água. Os sais avaliados foram: NaCl , CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CH_3COOK e CH_3COONa e uma mistura $\text{CH}_3\text{COOK}/\text{CH}_3\text{COONa}$. Foi utilizada uma coluna de destilação recheada em batelada, operando em refluxo total e 1 atm, de dimensões de 37

cm de altura e 5,9 cm de diâmetro interno com anéis *rasching* de vidro de tamanho característico igual a 0,73 cm. Foram processadas duas misturas água-etanol sintéticas: 0,02 mol/L e 0,25 mol/L de etanol além de um mosto de fermentado obtido de uma usina sucroalcooleira. As misturas receberam adição dos sais conforme publicado em SOARES *et al.* (2015). O experimento foi iniciado adicionando-se 2.500 mL da mistura água-etanol-sal no fundo e aquecendo a mistura por 2 h. Em seguida foram medidas a cada 15 min as temperaturas de topo e fundo e foi considerado estado estacionário após verificar temperaturas constantes por 45 min. Amostras de topo e fundo foram analisadas após o estado estacionário. Não foram obtidas composições de etanol no topo da coluna superiores à composição azeotrópica, sendo as justificativas dos autores o tipo de recheio utilizado e as características da coluna. Outra justificativa, não apontada pelos autores, poderia ser a presença de sal somente no fundo da coluna, não ocorrendo efeito de *salting out* ao longo da coluna. SOARES *et al.* (2015) verificaram que os sais que promoveram maior efeito de *salting out* foram o CaCl_2 e o CH_3COOK .

Há poucos trabalhos publicados sobre destilação extrativa utilizando sais inorgânicos para produção de etanol anidro. Os trabalhos de simulação fornecem informações úteis, mas não foram validados por algum experimento em colunas de destilação, mesmo em escala laboratorial. Os trabalhos experimentais possuem poucas informações, tendo o trabalho de ZENG & LI (2015) mais informações que o de SOARES *et al.* (2015). Mesmo assim, não foi encontrado trabalho experimental que tenha avaliado perfis de temperatura, composição, etc., do estado estacionário de uma coluna de destilação contínua com alimentação, destilado e produto de fundo para a produção de etanol anidro.

Não há um consenso sobre qual o modelo termodinâmico que melhor representa o ELV de misturas água-álcoois-sais. PINTO *et al.* (2000) e LLANO-RESTREPO & AGUILAR-ARIAS (2003) utilizaram o modelo eNRTL modificado por MOCK *et al.* (1986) enquanto que LIGERO & RAVAGNANI (2003) utilizaram o modelo eUNIQUAC proposto por SANDER *et al.* (1986). HASHEMI *et al.* (2011) desenvolveram uma nova expressão para a energia de Gibbs em excesso para simular uma torre de destilação extrativa para produção de etanol anidro usando CaCl_2 . O que há em comum nos trabalhos é o uso de modelos de composição local para a energia de Gibbs em excesso, os quais possuem fundamentação teórica baseada em sistemas multicomponentes e os torna preferidos em simuladores de processo quando se utiliza a formulação “ γ - ϕ ” (coeficiente de atividade – coeficiente de fugacidade) para representar o ELV (POLING *et al.*, 2001; SMITH *et al.*, 2007).

2.2 Termodinâmica de sistemas água-álcoois-eletrólitos

O ELV pode ser equacionado através da formulação “ ϕ - ϕ ” ou da formulação “ γ - ϕ ” (PRAUSNITZ *et al.*, 1999; POLING *et al.*, 2001; SMITH *et al.*, 2007). Para sistemas contendo componentes polares a pressões baixas e moderadas, a formulação “ γ - ϕ ” é recomendada, representada pela equação (2.1) (PRAUSNITZ *et al.*, 1999, POLING *et al.*, 2001, SMITH *et al.*, 2007):

$$y_i \hat{\phi}_i^{(V)}(T, P, \mathbf{y}) P = x_i \gamma_i(T, \mathbf{x}) P_i^{\text{sat}}(T) \exp \left[\frac{v_i^{(L)}(T, \mathbf{x})(P - P_i^{\text{sat}}(T))}{RT} \right] \quad (2.1)$$

em que y_i e x_i são as composições molares do i -ésimo componente para as fases vapor e líquida respectivamente; \mathbf{y} e \mathbf{x} são as composições molares y_i e x_i , respectivamente, organizadas em forma de vetor; P é a pressão do sistema; T é a temperatura do sistema; $\hat{\phi}_i^{(V)}$ é a coeficiente de fugacidade em mistura da fase vapor do i -ésimo componente; γ_i é o coeficiente de atividade do i -ésimo componente; P_i^{sat} é a pressão de vapor ou pressão de saturação do i -ésimo componente; $v_i^{(L)}$ é o volume molar da fase líquida do i -ésimo componente puro e R é a constante universal do gases ideais.

Para pressões baixas, como a pressão atmosférica, a equação (2.1) pode ser simplificada porque coeficientes de fugacidade na mistura para a fase vapor são próximos de 1 e a correção de POYNTING, termo exponencial no lado direito da equação (2.1), também é próxima de 1 (PRAUSNITZ *et al.*, 1999; POLING *et al.*, 2001; SMITH *et al.*, 2007). A expressão simplificada é dada por:

$$y_i P = x_i \gamma_i(T, \mathbf{x}) P_i^{\text{sat}}(T) \quad (2.2)$$

Através da equação (2.2), nota-se que a complexidade do equacionamento do ELV encontra-se no cálculo do coeficiente de atividade e da pressão de vapor dos componentes. Correlações empíricas para a pressão de vapor, assim como os respectivos parâmetros das correlações para os diversos componentes da mistura, são bem aceitas no ambiente acadêmico e industrial (PRAUSNITZ *et al.*, 1999; POLING *et al.*, 2001; SMITH *et al.*, 2007). Alguns exemplos de correlações são as equações de ANTOINE e de WAGNER.

Para os coeficientes de atividade, recomenda-se a utilização de correlações empíricas ou modelos de composição local (POLING *et al.*, 2001; SMITH *et al.*, 2007).

Alguns exemplos de correlações empíricas são as equações de MARGULES e de VAN LAAR e de modelos de composição local são: WILSON, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, sendo esses últimos os preferidos em simuladores de processos por possuírem fundamentação teórica baseada em sistemas multicomponentes.

Entretanto, para sistemas contendo eletrólitos, devido à característica química destes, podem existir outras espécies no sistema por equilíbrio químico, fenômeno denominado especiação (e.g., carbonatos, que em solução, existem em equilíbrio com bicarbonatos e o dióxido de carbono) (ILIUTA *et al.*, 2000; WANG *et al.*, 2002; THOMSEN *et al.*, 2004). Além disso, para altas concentrações dos eletrólitos, pode ocorrer a saturação destes e deve ser considerado também o equilíbrio sólido-líquido (ESL) na termodinâmica do sistema (ILIUTA *et al.*, 2000; WANG *et al.*, 2002, THOMSEN *et al.*, 2004). Para a produção de etanol anidro via destilação extrativa usando sais inorgânicos, usualmente são empregados eletrólitos fortes a baixas concentrações, de forma que, tomando-se como hipótese dissociação completa, não são necessários modelos de especiação ou de ESL para os sais. Os modelos de composição local para a energia de Gibbs em excesso estendidos para eletrólitos representam de forma satisfatória o ELV para o estudo de caso deste trabalho, o que simplifica bastante a termodinâmica aplicada.

2.2.1 Modelos de composição local estendidos para eletrólitos

Os modelos de composição local são modificados para modelar a termodinâmica de soluções contendo eletrólitos, de forma a representar a energia de Gibbs em excesso por duas contribuições (CHEN *et al.*, 1982; MOCK *et al.*, 1986; SANDER *et al.*, 1986; MACEDO *et al.*, 1990; KIKIC *et al.*, 1991; ACHARD *et al.*, 1994; CHOU & TANIOKA, 1999; SONG & CHEN, 2009):

- Interações íon-íon de longo alcance (eletrostáticas) entre espécies iônicas;
- Interações de curto alcance (locais) que existem na vizinhança local ao redor de qualquer tipo de espécie (cátion, ânion ou molécula).

As contribuições de longo e curto alcance na energia de Gibbs em excesso podem ser expressas matematicamente por:

$$\frac{g^{(E)}}{RT} = \frac{g^{(E,LR)}}{RT} + \frac{g^{(E,SR)}}{RT} \quad (2.3)$$

em que $g^{(E)}$ é a energia de Gibbs molar total em excesso; $g^{(E,LR)}$ é a contribuição de longo alcance (LR, *long-range*) para a energia de Gibbs em excesso e $g^{(E,SR)}$ é a contribuição local ou de curto alcance (SR, *short-range*) para a energia de Gibbs em excesso.

As interações de longo alcance são equacionadas utilizando a teoria desenvolvida por DEBYE & HÜCKEL e modificada por PITZER (1973, 1980), o qual propõe uma expressão para contribuição de longo alcance na energia de Gibbs em excesso, a equação de PITZER-DEBYE-HÜCKEL (equação PDH) dada pela seguinte expressão adotando-se a convenção simétrica (SONG & CHEN, 2009):

$$\frac{g^{(E,PDH)}}{RT} = -\frac{4A_\phi I_x}{\rho} \ln \left[\frac{1 + \rho \sqrt{I_x}}{1 + \rho \sqrt{I_x^0}} \right] \quad (2.4.a)$$

$$I_x = \sum_{i=1}^{NC} x_i z_i^2 \quad (2.4.b)$$

$$A_\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_{AV}}{v_S^{(L)}} \right)^{1/2} \left(\frac{q_e^2}{\epsilon_S^{(L)} k_B T} \right)^{3/2} \quad (2.4.c)$$

em que $g^{(E,PDH)}$ é a contribuição de longo alcance calculada utilizando a equação PDH; I_x é a força iônica da mistura líquida calculada em base molar; I_x^0 é a força iônica em base molar no estado de referência dos eletrólitos; z_i é a carga iônica do i -ésimo componente (igual a zero para espécies moleculares); ρ é o parâmetro de aproximação (*closest approach*); A_ϕ é um parâmetro da equação PDH; π é o número pi; N_{AV} é o número de Avogrado; $v_S^{(L)}$ é o volume molar da fase líquida para a mistura solvente sem eletrólitos; q_e é a carga elétrica elementar; $\epsilon_S^{(L)}$ é a constante dielétrica ou permissividade da fase líquida para a mistura solvente sem eletrólitos e k_B é a constante de Boltzmann.

Utilizando as relações termodinâmicas (POLING *et al.*, 2001; SMITH *et al.*, 2007) é possível obter a expressão do coeficiente de atividade para cada componente do sistema a partir da energia de Gibbs em excesso. Para a contribuição de longo alcance, obtém-se:

$$\ln \gamma_i^{(\text{PDH})} = -A_\varphi \left[\frac{2z_i^2}{\rho} \ln \left(\frac{1 + \rho\sqrt{I_x}}{1 + \rho\sqrt{I_x^0}} \right) + \frac{z_i^2 \sqrt{I_x} - 2I_x^{3/2}}{1 + \rho\sqrt{I_x}} - \frac{2I_x/\sqrt{I_x^0}}{1 + \rho\sqrt{I_x^0}} \left(n \frac{\partial I_x^0}{\partial n_i} \right) \right] \quad (2.5)$$

em que $\gamma_i^{(\text{PDH})}$ é a contribuição de longo alcance calculada pela equação PDH para o coeficiente de atividade do i -ésimo componente; n é a quantidade de matéria total do sistema e n_i é a quantidade de matéria total do i -ésimo componente;

Verifica-se que o coeficiente de atividade para a contribuição de longo alcance depende de duas propriedades da mistura solvente: volume molar e constante dielétrica. Portanto, além de serem necessárias correlações para calcular essas propriedades para as espécies solvente puras também devem ser definidas regras de mistura para calcular o valor da propriedade da mistura.

As interações de curto alcance são equacionadas por um modelo de composição local: WILSON, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, etc. Não é escopo deste trabalho expor todos os modelos e suas respectivas equações. O leitor pode obter maiores detalhes do equacionamento dos modelos de composição local em POLING *et al.* (2001) e SMITH *et al.* (2007) ou nas publicações estendidas para eletrólitos (CHEN *et al.*, 1982; MOCK *et al.*, 1986; SANDER *et al.*, 1986; MACEDO *et al.*, 1990; KIKIC *et al.*, 1991; ACHARD *et al.*, 1994; CHOU & TANIOKA, 1999; SONG & CHEN, 2009).

Antes de apresentar a discussão sobre as publicações existentes, deve ser feita explicação sobre a convenção simétrica e assimétrica para melhor compreensão dos modelos. A regra de LEWIS-RANDALL determina que para uma solução ideal, a fugacidade do i -ésimo componente na mistura para a fase líquida é dada por (POLING *et al.*, 2001; SMITH *et al.*, 2007):

$$\hat{f}_i^{\text{id,(L)}} = x_i f_i^{\text{o,(L)}} \quad (2.6)$$

em que $\hat{f}_i^{\text{id,(L)}}$ é a fugacidade para a fase líquida do i -ésimo componente em mistura ideal e $f_i^{\text{o,(L)}}$ é a fugacidade para a fase líquida do i -ésimo componente puro.

O desvio da idealidade é descrito pelo coeficiente de atividade, o qual pode ser definido por (POLING *et al.*, 2001; SMITH *et al.*, 2007):

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i^{(\text{L})}}{\hat{f}_i^{\text{id,(L)}}} = \frac{\hat{f}_i^{(\text{L})}}{x_i f_i^{\text{o,(L)}}} \quad (2.7)$$

em que $\hat{f}_i^{(\text{L})}$ é a fugacidade para a fase líquida do i -ésimo componente em mistura real.

A definição descrita na equação (2.7), através da regra de LEWIS-RANDALL, faz com que, no limite da composição do i -ésimo componente tendendo a 1, o coeficiente de atividade possua o valor de 1. Denomina-se como convenção simétrica essa definição do coeficiente de atividade.

Para o outro limite, da composição do i -ésimo tendendo a zero, a fugacidade na mistura para a fase líquida é nula e a equação (2.7) se torna indeterminada. Essa situação é muito comum quando se está lidando com solutos, componentes presente em uma solução com composição muito pequena. Aplicando l'Hôpital na equação (2.7):

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i^{(L)}}{x_i} = \left(\frac{d\hat{f}_i^{(L)}}{dx_i} \right)_{x_i=0} \equiv H_i \quad (2.8)$$

Define-se através da equação (2.8) a constante de HENRY, H_i . O desvio da idealidade pode ser definido também utilizando essa constante (POLING *et al.*, 2001; SMITH *et al.*, 2007):

$$\gamma_i^* \equiv \frac{\hat{f}_i^{(L)}}{\hat{f}_i^{*id.(L)}} = \frac{\hat{f}_i^{(L)}}{x_i H_i} \quad (2.9)$$

A definição descrita na equação (2.9) através da lei de HENRY, faz com que, no limite da composição do i -ésimo componente tendendo a zero, o coeficiente de atividade possua o valor de 1. Denomina-se como convenção assimétrica esta definição do coeficiente de atividade.

Revisão sobre modelos de composição local estendidos para eletrólitos

MOCK *et al.* (1986) propuseram o uso do modelo de composição local NRTL para calcular o ELV e o equilíbrio líquido-líquido (ELL) de sistemas ternários água-álcool-eletrólito. Apesar de serem utilizadas no modelo composições molares considerando cátions e ânions, são necessários somente parâmetros de interação binária do tipo solvente-solvente e solvente-eletrólito. Os autores propuseram expressões para calcular os parâmetros solvente-íon a partir da composição dos íons e do parâmetro solvente-eletrólito. Dados experimentais de 47 misturas binárias e 33 misturas ternárias, a maioria sendo do tipo água-álcool-eletrólito, foram utilizados para estimação dos parâmetros de interação binária. Para um sistema ternário água-álcool-eletrólito e utilizando valores já publicados para os parâmetros de interação binária solvente-solvente, são necessários 4 parâmetros para regressão de dados de ELV ou ELL. Para os

conjuntos de dados de ELV contendo eletrólitos, os autores obtiveram desvios padrão de: 0,1 K para temperatura de bolha; 0,5 kPa para pressão de bolha; 0,0001 para fração molar da fase líquida e 0,005 para fração molar da fase vapor. Vale ressaltar que não foi adicionado o termo de contribuição de longo alcance no cálculo do coeficiente de atividade.

SANDER *et al.* (1986) propuseram um método de cálculo para predição do efeito dos eletrólitos no ELV baseado na combinação do modelo UNIQUAC de composição local com a equação originalmente proposta por Debye-Hückel (Equação DH) para representar as interações de longo alcance:

$$\ln \gamma_i^{(DH)} = M_{w,i} \frac{2A}{b^3} \left[1 + b\sqrt{I_m} - \frac{1}{1 + b\sqrt{I_m}} - 2\ln(1 + b\sqrt{I_m}) \right] \quad (2.10)$$

em que $M_{w,i}$ é a massa molar do i -ésimo componente; A e b são parâmetros da equação e I_m é a força iônica da mistura líquida calculada em base molal.

O subscrito “m” na força iônica do meio representa que seu cálculo é efetuado utilizando a molalidade dos íons na equação (2.4.b) ao invés da fração molar. SANDER *et al.* (1986) adotaram valores constantes para A e b . As equações do modelo UNIQUAC não foram modificadas, mas os autores utilizaram parâmetros de interação binária solvente-íon dependentes da composição molar. Utilizando valores já publicados na literatura para os pares solvente-solvente, foram necessários 12 parâmetros para regressão de dados de ELV de um sistema ternário água-álcool-eletrólito. Os autores fizeram regressão do modelo para 54 conjuntos de dados de ELV de sistemas ternários e obtiveram um desvio absoluto médio, *AAD (average absolut deviation)* de 0,012 para a fração molar da fase vapor. Porém, eles verificaram que os desvios na predição da pressão ou temperatura de bolha podem ser altos, especialmente para altas concentrações de eletrólito.

MACEDO *et al.* (1990) modificaram o modelo proposto por SANDER *et al.* (1986) utilizando uma nova expressão para a equação DH:

$$\ln \gamma_i^{(DH)} = \frac{2AM_{w,i}\rho_s^{(L)}}{b^3\rho_i^{(L)}} \left[1 + b\sqrt{I_m} - \frac{1}{1 + b\sqrt{I_m}} - 2\ln(1 + b\sqrt{I_m}) \right] \quad (2.11.a)$$

$$A = 1.327757 \times 10^5 \frac{\sqrt{\rho_s^{(L)}}}{(\varepsilon_s^{(L)} T)^{3/2}} \quad (2.11.b)$$

$$b = 6.359696 \sqrt{\frac{\rho_s^{(L)}}{\varepsilon_s^{(L)} T}} \quad (2.11.c)$$

em que $\rho_s^{(L)}$ é a massa específica da fase líquida para a mistura solvente sem eletrólitos e $\rho_i^{(L)}$ é a massa específica da fase líquida para o i -ésimo componente puro. Para as expressões (2.11), $\rho_s^{(L)}$ e $\rho_i^{(L)}$ devem estar em kg/m^3 , T em Kelvin.

MACEDO *et al.* (1990) obtiveram os valores do volume molar das espécies solvente puras a partir das tabelas DIPPR (1984 *apud* MADECO *et al.*, 1990). Eles realizaram uma média ponderada do inverso do volume molar de cada espécie solvente para obter o volume molar da mistura solvente. Em seguida, com a massa molar da mistura solvente, obtiveram a massa específica da mistura solvente para uso nas expressões em (2.11). Para a constante dielétrica do meio, os autores utilizaram a regra de mistura de OSTER (FRANKS, 1973 *apud* MACEDO *et al.*, 1990). Os valores das constantes dielétricas das espécies solvente puras foram obtidos de MARYOTT & SMITH (1951 *apud* MACEDO *et al.*, 1990). As equações do modelo UNIQUAC utilizadas foram as mesmas de SANDER *et al.* (1986), utilizando-se também parâmetros de interação binária dependentes da composição molar. MACEDO *et al.* (1990) obtiveram mesma precisão que SANDER *et al.* (1986) na regressão de dados experimentais de ELV e publicaram parâmetros para mais espécies solventes e eletrólitos.

KIKIC *et al.* (1991) propuseram modificar o método de cálculo de SANDER *et al.* (1986) substituindo o modelo UNIQUAC pelo UNIFAC, porém utilizando parâmetros de interação binária independentes da composição. Utilizando valores já publicados na literatura para os pares solvente-solvente, foram necessários 10 parâmetros para regressão de dados de ELV de um sistema ternário água-álcool-eletrólito. KIKIC *et al.* (1991) mantiveram iguais todas as expressões e métodos de cálculo para a equação DH. Os autores obtiveram precisão média de 9 % para a pressão de bolha e 4 % para a fração molar da fase vapor. O uso do modelo UNIFAC, por ser baseado na contribuição de grupos funcionais, possui maior faixa de aplicação que o modelo UNIQUAC proposto por SANDER *et al.* (1986) e MACEDO *et al.* (1990).

ACHARD *et al.* (1994) utilizaram o modelo de composição local UNIFAC combinado com a equação PDH e realizaram uma correção no coeficiente de atividade das espécies baseando-se no conceito de solvatação dos eletrólitos exclusivamente por moléculas de água. Para isso, os autores inseriram parâmetros de solvatação para cada íon no modelo e esses foram utilizados para corrigir os parâmetros de volume de área superficial dos grupos funcionais do modelo UNIFAC e a composição molar dos componentes do sistema. Com os parâmetros e composições corrigidas, os coeficientes de atividade foram calculados. Por fim, os autores utilizaram uma expressão analítica para obter o coeficiente de atividade no estado de referência original a partir do estado de referência hidratado e então realizar os cálculos de ELV. Os parâmetros de solvatação também foram estimados juntamente aos parâmetros de interação binária, totalizando 12 parâmetros para regressão de dados de ELV de um sistema ternário água-álcool-eletrólito. Foram utilizados valores já publicados na literatura para os pares solvente-solvente. O modelo proposto por ACHARD *et al.* (1994) possui limitação de uso em altas concentrações de eletrólitos e/ou pequenas frações molares de água, pois podem ser obtidas composições molares negativas para a água nessas condições. Os autores utilizaram um conjunto de dados de ELV composto por 97 dados ternários e 110 dados binários, com tamanho semelhante ao de KIKIC *et al.* (1991). ACHARD *et al.* (1994) publicaram uma tabela comparando o modelo deles com o proposto por KIKIC *et al.* (1991) através da predição do conjunto de dados para 20 misturas ternárias água-álcool-eletrólito. O desvio absoluto médio para a temperatura foi de 0,9 e 1,4 K respectivamente para os modelos de ACHARD *et al.* (1994) e KIKIC *et al.* (1991); Para a fração molar da fase vapor foi de 0,02 e 0,045 respectivamente; Para o coeficiente de atividade dos álcoois, o desvio absoluto médio foi de 0,322 e 1,402, respectivamente.

CHOU & TANIOKA (1999) utilizaram o modelo de composição local de WILSON para regressão de 16 dados de ELV de sistemas ternários água-álcool-eletrólito. Os autores utilizaram parâmetros de interação binária solvente-solvente já publicados na literatura. Para obter os parâmetros de interação binária solvente-eletrólito, CHOU & TANIOKA (1999) utilizaram a seguinte razão de pressões de vapor:

$$\Lambda_{me} = \frac{P_m^{o,sat}(T)}{P_m^{e,sat}(T, m_e)} \quad (2.12)$$

em que Λ_{me} é o parâmetro de interação binária solvente-eletrólito para a m -ésima espécie molecular e e -ésimo eletrólito; $P_m^{o,sat}$ é a pressão de vapor da m -ésima espécie

molecular pura, sem eletrólito; $P_m^{e,\text{sat}}$ é a pressão de vapor da m -ésima espécie molecular na presença do e -ésimo eletrólito e m_e é a molalidade do e -ésimo eletrólito.

A pressão de vapor do numerador é a pressão de vapor da espécie solvente pura, calculada pela equação de ANTOINE e utilizando constantes publicadas por YAWS (1992 *apud* CHOU & TANIOKA, 1999). A pressão de vapor do denominador é para o par solvente-eletrólito, para uma dada molalidade m_e do eletrólito. Essa segunda pressão de vapor é calculada a partir do cálculo ELV do sistema binário solvente-eletrólito utilizando uma combinação da equação PDH expressa em (2.11) e uma equação a dois parâmetros baseada no conceito de solvatação. CHOU & TANIOKA (1999) obtiveram desvios absolutos médios de 0,804 K para a temperatura de bolha e 0,0289 para a fração molar da fase vapor.

SONG & CHEN (2009) aprimoraram o modelo NRTL estendido para eletrólitos modificado por MOCK *et al.* (1986) publicando expressões dos coeficientes de atividade normalizadas para a convenção simétrica para todos os tipos de componentes: solventes (moléculas) e eletrólitos. SONG & CHEN (2009) utilizaram as expressões publicadas em cálculos de ELV, ELL e ESL. Os autores também apresentaram as relações analíticas para transformações entre diversos estados de referência: diluição infinita, eletrólitos puros completamente dissociados na fase líquida, etc., cada um com seu cenário de aplicação. Os autores apresentaram exemplos de aplicação do modelo proposto para o cálculo ELV do sistema água-2-propanol-acetato de potássio; cálculo ELL do sistema água-cloreto de sódio-1-propanol; cálculo da solubilidade (ESL) do brometo de sódio no sistema água-metanol-etanol e cálculo ELL do sistema [hmin][Tf₂N]-1-butanol-água e [hmin][Tf₂N]-etanol-água, onde [hmin][Tf₂N] é a abreviação para o líquido iônico 1-hexil-3-metil-imidazol bis(trifluorometilsulfonil) imida.

Foram apresentados trabalhos publicados que utilizaram quatro modelos de composição local: WILSON, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC com ou sem adição da equação PDH e utilizando ou não o conceito de solvatação. Não há como fazer uma comparação justa entre os modelos porque ora foram utilizados parâmetros de interação binária dependentes da concentração e outrora foram utilizados parâmetros de solvatação. Além disso, a equação PDH é exposta geralmente normalizada na convenção assimétrica nos diversos trabalhos, enquanto que os modelos de composição local são expostos normalizados na convenção simétrica (SANDER *et al.*, 1986; MACEDO *et al.*, 1990; KIKIC *et al.*, 1991; ACHARD *et al.*, 1994). Teoricamente, não é correto adicionar termos normalizados em convenções distintas. Deve-se antes

normalizar os dois termos na mesma convenção. Entretanto, SANDER *et al.* (1986), MACEDO *et al.* (1990), KIKIC *et al.* (1991) e ACHARD *et al.* (1944) não fazem menção em suas publicações se foi efetuada a normalização, possibilitando interpretação equivocada. ILIUTA *et al.* (2000) e SONG & CHEN (2009) comentam em suas publicações sobre as convenções utilizadas na equação PDH e no modelo de composição local adotado. SONG & CHEN (2009) ainda expõem a equação PDH tanto para a convenção simétrica quanto assimétrica.

Portanto, foi realizado neste trabalho a regressão de três modelos de composição local estendidos para eletrólitos: NRTL, UNIQUAC e UNIFAC para dados de ELV ternários do tipo água-álcool-eletrólito, buscando uma comparação justa entre esses três modelos. Foram utilizadas na estimação de parâmetros a seguinte expressão para os parâmetros de interação binária:

$$\tau_{ij} = \tau_{ij}^{(0)} + \frac{\tau_{ij}^{(1)}}{T}, \quad \text{para o modelo eNRTL} \quad (2.13.a)$$

$$a_{ij} = a_{ij}^{(0)} + \frac{a_{ij}^{(1)}}{T}, \quad \text{para os modelos eUNIQUAC e eUNIFAC} \quad (2.13.b)$$

Para evitar correlação entre os parâmetros da expressão, somente um dos parâmetros: $\tau_{ij}^{(0)}$ ($a_{ij}^{(0)}$) ou $\tau_{ij}^{(1)}$ ($a_{ij}^{(1)}$) possuía valor durante as regressões. Deve-se entender como extensão para eletrólitos a adição da equação PDH no cálculo do coeficiente de atividade e a existência de parâmetros de interação binária do tipo solvente-íon (modelos eUNIQUAC e eUNIFAC) ou solvente-eletrólito (modelo eNRTL). Todos os modelos foram normalizados na convenção simétrica.

2.2.2 Comparação entre os modelos eNRTL, eUNIQUAC e UNIFAC

Conforme publicações na literatura sobre destilação extrativa para produção de etanol anidro usando sais inorgânicos, os modelos de composição local NRTL, UNIQUAC e UNIFAC são os mais empregados. A equação de ANTOINE modificada (DIPPR, 1984 *apud* AspenTech[®], 2011), com parâmetros apresentados no Apêndice C deste trabalho, foi utilizada para cálculo da pressão de vapor das espécies solvente.

Para regressão dos dados ELV ternários água-álcool-eletrólito, foi necessário realizar estimação dos parâmetros de interação binária. A estimação, para todos os

modelos, foi realizada através da minimização de uma função objetivo, dada pela seguinte expressão:

$$F_{OBJ} = \sum_i^{NM} \sum_c^{NExp} \sum_n^{NP} \left(\gamma_{i,c,n}^{(exp)} - \gamma_{i,c,n}^{(calc)} \right)^2 \quad (2.14)$$

em que NM representa o número de espécies solvente (moléculas), $NExp$ o número de experimentos e NP o número de pontos para cada experimento.

Os valores experimentais do coeficiente de atividade foram determinados conforme a expressão a seguir (POLING *et al.*, 2001; SMITH *et al.*, 2007), utilizando a equação de ANTOINE (POLING *et al.*, 2001) para cálculo da pressão de vapor:

$$\gamma_{i,c,n}^{(exp)} = \frac{y_{i,c,n}^{(exp)} P_{c,n}^{(exp)}}{x_{i,c,n}^{(exp)} P_i^* \left(T_{c,n}^{(exp)} \right)} \quad (2.15)$$

Conjunto de dados experimentais de ELV utilizados

Dados experimentais do ELV de soluções ternárias água-álcool-eletrólito foram publicados por diversos autores (JAQUES & FURTER, 1974; GALAN *et al.*, 1980; NATARAJAN & SRINIVASAN, 1980; HÁLA, 1983; HONGO *et al.*, 1991; MEYER *et al.*, 1991; ZEMP & FRANCESCONI, 1992; POLKA & GMEHLING, 1994; YAMAMOTO *et al.*, 1995; ILIUTA & THYRION, 1996a; ILIUTA & THYRION, 1996b; VERCHER *et al.*, 1996; ZAFARANI-MOATAR & SALABAT, 1997; YANG & LEE, 1998; VERCHER *et al.*, 1999; WU *et al.*, 1999; YAO *et al.*, 1999; VERCHER *et al.*, 2002; JÖDECKE *et al.*, 2005; VERCHER *et al.*, 2005; VERCHER *et al.*, 2006).

Mesmo existindo uma grande quantidade de dados experimentais publicados para variados álcoois e eletrólitos, para que fosse possível introduzir esses em uma lista de componentes, foi necessário que dados para um dado eletrólito estivesse disponível para a água e todos os álcoois. Por exemplo, supondo que existem dados experimentais para a água, o etanol, o 1-propanol e o 1-butanol com diversos eletrólitos. Para introduzir o NaCl na lista de componentes é necessário que exista dados experimentais de pelo menos três sistemas ternários: água-etanol-NaCl, água-1-propanol-NaCl e água-1-butanol-NaCl. Sendo assim, foi possível obter duas listas de componentes a partir dos dados experimentais publicados na literatura. As listas de componentes são descritas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Listas de componentes utilizadas nos modelos termodinâmicos de composição local estendido para eletrólitos na estimação dos seus respectivos parâmetros de interação binária

Lista 1

<i>Solventes:</i>		<i>Eletrólitos:</i>	
Água	(1)	Acetato de potássio	(5)
Etanol	(2)		
1-Propanol	(3)		
2-Propanol	(4)		

Lista 2

<i>Solventes:</i>		<i>Eletrólitos:</i>	
Água	(1)	Cloreto de cálcio	(6)
Metanol	(2)		
Etanol	(3)		
1-Propanol	(4)		
2-Propanol	(5)		

Foram selecionados sistemas ternários publicados na literatura contendo os eletrólitos CH_3COOK e CaCl_2 e os álcoois listados na Tabela 2.1. As referências bibliográficas contendo os dados experimentais dos sistemas ternários mencionados são apresentadas na Tabela 2.2. Foram selecionados somente dados de ELV do tipo isobáricos, a sua grande maioria à pressão atmosférica. Ao todo foram utilizados 256 pontos experimentais para o conjunto de dados água-álcool- CH_3COOK e 110 para conjunto de dados água-álcool- CaCl_2 .

Tabela 2.2. Referências bibliográficas contendo os dados experimentais dos sistemas ternários utilizados neste trabalho para estimação dos parâmetros de interação binária dos modelos de composição local para eletrólitos

Sistemas: Cloreto de cálcio	Referência
Água-Metanol- CaCl_2	JAQUES & FURTER (1974)
Água-Etanol- CaCl_2	MEYER <i>et al.</i> (1991)
	WU <i>et al.</i> (1999)
Água-1-Propanol- CaCl_2	ILIUTA & THYRION (1996)
Água-2-Propanol- CaCl_2	OHE (1991, <i>apud</i> ACHARD <i>et al.</i> 1994)

Tabela 2.2. Referências bibliográficas contendo os dados experimentais dos sistemas ternários utilizados neste trabalho para estimação dos parâmetros de interação binária dos modelos de composição local para eletrólitos (Continuação)

Sistemas: Acetato de potássio	Referência
Água-Etanol-CH ₃ COOK	ZEMP & FRANCESCONI (1992)
Água-1-Propanol- CH ₃ COOK	WU <i>et al.</i> (1999)
Água-2-Propanol- CH ₃ COOK	WU <i>et al.</i> (1999)

Cálculo do coeficiente de atividade das espécies solvente

Como citado anteriormente, o equacionamento do coeficiente de atividade se baseia na combinação entre a equação PDH e a expressão para o coeficiente de atividade de um modelo de composição local, ambos normalizados na convenção simétrica.

Adotou-se como estado de referência padrão dos íons uma solução de eletrólito puro completamente dissociado, na temperatura do sistema (SONG & CHEN, 2009). Obviamente se não há solvente em solução, é impossível haver íons dissociados, muito menos em fase líquida. No entanto, estados de referência podem ser hipotéticos e servem apenas como uma base fundamental para o cálculo de propriedades (POLING *et al.*, 2001; SMITH *et al.*, 2007). O estado de referência padrão adotado para as espécies solvente é o usualmente empregado: solução líquida composta pela espécie pura, na temperatura do sistema. Vale ressaltar que os dois estados de referência adotados são normalizados na convenção simétrica.

A equação PDH (2.5), normalizada para a convenção simétrica e estado de referência dos íons em uma solução de eletrólito puro completamente dissociado, foi utilizada neste trabalho para representar as interações de longo alcance. A contribuição de curto alcance ou local foi calculada a partir das expressões já existentes na literatura para os três modelos de composição local comparados: NRTL, UNIQUAC e UNIFAC, todos normalizados na convenção simétrica e com parâmetros de interação binária expressos conforme equação (2.13).

Parâmetros estimados

Os modelos eNRTL, eUNIQUAC e eUNIFAC possuem tipos e quantidades de parâmetros diferentes entre si. O modelo eNRTL possui os parâmetros de não aleatoriedade, α_{ij} , e os parâmetros de interação binária, $\tau_{ij}^{(0)}$ e $\tau_{ij}^{(1)}$. Os modelos

eUNIQUAC e eUNIFAC possuem somente os parâmetros de interação binária, $a_{ij}^{(0)}$ e $a_{ij}^{(1)}$. O modelo eUNIQUAC usa parâmetros de interação molécula-molécula e o modelo eUNIFAC usa parâmetros de interação grupo funcional-grupo funcional. Apesar do mesmo nome, os parâmetros de interação binária são definidos de forma distinta para o modelo eNRTL e os modelos eUNIQUAC e eUNIFAC.

Vale ressaltar que os parâmetros de interação binária do modelo eNRTL são para espécies moleculares e eletrólitos associados, enquanto que, para os modelos eUNIQUAC e eUNIFAC, são estimados parâmetros para os cátions e ânions separadamente. As equações do modelo eNRTL são apresentadas no Apêndice A deste trabalho, as quais relacionam os parâmetros de interação binária e de não aleatoriedade dos eletrólitos associados com os cátions e ânions do sistema.

É possível verificar através da equação (A.5.k) que há correlação paramétrica entre o parâmetro de não aleatoriedade, α_{ij} , e o parâmetro de interação binária, τ_{ij} , para um par espécie-espécie. A multiplicação entre α_{ij} e τ_{ij} permite que esses dois parâmetros se unam em um só. Portanto, para evitar correlação paramétrica, foram estipulados valores constantes para os parâmetros de não aleatoriedade para todos os pares espécie-espécie deste trabalho, sendo estimados somente os parâmetros de interação binária τ_{ij} para o modelo eNRTL. Para as espécies solvente ou moleculares, os valores para os parâmetros de não aleatoriedade para o modelo eNRTL e para os parâmetros de interação binária dos três modelos comparados foram obtidos da biblioteca da AspenTech® e não foram estimados. Igualmente à proposta de CHEN *et al.* (1982) e MOCK *et al.* (1986), foi suposta interação nula entre os eletrólitos, de forma que os parâmetros para os pares eletrólito-eletrólito não foram estimados.

Os parâmetros estimados foram somente para os pares molécula-eletrólito. Como já citado, os parâmetros de não aleatoriedade molécula-eletrólito do modelo eNRTL tiveram seus valores obtidos da biblioteca da AspenTech® ou das referências bibliográficas. Para os parâmetros de interação binária, como já citado para evitar correlação paramétrica, somente um dos parâmetros: $\tau_{ij}^{(0)}$ ($a_{ij}^{(0)}$) ou $\tau_{ij}^{(1)}$ ($a_{ij}^{(1)}$) possuía valor durante as regressões. Para os pares água-eletrólito e eletrólito-água, foram estimados os parâmetros $\tau_{ij}^{(0)}$ e $a_{ij}^{(0)}$, utilizando-se os dados de LOBO & QUARESMA (1984) e LOBO (1981) que foram publicados somente para a temperatura de 25 °C. Para os pares álcool-eletrólito e eletrólito-água, como cada ponto experimental dos dados ELV publicados é para uma temperatura diferente, foi possível estimar os parâmetros $\tau_{ij}^{(1)}$ e $a_{ij}^{(1)}$. Não foi possível estimar parâmetros entre as espécies metanol e

acetato de potássio por não terem sido encontrados dados experimentais de ELV publicados para esses componentes.

Não foi coerente calcular desvios padrão para os parâmetros estimados porque os dados experimentais publicados apenas apresentaram desvios entre os valores previstos por modelos e os valores medidos. Assim, foi realizada mesma metodologia que os autores que publicaram modelos para prever ELV de sistemas multissolvente-eletrólitos: Apresentar os valores estimados para os parâmetros sem desvio padrão e um desvio padrão médio ou desvio absoluto médio entre o modelo e dados experimentais.

Resultados da estimação de parâmetros

Os resultados da estimação dos parâmetros de interação binária são apresentados a seguir, organizados por sistema ternário, modelo de composição local e variável de saída. Foi selecionado o desvio padrão médio, *MSD* (*mean standard deviation*), como métrica comparativa entre os modelos, determinado conforme expressão a seguir para a temperatura e fração molar da fase vapor:

$$MSD_T = \sqrt{\frac{\sum_c^{NExp} \sum_n^{NP} (T_{c,n}^{(exp)} - T_{c,n}^{(calc)})^2}{NExp \times NP}} \quad (2.16.a)$$

$$MSD_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=2}^{NM} \sum_c^{NExp} \sum_n^{NP} (y_{i,c,n}^{(exp)} - y_{i,c,n}^{(calc)})^2}{(NM - 1) \times NExp \times NP}} \quad (2.16.b)$$

Os resultados obtidos para os desvios padrão médios dos sistemas ternários contendo o acetato de potássio são apresentados na Tabela 2.3 e para os sistemas ternários contendo o cloreto de cálcio na Tabela 2.4.

Os desvios padrão médios da temperatura para os três modelos nos sistemas contendo CaCl₂ são insatisfatórios para simulação do processo de destilação extrativa. O sistema água(1)-metanol(2)-CaCl₂(3) foi o que mais se aproximou dos valores de desvios publicados pelos autores citados na seção 2.2.1. Entretanto, na regressão foram utilizados conjuntos de dados desde concentrações diluídas até valores de saturação. Vale ressaltar que os modelos apresentaram desempenho satisfatório para concentrações baixas dos eletrólitos, tanto para a temperatura quanto para a fração molar dos álcoois na fase vapor. É apresentado como exemplo para o modelo eNRTL os diagramas T-x' para o sistema água(1)-2-propanol(2)-CH₃COOK(3) – onde x' é a fração molar na fase

líquida em base livre de eletrólito – apresentados na Figura 2.1 para frações molares do eletrólito de zero, 0,013, 0,02 e 0,04 (baixas concentrações) e na Figura 2.2 para a fração molar de 0,0967 (alta concentração). Os valores estimados para os parâmetros de interação binária são apresentados na Tabela 2.5, Tabela 2.6 e Tabela 2.7.

Tabela 2.3. Desvios padrão médios para os dados experimentais de sistemas ternários água(1)-álcool(2)-CH₃COOK(3) após estimação dos parâmetros de interação binária dos modelos de composição local NRTL, UNIQUAC e UNIFAC estendidos para eletrólitos

Acetato de potássio(3)	Nº Pontos Exp.	NRTL		UNIQUAC		UNIFAC	
		T / K	y ₂	T / K	y ₂	T / K	y ₂
Água(1) Etanol(2)	145	1,6	0,052	5,0	0,073	11,3	0,226
Água(1) 1-Propanol(2)	44	1,3	0,052	2,5	0,066	9,4	0,200
Água(1) 2-Propanol(2)	67	0,8	0,028	2,2	0,057	11,1	0,230

Tabela 2.4. Desvios padrão médios para os dados experimentais de sistemas ternários água(1)-álcool(2)-CaCl₂(3) após estimação dos parâmetros de interação binária dos modelos de composição local NRTL, UNIQUAC e UNIFAC estendidos para eletrólitos

Cloreto de cálcio(3)	Nº Pontos Exp.	NRTL		UNIQUAC		UNIFAC ^(b)	
		T / K	y ₂	T / K	y ₂	T / K	y ₂
Água(1) Metanol(2) ^(c)	15	1,6	0,041	1,7	0,057	1,7	0,057
Água(1) Etanol(2)	28	7,5	0,058	5,9	0,051	21,4	0,340
Água(1) 1-Propanol(2)	56	15,9	0,105	19,1	0,136	25,0	0,157
Água(1) 2-Propanol(2)	11 ^(a)		0,013		0,021		0,151

(a) Estimação de parâmetros usando como dado experimental a fração molar da fase vapor do 2-propanol, ao invés do coeficiente de atividade.

(b) Função objetivo mista: Coeficiente de atividade como variável medida para o etanol e 1-propanol e a fração molar da fase vapor para o 2-propanol.

(c) grupo funcional metanol em UNIFAC igual à molécula em UNIQUAC.

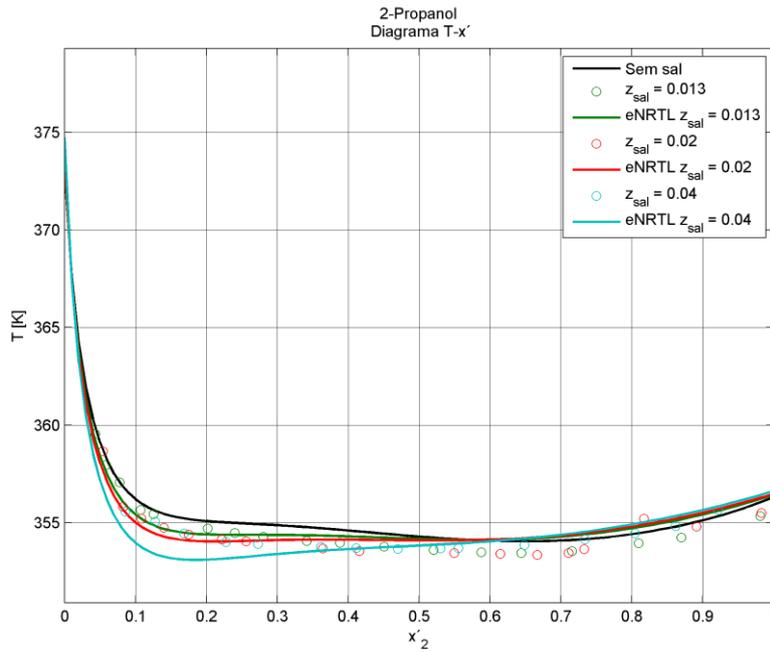


Figura 2.1. Diagrama T-x' do modelo NRTL estendido para eletrólitos (eNRTL) do sistema água(1)-2-propanol(2)-acetato de potássio(3) a 101,3 kPa para as frações molares do eletrólito de 0,013, 0,02 e 0,04. Modelo NRTL e equação PDH ambas com convenção simétrica.

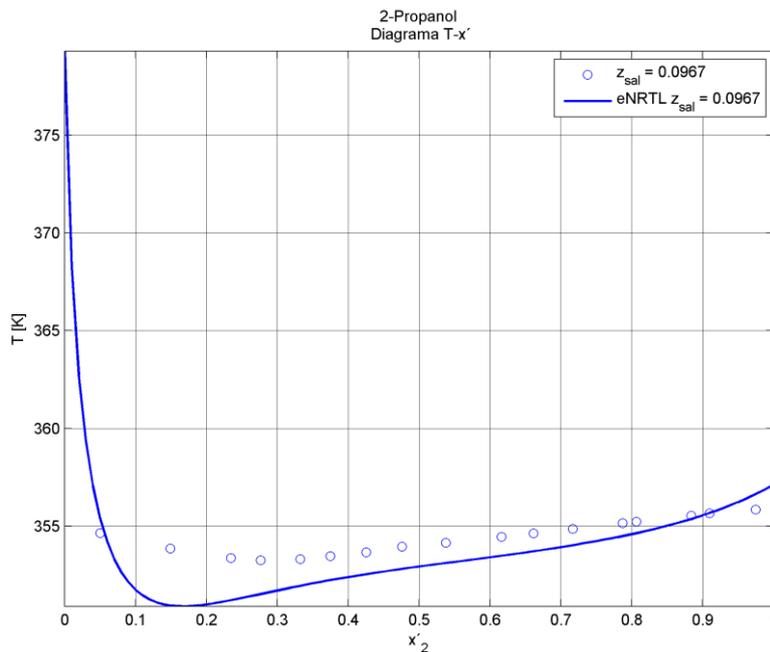


Figura 2.2. Diagrama T-x' do modelo NRTL estendido para eletrólitos (eNRTL) do sistema água(1)-2-propanol(2)-acetato de potássio(3) a 101,3 kPa para a fração molar do eletrólito de 0,0967. Modelo NRTL e equação PDH ambas com convenção simétrica.

Tabela 2.5. Valores dos parâmetros de interação binária $\tau_{ij}^{(0)}$ e $\tau_{ij}^{(1)}$ e de não aleatoriedade utilizados neste trabalho obtidos para o modelo NRTL estendido para eletrólitos. Parâmetros estimados em negrito obtidos após regressão dos dados experimentais pela minimização da função objetivo (2.14)^(f)

NRTL	Água	Metanol	Etanol	1-Propanol	2-Propanol	Acetato de potássio	Cloreto de cálcio
Água		2,7322 ^(a)	3,4578	5,4486	6,8284	-4,1217^(d)	-7,3295^(d)
		-617,27 ^(b)	-586,08	-861,18	-1.483,4	0,0000	0,0000
Metanol		0,3000 ^(c)	0,3000	0,3000	0,3000	0,2000 ^(g)	0,2000 ^(g)
		-0,6930	4,7119	0,0000	0,0000	NE	0,0000
Etanol		172,99	-1.162,3	19,555	79,539	NE	8.521,0
		0,3000	0,3000	0,3000	0,3000	0,6000 ^(g)	0,6000 ^(g)
1-Propanol		-0,8009	-2,3127	8,2606	0,1352	0,0000	0,0000
		246,18	483,84	-2.846,7	-215,74	3.173,7	14.340
2-Propanol		0,3000	0,3000	0,3000	0,3000	0,6000 ^(g)	0,6000 ^(g)
		-1,7411	0,0000	-9,7210	0,0000	0,0000	0,0000
Acetato de potássio		576,44	-8,8867	3.409,68	556,30	-162,69	385,32
		0,3000	0,3000	0,3000	0,3000	0,6000 ^(g)	0,6000 ^(g)
Cloreto de cálcio		-1,3115	0,0000	0,7014	0,0000	0,0000	0,0000
		426,40	7,9115	-58,384	-369,90	5,5695	-1.122,8
Água		0,3000	0,3000	0,3000	0,3000	0,6000 ^(g)	0,6000 ^(g)
		-1,4615^(d)	NE	0,0000	0,0000	0,0000	
Metanol		0,0000	NE	350,27	8.919,9	14.705	(e)
		0,2000 ^(g)	0,6000 ^(g)	0,6000	0,6000	0,6000	
Etanol		-2,2081^(d)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
		0,0000	-238,23	-84,151	-915,57	-373,44	(e)
1-Propanol		0,2000 ^(g)	0,6000 ^(g)	0,6000 ^(g)	0,6000 ^(g)	0,6000 ^(g)	

NE. Não estimado

(a) $\tau_{ij}^{(0)}$. (b) $\tau_{ij}^{(1)}$. (c) $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$. $\tau_{ij} = \tau_{ij}^{(0)} + \tau_{ij}^{(1)} / T [K]$. $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$.

(d) Parâmetros estimados para o sistema binário água(1)-eletrólito(2) (LOBO & QUARESMA, 1984, LOBO, 1981).

(e) Parâmetros não estimados e especificados como nulos.

(f) Parâmetros de interação binária e fator de não aleatoriedade para a água e álcoois obtidos da biblioteca da AspenTech[®] (2011).

(g) fatores de não aleatoriedade definidos conforme SONG & CHEN (2009).

Tabela 2.6. Valores dos parâmetros de interação binária $a_{ij}^{(0)}$ e $a_{ij}^{(1)}$ utilizados neste trabalho obtidos para o modelo UNIQUAC estendido para eletrólitos. Parâmetros estimados em negrito obtidos após regressão dos dados experimentais pela minimização da função objetivo (2.14)^(e)

UNIQUAC	Água	Metanol	Etanol	1-Propanol	2-Propanol	Potássio	Cálcio	Cloreto	Acetato
Água		0,6437 ^(a)	-2,4936	-2,3330	-3,3127	8,6979^(c)	3,7884^(c)	7,2703^(c)	0,5058^(c)
		-322,13 ^(b)	756,95	600,49	1045,58	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Metanol	-1,0662		-2,6509	0,0000	0,0000	NE	0,0000	0,0000	NE
	432,89		651,49	49,216	70,914	NE	1,014,3	2,359,8	NE
Etanol	2,0046	1,2891		-4,0820	-0,0260	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	-728,97	-273,69		1,433,9	97,581	361,35	1,111,3	2,103,8	-1,013,6
1-Propanol	1,7668	0,0000	5,0920		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	-651,24	-93,248	-1,815,7		-327,76	230,48	-7,988,3	1,438,8	230,19
2-Propanol	2,9234	0,0000	-0,3572	0,0000		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	-1.111,7	-169,76	22,416	221,28		216,94	347,79	1,584,4	543,75
Potássio	0,3323^(c)	NE	0,0000	0,0000	0,0000		(d)	(d)	(d)
	0,0000	NE	-159,12	-5.433,4	-6.285,3		(d)	(d)	(d)
Cálcio	0,3539^(c)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		(d)	(d)	(d)
	0,0000	821,20	241,55	1.009,7	-3.037,3	(d)	(d)	(d)	(d)
Cloreto	2,2735^(c)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		(d)	(d)	(d)
	0,0000	-3.423,4	241,56	1.009,7	-4.021,1	(d)	(d)	(d)	(d)
Acetato	0,5002^(c)	NE	0,0000	0,0000	0,0000		(d)	(d)	(d)
	0,0000	NE	-159,12	-5.230,5	-6.215,7	(d)	(d)	(d)	(d)

NE. Não estimado

(a) $a_{ij}^{(0)}$. (b) $a_{ij}^{(1)}$.

(c) Parâmetros estimados para o sistema binário água(1)-eletrólito(2) (LOBO & QUARESMA, 1984, LOBO, 1981).

(d) Parâmetros não estimados e especificados como nulos.

(e) Parâmetros de interação binária para a água e álcoois obtidos da biblioteca da AspenTech[®] (2011).

Tabela 2.7. Valores dos parâmetros de interação binária $a_{ij}^{(0)}$ e $a_{ij}^{(1)}$ utilizados neste trabalho obtidos para o modelo UNIFAC estendido para eletrólitos. Parâmetros estimados em negrito obtidos após regressão dos dados experimentais pela minimização da função objetivo (2.14)^(e)

UNIFAC	-CH ₃ -CH ₂ - -CH-	-OH	CH ₃ OH	H ₂ O	K ⁺	Ca ⁺⁺	Cl ⁻	CH ₃ COO ⁻
CH₃		0,0000 ^(a)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
-CH₂- -CH-		986,50 ^(b)	697,20	1.318,0	6.106,1	1.197,7	2.399,4	268,63
	0,0000		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
-OH	156,40		-137,10	353,50	-2.613,1	-1.091,7	-1.429,4	6.507,6
	0,0000	0,0000		0,0000	NE	0,0000	0,0000	NE
CH₃OH	16,510	249,10		-181,00	NE	-1.014,3	-2.359,8	NE
	0,0000	0,0000	0,0000		-8,6979^(c)	-3,7884^(c)	-7,2703^(c)	-0,5058^(c)
H₂O	300,00	-229,10	289,60		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	0,0000	0,0000	NE	-0,3323^(c)				
K⁺	-967,16	6.717,7	NE	0,0000		(d)	(d)	(d)
	0,0000	0,0000	0,0000	-0,3539^(c)	(d)			(d)
Ca⁺⁺	-1.223,1	-138,30	-821,20	0,0000			(d)	(d)
	0,0000	0,0000	0,0000	-2,2735^(c)	(d)	(d)		(d)
Cl⁻	-1.223,1	-138,30	3.423,4	0,0000				
	0,0000	0,0000	NE	-0,5002^(c)	(d)	(d)	(d)	
CH₃COO⁻	5.704,3	6.010,7	NE	0,0000				

NE. Não estimado

(a) $a_{ij}^{(0)}$. (b) $a_{ij}^{(1)}$.

(c) Parâmetros estimados para o sistema binário água(1)-eletrólito(2) (LOBO & QUARESMA, 1984, LOBO, 1981).

(d) Parâmetros não estimados e especificados como nulos.

(e) Parâmetros de interação binária para a água e álcoois obtidos da biblioteca da AspenTech[®] (2011).

3 Modelagem Matemática

Neste capítulo são apresentados os dois modelos de pratos utilizados nas simulações deste trabalho: modelos de equilíbrio e de não equilíbrio. Os modelos de equilíbrio consistem basicamente na resolução das equações MESH (M-balanços materiais, E-relações de equilíbrio, S-restrição das composições, H-balanço de energia) (SEADER *et al.*, 2011) e, caso deseje-se introduzir o efeito da transferência incompleta de massa no prato, pode ser introduzida equações de eficiência do prato para cada componente, corrigindo a composição da fase vapor que sai de cada prato, conforme proposto por Murphree (LOCKETT, 1986). Essa metodologia pode ser substituída com o uso dos modelos de não-equilíbrio, mais rigorosos por já possuírem em seu equacionamento as equações de transferência de calor e massa que ocorre entre as fases líquida e vapor.

Neste capítulo os dois modelos são apresentados, em caráter estacionário, descrevendo as hipóteses e considerações necessárias para permitir o tratamento de íons em solução. Basicamente, considera-se que os íons são espécies não voláteis e, com isso, não são capazes de serem transferidos para a fase vapor. Os dois modelos possuem parâmetros, propriedades e coeficientes que precisam ser calculados para completa solução do sistema algébrico de equações. Foi considerado para os dois modelos a composição molar contemplando cátions e ânions, isto é, para um sistema ternário água-álcool-eletrólito, o sistema é constituído de quatro componentes.

O modelo eNRTL de SONG & CHEN (2009) utilizado nas simulações deste trabalho e as diversas correlações para propriedades e coeficientes estão apresentados no Apêndice A e no Apêndice C. Atenção especial foi dada ao equacionamento das constantes de equilíbrio, entalpias parciais molares, coeficientes de transferência de massa, tensão superficial e viscosidade da fase líquida por se tratarem de propriedades importantes do modelo e, portanto, foram apresentadas no corpo do capítulo.

3.1 Modelagem de pratos de colunas de destilação

Colunas de destilação são modeladas basicamente como uma bateria de “flashes”, onde os fluxos das correntes de vapor e líquido estão em contracorrente. Essa abordagem clássica é utilizada desde a década dos anos 50 (STAUDT, 2007). Cada um desses “flashes” recebe o nome de “estágio” e há principalmente dois modelos para a modelagem dos mesmos: modelos de equilíbrio e modelos de não equilíbrio.

Tanto os modelos de equilíbrio quanto os modelos de não equilíbrio possuem equações de balanços de massa por componente, balanços de energia, etc. A diferença entre esses é que o primeiro considera o equilíbrio termodinâmico entre as fases líquida e vapor como um todo enquanto que o segundo faz tal hipótese somente na interface das mesmas, sendo necessária a introdução de equações de transferência de calor e massa para o cálculo da composição e temperatura das fases (TAYLOR & KRISHNA, 1993; KOOIJMAN, 1995). Como na realidade, os pratos de destilação não se encontram em equilíbrio, surgem então dois conceitos nos modelos de equilíbrio: o conceito de estágio teórico, em que as fases estão em equilíbrio termodinâmico, e o conceito de eficiência do prato, para compensar o efeito da transferência incompleta de massa e considerá-lo como um prato real (LOCKETT, 1986; KOOIJMAN, 1995).

3.1.1 Modelos de equilíbrio

Quando são usados modelos de equilíbrio para os pratos, são resolvidas as equações MESH (SEADER *et al.*, 2011). Para considerar um prato real, devem ser utilizadas correlações para calcular a eficiência do mesmo. Há diversas formas de definir tal eficiência, sendo a proposta por Murphree, a mais conhecida e utilizada (LOCKETT, 1986; KOOIJMAN, 1995):

$$E_{i,j}^{(MV)} = \frac{\bar{y}_{i,j} - \bar{y}_{i,j+1}}{y_{i,j}^{(eq)} - \bar{y}_{i,j+1}}, \quad i = 1, 2, \dots, NM \quad (3.1)$$

em que $E_{i,j}^{(MV)}$ é a eficiência de Murphree em relação à fase vapor para o i -ésimo componente no j -ésimo prato; \bar{y} é a composição molar média da fase vapor que sai do prato após misturada e $y^{(eq)}$ é a composição molar média de uma fase vapor supostamente em equilíbrio com a fase líquida imediatamente na saída do prato, isto é, com composição igual à do líquido no *downcomer*, $x^{(eq)}$.

Tais composições de vapor e líquido são relacionadas pela condição de equilíbrio termodinâmico das fases líquida e vapor (LOCKETT, 1986; SEDAER *et al.*, 2011):

$$\mathbf{y}_j^{(eq)} = \mathbf{K}_j^{(eq)} \mathbf{x}_i^{(eq)} \quad (3.2)$$

em que $\mathbf{y}^{(eq)}$ e $\mathbf{x}^{(eq)}$ são as composições molares, organizadas na forma de vetores, das fases vapor e líquida em equilíbrio, respectivamente, e $\mathbf{K}^{(eq)}$ é a matriz de constantes de

equilíbrio, a qual é diagonal com as constante de cada componente num elemento diagonal.

A equação (3.2) é utilizada para calcular uma composição de uma fase vapor hipotética em equilíbrio. Portanto, a equação (3.1) é utilizada para obter a composição real da fase vapor do prato, utilizada nas equações de balanço. Deve ser ressaltado que a composição da fase líquida não necessita de correção, conforme Murphree propôs em sua definição da eficiência. Além disso, para os íons, as equações (3.1) e (3.2) não são aplicadas, visto que esses são componentes não voláteis. Portanto, as eficiências são definidas somente para as espécies moleculares e a constante de equilíbrio para os íons é nula.

Para o caso estacionário, o perfil de pressão ao longo da coluna deve ser especificado, isto é, a pressão ao longo da coluna deve ser definida como uma variável de entrada ou parâmetro. Deve ser ressaltado que os balanços de massa são realizados por componente e englobam as duas fases. Os balanços de massa e energia são expressos respectivamente pelas seguintes equações (KOOIJMAN, 1995; SEADER *et al.*, 2011):

$$0 = F_j \mathbf{z}_j + V_{j+1} \bar{\mathbf{y}}_{j+1} + L_{j-1} \mathbf{x}_{j-1}^{(eq)} - (V_j + W_j) \bar{\mathbf{y}}_j - (L_j + U_j) \mathbf{x}_j^{(eq)} \quad (3.3)$$

$$0 = F_j h_j^{(F)} + V_{j+1} h_{j+1}^{(V)} + L_{j-1} h_{j-1}^{(L)} - (V_j + W_j) h_{j+1}^{(V)} - (L_j + U_j) h_{j-1}^{(L)} + \dot{Q}_j \quad (3.4)$$

em que F , V , L , W e U são as vazões molares da alimentação, vapor, líquido, retirada de vapor e retirada de líquido, respectivamente, para um prato; \mathbf{z} , $\mathbf{x}^{(eq)}$ e $\bar{\mathbf{y}}$ são as composições molares, organizadas na forma de vetores, da alimentação de um prato, líquido do *downcomer* e vapor que sai misturado de um prato, respectivamente; $h^{(F)}$, $h^{(V)}$ e $h^{(L)}$ são as entalpias molares da alimentação de um prato, líquido do *downcomer* e vapor que sai misturado de um prato, respectivamente, e \dot{Q} é a taxa de calor adicionado de um prato.

Cabe ressaltar que, para a equação (3.4), são utilizadas as composições $\bar{y}_{i,j}$, $\bar{y}_{i,j+1}$, $x_{i,j}^{(eq)}$ e $x_{i,j-1}^{(eq)}$ para cálculo das entalpias molares das fases vapor e líquida para os pratos j , $j+1$ e $j-1$. A relação de equilíbrio dada pela equação (3.2) é uma restrição algébrica do modelo. Há também as restrições de que o somatório das composições de ambas as fases deve ser igual à 1. Essas duas restrições são expressas por (KOOIJMAN, 1995; SEADER *et al.*, 2011):

$$\sum_{i=1}^{NC} \bar{y}_{i,j} = 1, \quad j = 1, 2, \dots, NT \quad (3.5.a)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} x_{i,j}^{(eq)} = 1, \quad j = 1, 2, \dots, NT \quad (3.5.b)$$

em que NT é o número total de pratos da coluna de destilação.

Há $2 NC+3$ equações no modelo de equilíbrio. As incógnitas são dadas por \bar{Y}_j , $\mathbf{x}_j^{(eq)}$, T_j (temperatura do estágio, presente implicitamente nas entalpias), V_j e L_j , totalizando $2 NC+3$ variáveis, portanto definindo-se o sistema algébrico de equações. As demais variáveis além das incógnitas descritas acima são classificadas como parâmetros ou variáveis de entrada e são especificadas ou calculadas a partir de correlações. Deve ser ressaltado que as variáveis referentes aos pratos j e $j+1$ também são incógnitas, sendo então possível perceber o acoplamento entre as equações e variáveis dos N pratos da coluna. Estratégias para obtenção da solução deste problema são descritas detalhadamente por SEADER *et al.* (2011).

A eficiência do prato possui uma relevância grande no modelo, pois a mesma influencia bastante os resultados obtidos em uma simulação (KOOIJMAN, 1995; STAUDT, 2007). A priori a eficiência depende do transporte de calor e massa e do perfil de escoamento no prato, fenômenos que geralmente dependem de variáveis associadas à hidráulica (LOCKETT, 1986; TAYLOR & KRISHNA, 1993). Uma forma de introduzir esses fenômenos no equacionamento do modelo de prato é adicionar as equações de transferência de calor e massa diretamente no sistema de equações (como é feito nos modelos de não-equilíbrio) e não indiretamente pela eficiência de prato. Neste trabalho foram utilizados os modelos de equilíbrio sem as eficiências de prato ou, em outras palavras, as eficiências foram sempre 100 %. As simulações para avaliar a influência dos fenômenos de transporte foram realizadas utilizando os modelos de não equilíbrio.

3.1.2 Modelos de não equilíbrio

Os modelos de não equilíbrio possuem uma estrutura de equações similar aos modelos de equilíbrio, mas sendo duplicado o número de balanços de massa e de energia porque as duas fases são avaliadas separadamente. Assim como nos modelos de equilíbrio, o perfil de pressão ao longo da coluna também é especificado para o caso estacionário. Os balanços de massa para as fases vapor e líquida são expressos,

respectivamente, pelas seguintes equações (TAYLOR & KRISHNA, 1993; KOOIJMAN, 1995):

$$0 = F_j \beta_j^{(F)} \mathbf{y}_j^{(F)} + V_{j+1} \mathbf{y}_{j+1} - (G_j + W_j) \mathbf{y}_{j+1} + \dot{\mathbf{n}}_j^{(V)} \quad (3.6.a)$$

$$0 = F_j (1 - \beta_j^{(F)}) \mathbf{x}_j^{(F)} + L_{j-1} \mathbf{x}_{j-1} - (L_j + U_j) \mathbf{x}_j + \dot{\mathbf{n}}_j^{(L)} \quad (3.6.b)$$

em que $\beta^{(F)}$ é a fração vaporizada da alimentação de um prato e $\dot{\mathbf{n}}^{(V)}$ e $\dot{\mathbf{n}}^{(L)}$ são as taxas de transferências de massa dos componentes da mistura, organizadas na forma de vetores, para as fases vapor e líquida respectivamente.

Foi adotada a convenção de que o sentido do fluxo de calor e massa é positivo quando os mesmos ocorrem para o interior da fase. As composições aqui em análise não precisam ser definidas como “médias” ou “na saída do prato”, pois foi feita a hipótese de que cada uma das fases é perfeitamente misturada, de forma que as composições são iguais em qualquer região da fase líquida e da fase vapor (TAYLOR & KRISHNA, 1993; KOOIJMAN, 1995). Em outras palavras, não estão sendo considerados efeitos de escoamento mal distribuído ao longo do prato (LOCKETT, 1986).

Como a área da interface é a mesma para as duas fases, é possível relacionar $\dot{\mathbf{n}}_j^{(V)}$ e $\dot{\mathbf{n}}_j^{(L)}$ através de um balanço de massa na interface (TAYLOR & KRISHNA, 1993; KOOIJMAN, 1995):

$$\dot{\mathbf{n}}_j^{(V)} + \dot{\mathbf{n}}_j^{(L)} = 0 \quad (3.7)$$

Os balanços de energia, para as fases vapor e líquida, são expressos pelas seguintes equações (TAYLOR & KRISHNA, 1993; KOOIJMAN, 1995):

$$0 = F_j \beta_j^{(F)} h_j^{(F)} + V_{j+1} h_{j+1}^{(V)} - (G_j + W_j) h_j^{(V)} + \dot{Q}_j^{(V)} + \dot{\varepsilon}_j^{(V)} \quad (3.8.a)$$

$$0 = F_j (1 - \beta_j^{(F)}) h_j^{(F)} + L_{j-1} h_{j-1}^{(L)} - (L_j + U_j) h_j^{(L)} + \dot{Q}_j^{(L)} + \dot{\varepsilon}_j^{(L)} \quad (3.8.b)$$

em que $\dot{Q}^{(V)}$ e $\dot{Q}^{(L)}$ são as taxas de calor adicionado nas fases vapor e líquida, respectivamente, e $\dot{\varepsilon}^{(V)}$ e $\dot{\varepsilon}^{(L)}$ são as taxas de transferência de calor para as fases vapor e líquida respectivamente.

Semelhante às taxas de transferência de massa através da interface, é possível relacionar $\dot{\varepsilon}_j^{(V)}$ e $\dot{\varepsilon}_j^{(L)}$ através de um balanço material na interface (TAYLOR & KRISHNA, 1993; KOOIJMAN, 1995):

$$\dot{\varepsilon}_j^{(G)} + \dot{\varepsilon}_j^{(L)} = 0 \quad (3.9)$$

As restrições algébricas existentes nos modelos de não equilíbrio são semelhantes às dos modelos de equilíbrio, mas com algumas diferenças e acréscimos. A relação de ELV é considerada somente na interface (TAYLOR & KRISHNA, 1993; KOOIJMAN, 1995):

$$\mathbf{y}_j^{(I)} = \mathbf{K}_j^{(eq)} \mathbf{x}_j^{(I)} \quad (3.10)$$

em que $\mathbf{y}^{(I)}$ e $\mathbf{x}^{(I)}$ são as composições molares, organizadas na forma de vetores, das fases vapor e líquida na interface, respectivamente. Cabe ressaltar que essas composições estão em equilíbrio. As restrições do somatório das composições serem iguais a 1 também existem:

$$\sum_{i=1}^{NC} y_{i,j}^{(I)} = 1, \quad j = 1, 2, \dots, NT \quad (3.11.a)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} x_{i,j}^{(I)} = 1, \quad j = 1, 2, \dots, NT \quad (3.11.b)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} y_{i,j} = 1, \quad j = 1, 2, \dots, NT \quad (3.11.c)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} x_{i,j} = 1, \quad j = 1, 2, \dots, NT \quad (3.11.d)$$

Vale ressaltar que as mesmas considerações feitas para os íons também são válidas aqui para a relação de ELV. Nota-se que há quatro restrições de somatório, pois há também as composições na interface, as quais não são iguais às composições no seio das fases. Existem mais restrições algébricas por causa da introdução das taxas de transferência de calor e massa interfaciais. As taxas de transferência de massa, $\dot{\mathbf{n}}_j^{(V)}$ e $\dot{\mathbf{n}}_j^{(L)}$, são calculadas pelas seguintes expressões, respectivamente (TAYLOR & KRISHNA, 1993; KOOIJMAN, 1995):

$$\dot{N}_{i,j}^{(V)} = c_j^{(V)} k_{i,j}^{(V)} a_j (y_{i,j} - y_{i,j}^{(I)}) + y_{i,j} \sum_{k=1}^{NM} \dot{n}_{k,j}^{(V)}, \quad i = 1, 2, \dots, NM - 1 \quad (3.12.a)$$

$$\dot{N}_{i,j}^{(L)} = c_j^{(L)} k_{i,j}^{(L)} a_j (x_{i,j}^{(1)} - x_{i,j}) + x_{i,j} \sum_{k=1}^{NM} \dot{n}_{k,j}^{(L)}, \quad i = 1, 2, \dots, NM - 1 \quad (3.12.b)$$

em que $c^{(V)}$ e $c^{(L)}$ são as concentrações molares para as fases vapor e líquida de um prato, respectivamente; $k_i^{(V)}$ e $k_i^{(L)}$ são os coeficientes de transferência de massa do i -ésimo componente para as fases vapor e líquida de um prato, respectivamente, e a é a área interfacial de transferência de massa de um prato.

As equações (3.12) não são aplicáveis para os íons porque esses são não voláteis. Assim, as expressões são válidas somente para as espécies moleculares. Para os íons, foi considerado que as composições na interface e no seio das fases são iguais, isto é:

$$\mathbf{y}_{(c,a),j} = \mathbf{y}_{(c,a),j}^{(1)} \quad (3.13.a)$$

$$\mathbf{x}_{(c,a),j} = \mathbf{x}_{(c,a),j}^{(1)} \quad (3.14.b)$$

As taxas de transferência de massa interfaciais, caso o índice i fosse até todos os NM componentes moleculares, não seriam linearmente independentes porque o somatório dos fluxos é igual a zero (TAYLOR & KRISHNA, 1993; BIRD *et al.*, 2004). Portanto, as equações totalizam $2 NM - 2$ para $2 NM$ incógnitas. É necessário então introduzir mais duas equações, uma para cada fase, para tornar o sistema algébrico determinado. Tais equações são denominadas de “condições determinantes”, em que é buscado um sistema linearmente independente. Este problema é denominado por “problema de inicialização” (*bootstrap problem*) (TAYLOR & KRISHNA, 1993; KOOIJMAN, 1995).

Geralmente é feita a hipótese da contradifusão equimolar como condição determinante em pratos de destilação, isto é, a quantidade total de matéria transferida/removida para cada fase é nula (TAYLOR & KRISHNA, 1993; KOOIJMAN, 1995). Assim, não se faz necessária a introdução de mais duas equações no modelo porque a hipótese da contradifusão equimolar já é suficiente para definir o sistema algébrico de equações. Entretanto, a quantidade de matéria transferida/removida para cada fase é, de forma mais rigorosa, resultante do balanço de energia na interface. Por exemplo, a contradifusão equimolar tem como hipótese que os calores latentes de todos os componentes são iguais, o que não necessariamente é verdade (TAYLOR & KRISHNA, 1993; BIRD *et al.*, 2004). Com isso, a forma mais rigorosa de definir a

quantidade de matéria transferida entre as fases é efetuando o cálculo das taxas de transferência de calor interfacial, $\dot{\varepsilon}_j^{(V)}$ e $\dot{\varepsilon}_j^{(L)}$. Tais taxas podem ser expressas, desprezando os termos condutivos, por:

$$\dot{\varepsilon}_j^{(V)} = \sum_{i=1}^{NM} \dot{N}_{i,j}^{(V)} h_{i,j}^{(V)} (T_j^{(I)}) \quad (3.14.a)$$

$$\dot{\varepsilon}_j^{(L)} = \sum_{i=1}^{NM} \dot{N}_{i,j}^{(L)} h_{i,j}^{(L)} (T_j^{(I)}) \quad (3.14.b)$$

Cabe ressaltar que as entalpias parciais molares de fase vapor e líquida nas expressões acima são avaliadas na temperatura da interface entre as fases. É possível perceber que as equações introduzidas para o cálculo de $\dot{\varepsilon}_j^{(V)}$ e $\dot{\varepsilon}_j^{(L)}$ são as duas que faltavam devido à dependência linear entre os fluxos de massa (TAYLOR & KRISHNA, 1993; KOOIJMAN, 1995).

Há $6NC+7$ equações no modelo de não equilíbrio. As incógnitas são dadas por \mathbf{y}_j , $\mathbf{y}_j^{(I)}$, \mathbf{x}_j , $\mathbf{x}_j^{(I)}$, $\dot{\mathbf{n}}_j^{(V)}$, $\dot{\mathbf{n}}_j^{(L)}$, $T_j^{(V)}$, $T_j^{(L)}$, $T_j^{(I)}$, $\dot{\varepsilon}_j^{(V)}$, $\dot{\varepsilon}_j^{(L)}$, V_j e L_j , totalizando $6NC+7$ variáveis, definindo-se portanto o sistema algébrico de equações. As demais variáveis além das incógnitas descritas acima são classificadas como parâmetros ou variáveis de entrada e são especificadas ou calculadas a partir de correlações. Assim como para os modelos de equilíbrio, há o acoplamento entre as equações e variáveis dos N pratos da coluna. TAYLOR & KRISHNA (1993) apresentam alguns algoritmos numéricos e exemplos resolvidos para a solução de colunas de destilação utilizando modelos de não equilíbrio.

O coeficiente de filme para o transporte de massa possui grande relevância porque é possível notar que as taxas de transferência de calor e massa interfaciais são bastante sensíveis a esse coeficiente (TAYLOR & KRISHNA, 1993; KOOIJMAN, 1995). Assim como a eficiência do prato nos modelos de equilíbrio, o coeficiente de filme depende de variáveis associadas à hidráulica (LOCKETT, 1986; TAYLOR & KRISHNA, 1993). A seguir serão apresentadas as metodologias de cálculo dos coeficientes de transporte de massa, assim como de outras propriedades e parâmetros dos modelos de equilíbrio e não equilíbrio.

3.2 Cálculo de propriedades, coeficientes e parâmetros

Como já citado, utilizou-se neste trabalho o modelo eNRTL de SONG & CHEN (2009) para obtenção dos coeficientes de atividade utilizados nos cálculos de ELV. As equações do modelo estão apresentadas no Apêndice A deste trabalho.

Foi considerado em todos os cálculos a composição molar contemplando cátions e ânions, isto é, para um sistema ternário água-álcool-eletrólito, o sistema é constituído de quatro componentes. Assim, a partir do modelo eNRTL, calculou-se as constantes de equilíbrio e as entalpias parciais molares de excesso para a fase líquida considerando uma composição molar da fase líquida com componentes moleculares, cátions e ânions.

3.2.1 Constante de equilíbrio líquido-vapor

As relações de equilíbrio líquido-vapor são necessárias para determinar a composição da fase vapor presente em equilíbrio com a fase líquida e vice-versa, essencial para determinação dos balanços de massa. No equilíbrio:

$$\hat{f}_i^{(V)} = \hat{f}_i^{(L)} \quad (3.15.a)$$

$$\hat{f}_i^{(V)} = y_i \hat{\phi}_i^{(V)}(P, T, \mathbf{y}) P \quad (3.15.b)$$

$$\hat{f}_i^{(L)} = x_i \gamma_i(T, \mathbf{x}) f_i^{o,(L)}(P, T) \quad (3.15.c)$$

nas quais foram consideradas as seguintes hipóteses:

- Gás ideal;
- Pressões baixas: Fator de correção de POYTING e coeficiente de fugacidade da *i*-ésima espécie na fase vapor iguais a 1;
- Formulação “ γ - ϕ ” utilizando o modelo eNRTL para a Energia de Gibbs de excesso.

$$\hat{\phi}_i^{(V)}(P, T, \mathbf{y}) = 1$$

$$f_i^{o,(L)}(P,T) = P_i^{\text{sat}}(T)$$

$$y_i = K_i x_i, \quad K_i = \frac{\gamma_i(T, \mathbf{x}) P_i^{\text{sat}}(T)}{P} \quad (3.16)$$

3.2.2 Entalpias parciais molares

As entalpias parciais molares são utilizadas para o cômputo das entalpias molares de uma dada fase. O conhecimento das entalpias parciais molares é essencial para determinação das entalpias das fases de um sistema, para efetuar balanços de energia. As entalpias das fases vapor e líquida são expressas conforme a seguir:

$$h^{(v)} = \sum_{i=1}^{NC} y_i h_i^{(v)} \quad (3.17.a)$$

$$h^{(L)} = \sum_{i=1}^{NC} x_i h_i^{(L)} \quad (3.17.b)$$

em que $h_i^{(v)}$ e $h_i^{(L)}$ são as entalpias parciais molares em relação ao i -ésimo componente para as fases vapor e líquida, respectivamente.

Foi adotado como referencial termodinâmico para as espécies moleculares a condição de mistura pura como gás ideal na temperatura de 273,15 K (0 °C) e pressão de 100 kPa (1 bar). Esse referencial parece inconveniente para os íons sabendo que os mesmos não são voláteis e, portanto, o referencial seria fisicamente irrealizável. Referenciais termodinâmicos precisam ser bem definidos (em condições de pressão, temperatura e composição bem definidas), independentes de serem fisicamente realizáveis ou não (PRAUSNITZ *et al.*, 1999; POLING *et al.*, 2001; SMITH *et al.*, 2007). Um tratamento diferenciado será dado para o referencial termodinâmico dos íons.

A entalpia parcial molar de uma espécie está relacionada com sua energia de Gibbs parcial molar, conforme expressão a seguir (PRAUSNITZ *et al.*, 1999; POLING *et al.*, 2001; SMITH *et al.*, 2007):

$$\frac{h_i}{RT} = -T \left[\frac{\partial (g_i/RT)}{\partial T} \right]_{P,z} \quad (3.18)$$

em que g_i é a energia de Gibbs parcial molar em relação ao i -ésimo componente.

O índice “z” foi utilizado para representar a composição de uma fase arbitrária podendo ser “y” para vapor ou “x” para líquido. A energia de Gibbs parcial molar é obtida através da integração da expressão a seguir em relação à pressão:

$$dg_i = RT d \ln \hat{f}_i, \quad \text{a } T \text{ constante} \quad (3.19)$$

$$g_i = g_i^{\circ} + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^{\circ}} \right), \quad \text{a } T \text{ constante} \quad (3.20)$$

em que g_i° é a energia de Gibbs parcial molar em relação ao i -ésimo componente puro na temperatura do sistema.

Como f_i° está na condição da pressão do referencial adotado (gás ideal), f_i° equivale à pressão do referencial, P° (1 bar). É necessário determinar g_i° a partir das condições de referência, mas como o interesse aqui é calcular entalpias, é mais conveniente relacionar $h_i^{\circ,(v)}$ e h_i° :

$$c_{P,i}^{(gi)} = \left[\frac{\partial h_i^{(gi)}}{\partial T} \right]_{P,y}$$

$$h_i^{\circ,(v)}(T) = \int_{T^{\circ}}^T c_{P,i}^{\circ,(gi)}(T') dT' \quad (3.21)$$

em que $c_{P,i}^{(gi)}$ e $c_{P,i}^{\circ,(gi)}$ são as capacidades caloríficas parciais molares à pressão constante em relação ao i -ésimo componente na condição de gás ideal e de gás ideal puro, respectivamente. Por definição, $h_i^{\circ} = 0$.

Como já mencionado, capacidades caloríficas de gás ideal para íons não são fisicamente realizáveis e como para a fase vapor não há íons, as expressões acima são válidas somente para moléculas.

Entalpia parcial molar: Fase vapor

A entalpia parcial molar de uma espécie para a fase vapor será calculada considerando somente as espécies solvente (moleculares). A energia de Gibbs parcial molar para a fase vapor é dada por:

$$g_m^{(V)} = g_m^{o,(V)} + RT \ln \left(\frac{y_m \hat{\phi}_m P}{P^\ominus} \right) \quad (3.22)$$

Aplicando a relação termodinâmica em (3.18), a entalpia parcial molar da m -ésima espécie molecular na fase vapor pode ser obtida:

$$\frac{h_m^{(V)}}{RT} = -T \left[\frac{\partial (g_m^{o,(V)}/RT)}{\partial T} \right]_{P,y} - T \left[\frac{\partial \ln [y_m \hat{\phi}_m (P/P^\ominus)]}{\partial T} \right]_{P,y}$$

$$\frac{h_m^{(V)}}{RT} = \frac{h_m^{o,(V)}}{RT} - T \left[\frac{\partial \ln [y_m (P/P^\ominus)]}{\partial T} \right]_{P,y} - T \left[\frac{\partial \ln \hat{\phi}_m}{\partial T} \right]_{P,y}$$

Como hipótese de que a fase vapor é um gás ideal, $\hat{\phi}_m = 1$ para qualquer espécie. Portanto:

$$h_m^{(V)} \equiv h_m^{o,(V)} = \int_{T^\ominus}^T \bar{C}_{P,m}^{(o,gi)}(T') dT' \quad (3.23)$$

Entalpia parcial molar: Fase líquida

Será feito primeiramente o desenvolvimento para as espécies solvente (moléculas) para em seguida desenvolver a expressão para os íons. A energia de Gibbs parcial molar de uma espécie molecular em fase líquida é dada por:

$$g_m^{(L)} = g_m^{o,(L)} + RT \ln \left(\frac{x_m \gamma_m f_m^{o,(L)}}{f_m^{o,(L)}} \right) = g_m^{o,(L)} + RT \ln (x_m \gamma_m) \quad (3.24)$$

Aplicando a relação termodinâmica em (3.18), a entalpia parcial molar da i -ésima espécie na fase líquida pode ser obtida:

$$\frac{h_m^{(L)}}{RT} = -T \left[\frac{\partial (g_m^{o,(L)}/RT)}{\partial T} \right]_{P,x} \quad \cancel{-T \left[\frac{\partial \ln x_m}{\partial T} \right]_{P,x}} \quad -T \left[\frac{\partial \ln \gamma_m}{\partial T} \right]_{P,x}$$

$$h_m^{(L)} = h_m^{o,(L)} - RT^2 \left[\frac{\partial \ln \gamma_m}{\partial T} \right]_{P,x}$$

Por definição:

$$h_m^{o,(L)} = h_m^{o,(V)} - \Delta h_m^{o,\text{vap}}$$

$$\Delta h_m^{o,\text{vap}} = RT^2 \left[\frac{\partial \ln (f_m^{o,(L)}/f_m^{\circ})}{\partial T} \right]_{P,x} = RT^2 \left[\frac{\partial \ln (P_m^{\text{sat}}/P^{\circ})}{\partial T} \right]_{P,x}$$

Portanto:

$$h_m^{(L)} = \int_{T^{\circ}}^T c_{P,m}^{o,(gi)}(T') dT' - \Delta h_m^{o,\text{vap}}(T) - RT^2 \left[\frac{\partial \ln \gamma_m}{\partial T} \right]_{P,x} \quad (3.25)$$

em que $\Delta h_m^{o,\text{vap}}$ é a entalpia molar de vaporização do m -ésimo componente molecular puro.

Expressões para a entalpia de vaporização podem ser obtidas pela diferenciação da equação de ANTOINE modificada em relação à temperatura (POLING *et al.*, 2001). Polinômios da capacidade calorífica de gás ideal para várias espécies estão publicadas na literatura (POLING *et al.*, 2001). O último termo de derivada parcial no lado direito da expressão acima é a entalpia parcial molar de excesso da m -ésima espécie molecular, a qual é obtida por diferenciação do coeficiente de atividade pelo modelo eNRTL.

A expressão em (3.25) poderia ser aplicada também para os íons. A dificuldade está na obtenção dos respectivos valores de capacidade calorífica de gás ideal e entalpia molar de vaporização. Esse problema pode ser contornado redefinindo os limites de integração em (3.19) para os íons, isto é:

$$g_{c,a}^{(L)} = g_{c,a}^{\infty,(L)} + RT \ln \left(\frac{x_{c,a} \gamma_{c,a}^* f_{c,a}^{\infty,(L)}}{f_{c,a}^{\infty,(L)}} \right) = g_{c,a}^{\infty,(L)} + RT \ln (x_{c,a} \gamma_{c,a}^*) \quad (3.26)$$

Portanto:

$$h_{c,a}^{(L)} = h_{c,a}^{\infty,(L)} - RT^2 \left[\frac{\partial \ln \gamma_{c,a}^*}{\partial T} \right]_{P,x} \quad (3.27)$$

O sobrescrito “*” indica que foi adotada a convenção assimétrica para o coeficiente de atividade e o sobrescrito “∞” é referente à diluição infinita. A entalpia parcial molar de excesso dos íons na diluição infinita é determinada pela seguinte expressão:

$$h_{c,a}^{\infty,(E)} = -RT^2 \cdot \lim_{x_{el} \rightarrow 0} \left[\frac{\partial \ln \gamma_{c,a}^*}{\partial T} \right]_{P,x} \quad (3.28)$$

Vale ressaltar que, para permitir o cálculo de entalpia conforme demonstrado, a convenção assimétrica adotada deve ser dada pelo limite da composição de todos os eletrólitos (cátions e ânions) tendendo a zero.

3.2.3 Coeficientes de transferência de massa

Os coeficientes de filme para o transporte de massa entre fases definem o grau de fracionamento promovido em um prato de destilação. Como já mencionado, esses coeficientes dependem diretamente de variáveis associadas à hidráulica (LOCKETT, 1986; TAYLOR & KRISHNA, 1993). A matriz dos coeficientes de filme pode ser determinada através do inverso da matriz da resistência ao transporte (TAYLOR & KRISHNA, 1993):

$$\mathbf{K}_j^{(v)} = \left[\mathbf{R}_j^{(v)} \right]^{-1} \quad (3.29.a)$$

$$\mathbf{K}_j^{(L)} = \left[\mathbf{R}_j^{(L)} \right]^{-1} \mathbf{\Gamma}_j \quad (3.29.b)$$

em que $\mathbf{K}^{(v)}$ e $\mathbf{K}^{(L)}$ são as matrizes dos coeficientes de transferência de massa para as fases vapor e líquida, respectivamente; $\mathbf{R}^{(v)}$ e $\mathbf{R}^{(L)}$ são as matrizes de resistência à transferência de massa para as fases vapor e líquida, respectivamente, e $\mathbf{\Gamma}$ é a matriz de

correção termodinâmica para as não-idealidades da mistura líquida. Cabe ressaltar que essas matrizes possuem dimensões $NM-1 \times NM-1$.

A matriz de correção termodinâmica é calculada a partir de um modelo para a energia de Gibbs em excesso (TAYLOR & KRISHNA, 1993), sendo utilizado o modelo eNRTL neste trabalho.

As matrizes de resistência ao transporte de massa são calculadas em função da composição molar da fase e dos coeficientes de transferência de massa binários “ideais”, entre cada par de espécies (TAYLOR & KRISHNA, 1993). Obviamente, só devem ser consideradas as espécies moleculares na transferência de massa entre as fases líquida e vapor porque os íons não são voláteis. As expressões para calcular cada elemento das matrizes são dadas por (TAYLOR & KRISHNA, 1993):

$$R_{ii}^{(V)} = \frac{y_i}{k_{iNC}^{(V)}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{NM} \frac{y_k}{k_{ik}^{(V)}}, \quad i = 1 \dots NM - 1 \quad (3.30.a)$$

$$R_{ik}^{(V)} = -y_i \left(\frac{1}{k_{ik}^{(V)}} - \frac{1}{k_{iNC}^{(V)}} \right), \quad i, k = 1 \dots NM - 1, \quad i \neq k$$

$$R_{ii}^{(L)} = \frac{x_i}{k_{iNC}^{(L)}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{NM} \frac{x_k}{k_{ik}^{(L)}}, \quad i = 1 \dots NM - 1 \quad (3.30.b)$$

$$R_{ik}^{(L)} = -x_i \left(\frac{1}{k_{ik}^{(L)}} - \frac{1}{k_{iNC}^{(L)}} \right), \quad i, k = 1 \dots NM - 1, \quad i \neq k$$

Deve-se entender como coeficientes de transferência de massa binários “ideais” um coeficiente do i -ésimo componente para uma mistura binária na condição de gás ideal (gases ou vapores) ou na condição de diluição infinita (líquidos). Existem diversas correlações publicadas na literatura para obtenção de valores para os coeficientes de transporte de massa “ideais” (TAYLOR & KRISHNA, 1993; KOOIJMAN, 1995). Foram utilizadas as correlações empíricas de CHAN & FAIR (1984) para prever valores para os coeficientes de filme das fases líquida e vapor neste trabalho. Essas correlações dependem de propriedades de transporte e termodinâmicas, as quais também devem ser estimadas por outras correlações. Todas as correlações utilizadas para o cálculo das propriedades e dos coeficientes de filme “ideais” estão apresentadas no Apêndice C deste trabalho. Atenção especial foi dada para a tensão

superficial e viscosidade da mistura líquida porque possuem influência na presença de eletrólitos e são apresentadas a seguir.

3.2.4 Tensão superficial da fase líquida

A predição de valores da tensão superficial para misturas líquidas não é efetuada simplesmente por uma regra de mistura molar com as tensões superficiais dos componentes puros (SPROW & PRAUSNITZ, 1965; SUAREZ *et al.*, 1989; POLING *et al.*, 2001). A tensão superficial de uma mistura líquida pode ser calculada a partir de correlações empíricas ou de modelos derivados da termodinâmica. Foi utilizado o método de SUAREZ *et al.* (1989) – derivado da termodinâmica – neste trabalho. O método proposto por SUAREZ *et al.* (1989) consiste em resolver $NM+1$ equações para $NM+1$ incógnitas:

$$\sigma^{(L)} = \sigma_i^{o(L)} + \frac{RT}{A_i} \ln \left(\frac{x_i^{(l)} \gamma_i^{(l)}}{x_i \gamma_i} \right), \quad i = 1, 2, \dots, NM \quad (3.31)$$

$$\sum_{i=1}^{NM} x_i^{(l)} = 1 \quad (3.32)$$

em que $\sigma^{(L)}$ e $\sigma_i^{o(L)}$ são as tensões superficiais para a mistura líquida e para o i -ésimo componente puro em fase líquida, respectivamente, e A_i é a área superficial molar do i -ésimo componente.

As $NM+1$ incógnitas são as composições na interface e a tensão superficial da mistura líquida. SUAREZ *et al.* (1989) desenvolveram o método para o caso quando não são conhecidas a composição e temperatura na interface. Para o estudo de caso deste trabalho, onde são usados modelos de não-equilíbrio capazes de calcular valores para as variáveis na interface, o método proposto por SUAREZ *et al.* (1989) deve ser modificado, o que facilita a predição da propriedade pois não é necessário resolver um subconjunto de equações algébricas. Além disso, SUAREZ *et al.* (1989) utilizaram o modelo UNIFAC de composição local para calcular os coeficientes de atividade, pois os autores propuseram o método para misturas sem íons. Neste trabalho, o método foi estendido para a presença de íons substituindo o modelo UNIFAC pelo eNRTL.

Assim, deve ser resolvida uma única equação para uma única incógnita: a tensão superficial da mistura líquida. Outra expressão, publicada por SPROW & PRAUSNITZ (1966), é mais recomendada para resolver essa equação:

$$\sum_{i=1}^{NM} \frac{x_i \gamma_i(T^{(L)}, \mathbf{x})}{\gamma_i^{(I)}(T^{(I)}, \mathbf{x}^{(I)})} \exp\left(\frac{A_i}{RT^{(I)}} \left[\sigma^{(L)} - \sigma_i^{o,(L)}(T^{(I)}) \right]\right) = 1 \quad (3.33)$$

Conhecidas as composições e temperaturas para a fase líquida no seio e na interface, a equação (3.33) pode ser resolvida por método numérico para calcular o valor da tensão superficial da mistura líquida. Deve ser ressaltado que na equação (3.33) o somatório é sobre todas as espécies moleculares, pois não há correlações para prever valores de tensão superficial para os íons ou eletrólitos puros. A composição molar utilizada não foi normalizada em uma base livre de íons, sendo utilizadas as composições molares da fase líquida calculadas para um prato nas simulações. É possível imaginar que a equação (3.33) não seria satisfeita com o somatório indo até NM componentes moleculares e o sistema possuindo NC componentes: moléculas, cátions e ânions. Entretanto, também é possível imaginar que tensões superficiais para eletrólitos puros em fase líquida teriam valores bem mais altos do que para espécies moleculares, de forma que o termo exponencial na equação seria praticamente nulo.

3.2.5 Viscosidade da fase líquida

O efeito dos íons na viscosidade de uma mistura líquida é mais significativo do que na tensão superficial (POLING *et al.*, 2001). Foi utilizado neste trabalho o modelo publicado por WANG *et al.* (2004) para calcular a viscosidade de uma mistura solvente contendo íons, o qual consiste em obter um valor de viscosidade da mistura solvente livre de íons e em seguida corrigir o valor obtido considerando a presença desses. Os autores estenderam o modelo de LENCKA *et al.* (1998), os quais consideraram somente a água como solvente para aplicação em uma mistura de solventes

O cálculo da viscosidade da mistura solvente é realizado através de uma regra de mistura, publicada por WANG *et al.* (2004), utilizando volumes molares efetivos e viscosidades dos componentes puros, assim como parâmetros de interação binária. A correção da viscosidade na presença dos eletrólitos é uma contribuição de três fatores, realizada através da seguinte expressão (WANG *et al.*, 2004):

$$\mu^{(L)} - \mu_s^{(L)} = \Delta\mu^{(LR)} + \Delta\mu^{(S)} + \Delta\mu^{(S-S)} \quad (3.34)$$

em que $\mu^{(L)}$ é a viscosidade da mistura líquida na presença dos eletrólitos; $\mu_s^{(L)}$ é a viscosidade da mistura líquida livre de eletrólitos, calculada por uma regra de mistura

ponderada por um volume molar efetivo; $\Delta\mu^{(LR)}$ é a contribuição eletrostática dos íons na viscosidade da mistura líquida, calculada pela teoria de ONSAGER & FUOSS (1932); $\Delta\mu^{(S)}$ é a contribuição individual dos íons, calculada pelos coeficientes B de JONES-DOLE (1929 *apud* WANG *et al.*, 2004) e $\Delta\mu^{(S-S)}$ é a contribuição de interações do tipo molécula-molécula na presença de cada um dos pares cátion-ânion (eletrólitos associados) em solução. As expressões para calcular cada uma dessas contribuições são apresentadas no Apêndice B deste trabalho.

WANG *et al.* (2004) realizaram regressão da regra de mistura proposta com dados experimentais publicados para a viscosidade de sistemas binários e ternários para estimação dos respectivos parâmetros de interação binária. Para o sistema binário etanol-água, foram utilizados 91 pontos experimentais na faixa de temperatura de 10 a 50 °C (KAY & BORADWATER, 1976; DIZECHI & MARSCHALL, 1982). Foi obtido um desvio relativo médio, ARD , de 9,4 %, o maior obtido comparado com outras misturas estudadas. WANG *et al.* (2004) utilizaram valores do volume molar e viscosidade dos componentes moleculares puros publicados por BARTHEL *et al.* (1997 *apud* WANG *et al.*, 2004) e DAUBERT & DANNER (1989 *apud* WANG *et al.*, 2004), respectivamente, os quais são diferentes das correlações utilizadas neste trabalho: RACKETT (1970 *apud* POLING *et al.*, 2001) e VISWANATH & NATARAJAN (1989 *apud* VISWANATH *et al.*, 2007). Assim, foi realizada nova estimação dos parâmetros do modelo proposto por WANG *et al.* (2004) usando as correlações deste trabalho para a volume molar e viscosidade dos componentes moleculares puros. Foi obtido ARD de 19,3 % com valores estimados para os parâmetros da regra de mistura do modelo de WANG *et al.* (2004), g_{ij} e k_{ij} , iguais a 0,0191 e 2,9190, respectivamente, sendo os parâmetros simétricos (parâmetros apresentados no Apêndice B). A regressão do modelo com os parâmetros estimados e correlações deste trabalho sobre os dados experimentais é apresentada na Figura 3.1 e Figura 3.2. WANG *et al.* (2004) utilizaram uma expressão igual à equação (2.13.a) para os parâmetros g_{ij} e k_{ij} , totalizando quatro parâmetros estimados na regressão ao invés de dois usados neste trabalho. As correlações de RACKETT (1970 *apud* POLING *et al.*, 2001) e VISWANATH & NATARAJAN (1989 *apud* VISWANATH *et al.*, 2007), assim como seus respectivos parâmetros para os componentes moleculares puros estão apresentadas no Apêndice C deste trabalho.

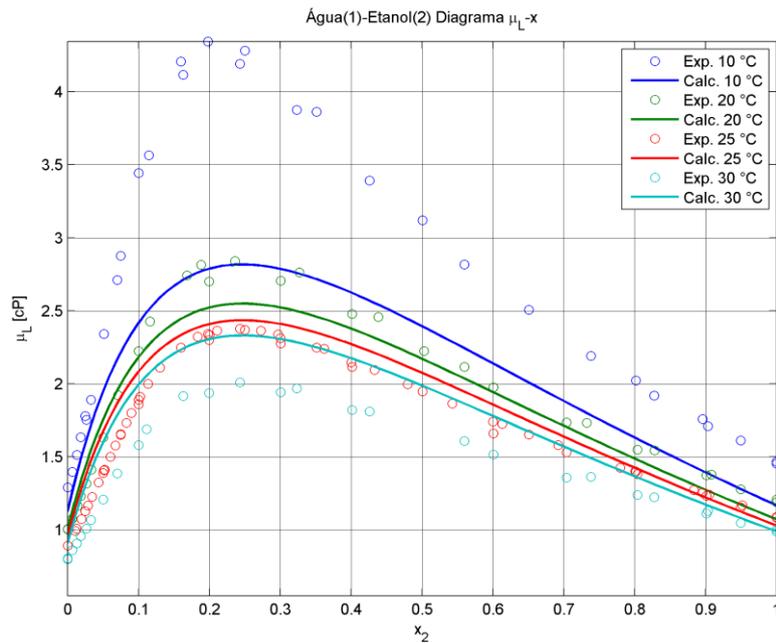


Figura 3.1. Regressão da viscosidade da mistura etanol-água em função da composição molar do etanol utilizando a regra de mistura proposta por WANG *et al.* (2004), para as temperaturas de 10, 20, 25 e 30 °C. Dados experimentais de KAY & BORADWATER (1976) e DIZECHI & MARSCHALL (1982).

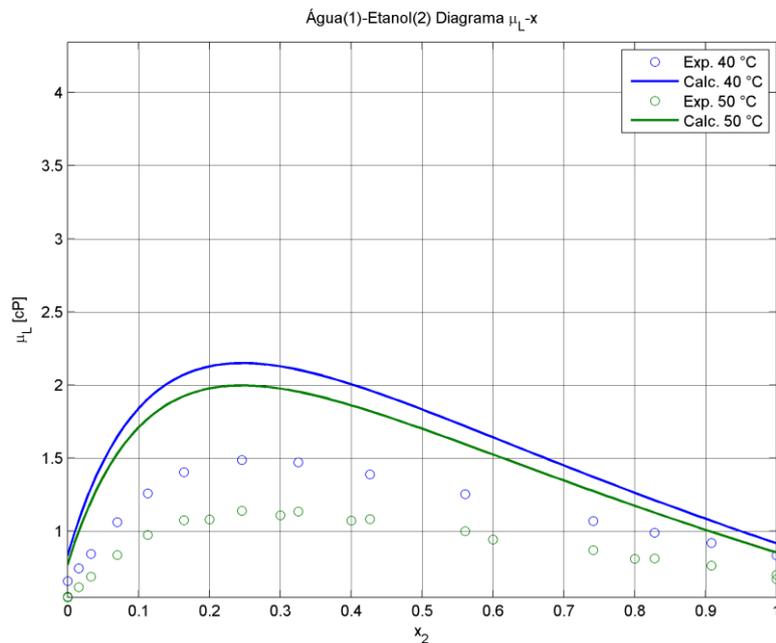


Figura 3.2. Regressão da viscosidade da mistura etanol-água em função da composição molar do etanol utilizando a regra de mistura proposta por WANG *et al.* (2004), para as temperaturas de 40 e 50 °C. Dados experimentais de KAY & BORADWATER (1976) e DIZECHI & MARSCHALL (1982).

Realizou-se uma regressão do modelo completo de WANG *et al.* (2004) – viscosidade da mistura solvente e correção na presença dos íons – para estimar os demais parâmetros do modelo presentes nas expressões dos termos usados para corrigir a viscosidade da mistura líquida na presença dos eletrólitos. Mantiveram-se inalterados os parâmetros já estimados anteriormente para a regra de mistura dos solventes. Foram utilizados os dados experimentais da mistura ternária água-etanol- CaCl_2 publicados por NOWICKA *et al.* (1988), os quais consistem em 39 pontos experimentais de três conjuntos de experimentos para as temperaturas de 20, 25 e 30 °C, todos com CaCl_2 presente na concentração de 0,05 mol/kg de solução. Obteve-se desvio relativo médio de 4,3 %. Apresenta-se na Tabela 3.1, para a mistura água-etanol- CaCl_2 , os valores estimados para os parâmetros de condutividade limite e coeficientes B de JONES-DOLE – equações do modelo de WANG *et al.* (2004) apresentadas no Apêndice B. O valor obtido para o parâmetro de interação água-etanol na presença de CaCl_2 , $D_{\text{CaCl}_2, \text{H}_2\text{O-EtOH}}$ para a expressão (B.10.a), foi de -44,0665. A regressão do modelo completo sobre os dados experimentais de NOWICKA *et al.* (1988) é apresentada na Figura 3.3.

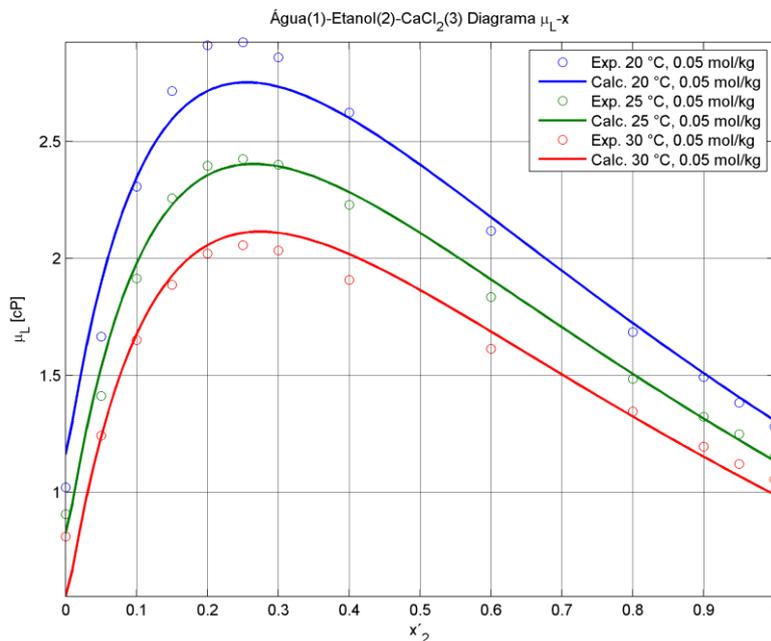


Figura 3.3. Regressão da viscosidade da mistura água-etanol- CaCl_2 em função da composição molar do etanol utilizando o modelo de WANG *et al.* (2004), para as temperaturas de 20, 25 e 30 °C e molalidade de 0,05 mol/kg para o CaCl_2 . Dados experimentais de NOWICKA *et al.* (1988).

Tabela 3.1. Valores estimados para os parâmetros de condutividade limite, modelo de WANG & ANDERKO (2003), e coeficientes B de JONES-DOLE dos íons para o modelo de WANG *et al.* (2004) após regressão dos dados experimentais do sistema ternário água-etanol- CaCl_2 publicados por NOWICKA *et al.* (1988)

Condutividade limite	$\ln(\lambda_{i,\text{H}_2\text{O}}^* \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{(L)}) = A_{i,\text{H}_2\text{O}} + \frac{B_{i,\text{H}_2\text{O}}}{T}$	
	$\ln(\lambda_{i,j}^*) = A_{i,j} + \frac{B_{i,j}}{T}$	
	Água^(a)	Etanol
Ca⁺⁺	-3.0470 ^(b)	16,4003
	33.5030 ^(c)	-43,5942
Cl⁻	-3.4051	71.3415
	216.0300	-259.5159
Coefficiente B de JONES-DOLE	$B_{i,j} = B_{i,j}^{(0)} + B_{i,j}^{(1)} \exp[-0,023(T - 273,15)]$	
	Água	Etanol
Ca⁺⁺	20,3893 ^(d)	-38,0567
	-19,6656 ^(e)	-55,1810
Cl⁻	-25,0570	17,5582
	55,2205	50,1725

(a) Parâmetros para a água não foram estimados. Obtidos de ANDERKO & LENCKA (1997).

(b) $A_{i,j}$ (c) $B_{i,j}$.

(d) $B_{i,j}^{(0)}$ (e) $B_{i,j}^{(1)}$.

4 Simulações: Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os casos simulados para a destilação extrativa usando sais inorgânicos para produção de etanol anidro. Foram realizadas seis simulações ao todo com pares do tipo com e sem eletrólito para comparação. Foi selecionado o CaCl_2 como agente salino por ser o que promove o maior efeito de *salting out* e o único com dados experimentais disponíveis para a viscosidade, conforme apresentado no Capítulo 3. Das simulações principais, duas utilizaram o modelo de equilíbrio e duas o modelo de não equilíbrio. O efeito dos álcoois secundários na destilação extrativa do etanol foi avaliado nas simulações de equilíbrio e o efeito das propriedades de transporte foi avaliado nas simulações de não equilíbrio.

4.1 Casos simulados

Um resumo descritivo de todas as simulações realizadas neste trabalho é apresentado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Resumo descritivo das simulações realizadas neste trabalho.

Casos simulados	Descrição
Caso #1	Modelo de equilíbrio. Carga binária água-etanol. Sem eletrólito.
Caso #2	Modelo de equilíbrio. Carga água-etanol. Com eletrólito (CaCl_2).
Caso #3	Modelo de equilíbrio. Carga multicomponente água-etanol + propanóis. Sem eletrólito.
Caso #4	Modelo de equilíbrio. Carga multicomponente água-etanol + propanóis. Com eletrólito (CaCl_2).
Caso #5	Modelo de não equilíbrio. Carga binária água-etanol. Sem eletrólito.
Caso #6	Modelo de não equilíbrio. Carga binária água-etanol. Com eletrólito (CaCl_2).

Todas as simulações consistiram em uma torre de destilação convencional, com alimentação única, destilado e produto de fundo. Os casos #1 e #2 tiveram como carga uma mistura água-etanol com e sem CaCl_2 e foram utilizados o modelo de equilíbrio em ambas. Para os casos #3 e #4, foi utilizado o modelo de equilíbrio para uma mistura de água-etanol-(1-propanol)-(2-propanol) com e sem CaCl_2 , enquanto que, para os casos #5 e #6, foi utilizado o modelo de não equilíbrio e cargas de mistura água-etanol com e sem CaCl_2 . Só foi possível avaliar o modelo de não equilíbrio para uma

mistura água-etanol-CaCl₂ por só haver disponíveis dados experimentais de viscosidade do CaCl₂ para essa mistura solvente. As simulações envolvendo eletrólito (CaCl₂) tiveram adição de 1 kmol/h ($2,7778 \times 10^{-4}$ kmol/s) de CaCl₂ puro no 1° prato da coluna.

Para todas as simulações, foram mantidos os mesmos parâmetros e variáveis de entrada, sendo modificados separadamente quando desejados para avaliação. Apresentam-se na Tabela 4.2 os valores utilizados para os parâmetros e variáveis utilizadas nas simulações deste trabalho. Vale ressaltar que as dimensões da torre são necessárias somente para os modelos de não equilíbrio.

Tabela 4.2. Parâmetros e variáveis de entrada para as torres de destilação das simulações de destilação extrativa para produção de etanol anidro realizadas neste trabalho^(a)

Carga		100,0 kmol/h (0,027778 kmol/s)	
Binária	Água		89,0 %
	Etanol		11,0 %
Multicomponente	Água		89,0 %
	Etanol		10,9 %
	1-Propanol		0,05 %
	2-Propanol		0,05 %
Dimensões			
Número de pratos, NT		28	
Diâmetro dos pratos, D_T		762 mm (0,762 m)	
Espaçamento entre os pratos, T_S		609,6 mm (0,6096 m)	
Altura do vertedor, h_W		50,0 mm (0,050 m)	
Comprimento do vertedor, W_L		475 mm (0,475 m)	
Área do <i>downcomer</i> /Área total, ϕ_{dc}		15,0 %	
Área dos furos/Área de borbulhamento, ϕ		10,0 %	
Variáveis operacionais			
Alimentação		Prato #21	
Razão de refluxo, RR		2,20	
Carga térmica do refeedor, \dot{Q}_R		470 kW (0,470 MW)	
Pressão de topo (condensador), P_C		100 kPa (1,00 bar)	
Pressão de fundo (refeedor), P_R		120 kPa (1,20 bar)	
Perfil de pressão ao longo da coluna		Linear ^(b)	

(a) Simulações envolvendo eletrólito. Adição de 1 kmol/h ($2,7778 \times 10^{-4}$ kmol/s) de CaCl₂ puro no 1° prato da coluna.

(b) 1° e último prato com pressões iguais à pressão do condensador e refeedor, respectivamente. Gradiente de pressão ao longo da coluna variando linearmente com o número de pratos.

Outro resumo contendo agora os resultados obtidos em simulação para as vazões, composições e recuperações de topo e fundo é apresentado na Tabela 4.3. As recuperações de topo e fundo são definidas conforme as expressões a seguir:

$$REC_i^{(D)} = \frac{Dx_i^{(D)}}{Fz_i^{(F)}} \quad (4.1.a)$$

$$REC_i^{(B)} = \frac{Bx_i^{(B)}}{Fz_i^{(F)}} \quad (4.1.b)$$

Tabela 4.3. Vazões, composições e recuperações de topo e fundo obtidas para as simulações deste trabalho

		Vazões (kmol/h)			(a)	Composições (%)			Recuperações (%)	
		Carga	Topo	Fundo		Carga	Topo	Fundo	Topo	Fundo
Equilíbrio (controle)	#1	100,0	11,57	88,43	(1)	89,0	16,5	98,5	2,20	97,8
					(2)	11,0	83,5	1,50	87,8	12,2
	#2 ^(b)	100,0	11,38	89,62	(1)	89,0	4,00	98,8	0,50	99,5
					(2)	11,0	96,0	0,10	99,2	0,80
Equilíbrio	#3	100,0	11,58	88,42	(1)	89,0	17,9	98,3	2,30	97,7
					(2)	10,9	81,5	1,70	86,6	13,4
					(3)	0,05	0,19	0,03	45,0	55,0
					(4)	0,05	0,43	0,00	99,0	1,00
Equilíbrio	#4 ^(b)	100,0	11,38	89,62	(1)	89,0	4,30	98,8	0,60	99,4
					(2)	10,9	95,3	0,1	99,4	0,60
					(3)	0,05	0,00	0,06	0,00	100,0
					(4)	0,05	0,44	0,00	100,0	0,00
Não equilíbrio	#5	100,0	11,06	88,94	(1)	89,0	16,9	98,0	2,10	97,9
					(2)	11,0	83,1	2,0	83,6	16,4
	#6 ^(b)	100,0	10,87	90,13	(1)	89,0	3,90	98,3	0,50	99,5
					(2)	11,0	96,1	0,60	95,0	5,00

(a) (1) Água. (2) Etanol. (3) 1-Propanol. (4) 2-Propanol.

(b) Simulações envolvendo eletrólito.

Como já esperado verifica-se que só é possível obter uma corrente de destilado com composição de etanol superior à 90,0 % molar (composição do ponto azeotrópico) com a adição do eletrólito, no caso CaCl₂.

Verificando um efeito dos álcoois secundários no ELV na presença de eletrólitos, através da comparação entre os casos #3 e #4, houve mudança no corte realizado na destilação porque o 1-propanol estava presente na corrente de topo e fundo sem o eletrólito (caso #3) enquanto que, com o eletrólito (caso #4), o 1-propanol é completamente enviado para a corrente de fundo.

Simplificadamente, é possível verificar um efeito pouco significativo da presença dos eletrólitos na eficiência dos pratos, em outras palavras, nas propriedades de transporte. Realizando a subtração entre as recuperações de etanol para os casos #1 e #5 e os casos #2 e #6, isto é, subtraindo valores para casos com a característica comum da presença ou não do eletrólito, obtém-se o valor de 4,2 % para a subtração entre #1 e #5 e entre #2 e #6. Ou seja, com ou sem eletrólito, a queda da recuperação foi a mesma, indicando que queda de eficiência dos pratos possa ser justificada somente pela introdução do efeito do transporte de massa no modelo e não por uma contribuição adicional dos eletrólitos nas propriedades de transporte.

Com essas informações prévias, foram elaborados alguns gráficos comparativos para avaliar os perfis ao longo da torre de destilação dos seis casos simulados para entender em maiores detalhes o efeito dos álcoois secundários no ELV e das propriedades de transporte na separação água-etanol para obtenção de etanol anidro.

São apresentadas nas Figura 4.1 e Figura 4.2 os perfis de temperatura e de composição do etanol ao longo da coluna para os casos simulados #1 e #2, isto é, modelos de equilíbrio com e sem CaCl_2 , respectivamente. Essas figuras são úteis para comparação com os demais casos buscando avaliar o efeito dos álcoois secundários e das propriedades de transporte.

4.2 Efeito dos álcoois secundários

Os álcoois secundários foram aqui representados por uma mistura equimolar do 1-propanol e 2-propanol na carga da torre de destilação para os casos de simulação #3 e #4. O principal álcool secundário presente na separação água-etanol nas usinas sucroalcooleiras é o álcool isoamílico (ou isopentanol), cuja remoção do etanol produzido é realizada por retiradas laterais na torre de retificação (LIMA *et al.*, 2001). Entretanto, não foram encontrados trabalhos experimentais publicados referentes ao ELV de sistemas água-álcool isoamílico-eletrólito, de forma que utilizou-se neste trabalho o 1-propanol e o 2-propanol para representar os álcoois secundários. Conforme Tabela 4.2, foi avaliado teor de propanóis de 0,1 % neste trabalho, valores acima da

composição encontrada em mostos fermentados de usinas sucroalcooleiras, na faixa de 0,05 % (JUNQUEIRA, 2010), para que fosse possível verificar o efeito dos álcoois secundários no ELV na presença de eletrólitos e, conseqüentemente, na separação etanol-água.

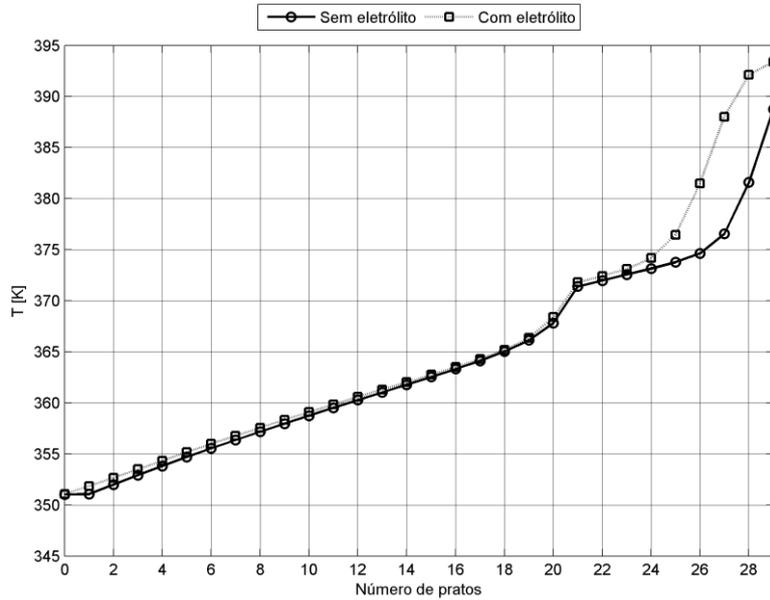


Figura 4.1. Perfil de temperatura para o modelo de equilíbrio no sistema binário água-etanol com o sem eletrólito. Simulação dos casos #1 e #2.

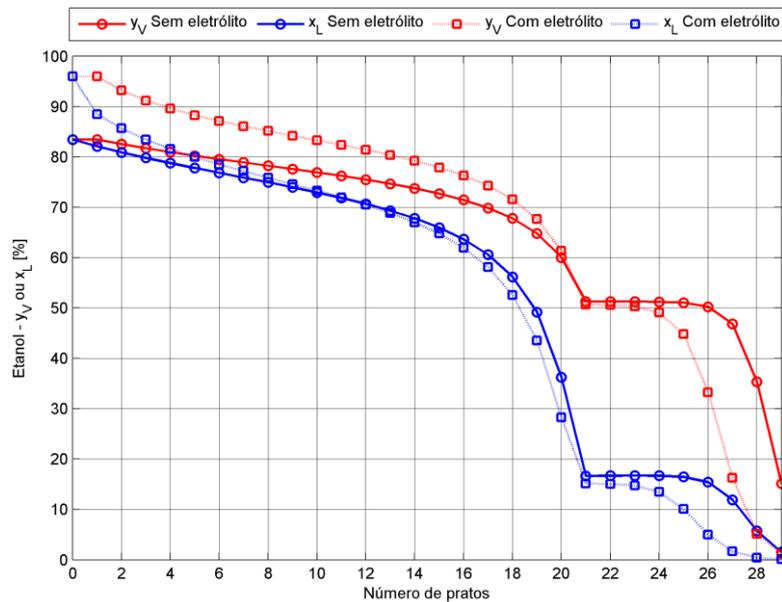


Figura 4.2. Perfil de composição do etanol nas fases vapor e líquida para o modelo de equilíbrio no sistema binário água-etanol com e sem eletrólito. Simulação dos casos #1 e #2.

A presença de eletrólitos na mistura multicomponente água-etanol-propanóis afeta de forma pouco significativa o perfil de temperatura, conforme é possível observar na Figura 4.3, mas afeta de forma expressiva o perfil de composição do etanol ao longo da coluna, conforme é possível observar na Figura 4.4. Entretanto, a melhor forma de visualizar o efeito dos álcoois secundários quando presentes eletrólitos é comparando os resultados do sistema água-etanol e água-etanol-propanóis quando presentes CaCl_2 em ambos. Isso é possível visualizando a Figura 4.5 e a Figura 4.6, onde foram apresentadas tais comparações para o perfil de temperatura e composição de etanol ao longo da coluna. É possível notar que há uma pequena elevação da temperatura dos pratos próximos à alimentação, não sendo possível fazer muitas conclusões apenas observando os perfis de temperatura. Por outro lado, visualizando a Figura 4.6, verifica-se que a presença dos propanóis (álcoois secundários) reduz a composição de etanol para ambas as fases na seção de esgotamento e aumenta na seção de absorção. É possível notar que a diferença, para cada prato, entre a composição da fase líquida e da fase vapor é maior para o sistema multicomponente do que para o sistema binário água-etanol, ou seja, há um aumento da magnitude ao transporte de massa.

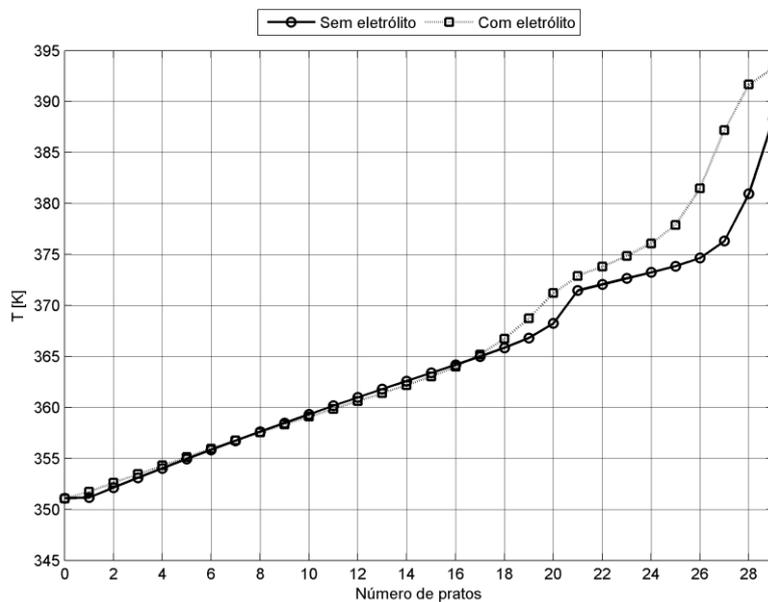


Figura 4.3. Perfil de temperatura para o modelo de equilíbrio no sistema multicomponente água-etanol-(1-propanol)-(2-propanol) com e sem eletrólito. Simulação dos casos #3 e #4.

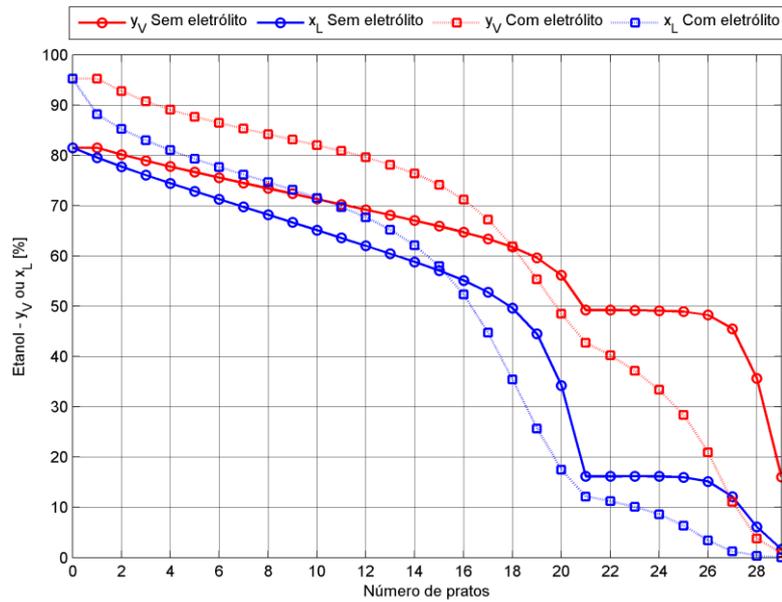


Figura 4.4. Perfil de composição do etanol nas fases vapor e líquida para o modelo de equilíbrio no sistema multicomponente água-etanol-(1-propanol)-(2-propanol) com o sem eletrólito. Simulação dos casos #3 e #4.

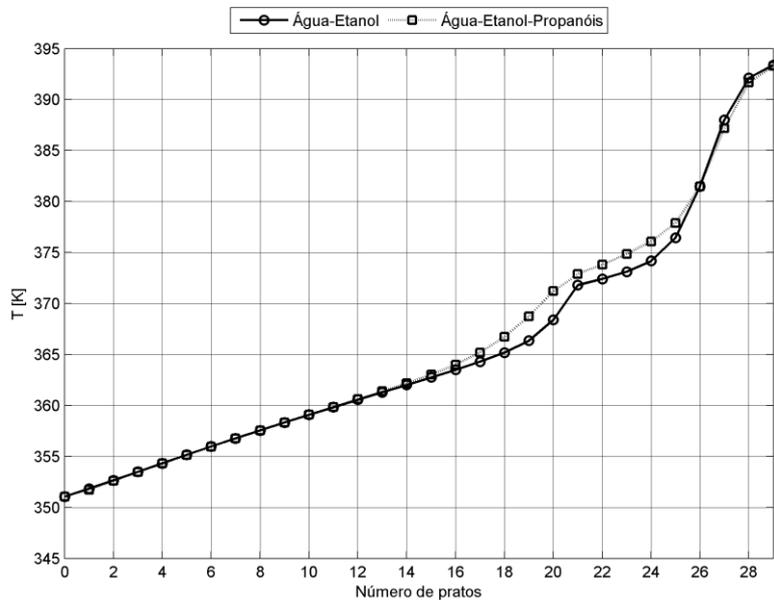


Figura 4.5. Comparação entre os perfis de temperatura para o modelo de equilíbrio dos sistemas binário água-etanol e multicomponente água-etanol-(1-propanol)-(2-propanol) com eletrólito. Simulação dos casos #2 e #4.

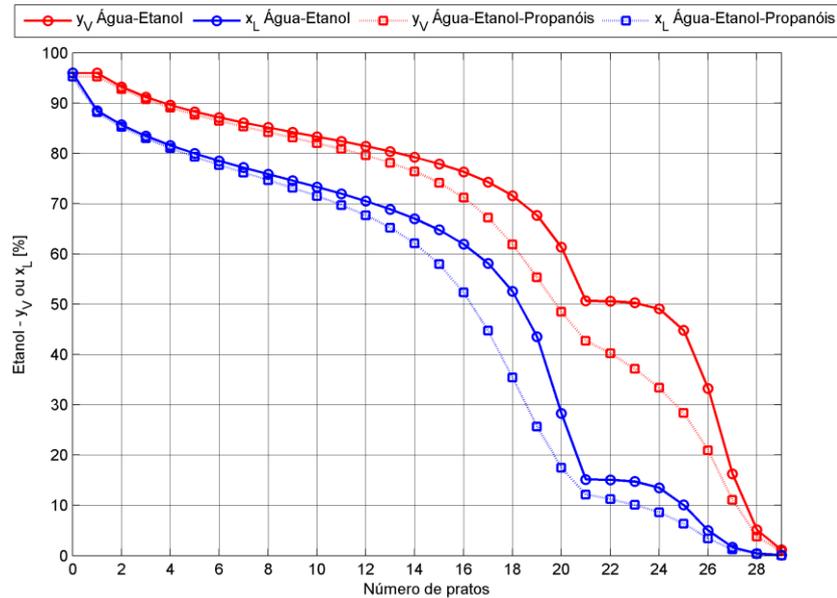


Figura 4.6. Comparação entre os perfis de composição de etanol para o modelo de equilíbrio dos sistemas binário água-etanol e multicomponente água-etanol-(1-propanol)-(2-propanol) com eletrólito. Simulação dos casos #2 e #4.

A comparação realizada na Figura 4.6 mostra a importância de considerar a presença de outros constituintes na mistura solvente quando presentes eletrólitos. Adicionando 0,1 % de propanóis na composição de carga, foi possível verificar mudança expressiva no perfil de composição do etanol ao longo da torre, quando adicionado CaCl_2 para destilação extrativa. Como já verificado pela Tabela 4.3, a presença do eletrólito mudou o corte da destilação, fazendo com que o 1-propanol fosse todo enviado para o fundo da torre e isso pode ter sido a causa para o aumento da magnitude ao transporte de massa do etanol para a fase vapor, em outras palavras, menor necessidade de pratos teóricos para promover uma mesma separação.

Além do perfil de composição do etanol, os perfis de composição para os propanóis também são importantes e estão apresentados na Figura 4.7. É possível avaliar através desses perfis qual seria o melhor prato para retirada de álcoois secundários quando na presença de eletrólitos.

São obtidos pontos de máxima composição para os dois casos simulados, #3 e #4 com e sem eletrólito respectivamente, mas nota-se que o prato onde ocorre a máxima composição muda. Além disso, para o caso com eletrólito, ocorrem dois pontos de máximo: um para a seção de absorção e outro para a seção de esgotamento da torre. Para a seção de absorção, o ponto de máximo ocorre no prato #16 sem eletrólito enquanto que ocorre no prato #19 com eletrólito, três pratos abaixo. Para a seção de

esgotamento, não há ponto de máxima composição para o caso sem eletrólito. Isso ocorre na presença do eletrólito devido à mudança no corte da coluna, sendo o 1-propanol o responsável pelos pontos de máxima composição tanto para a fase líquida quanto para a fase vapor. É possível verificar também que a curva fica menos espalhada ao redor dos pontos de máximo quando o eletrólito está presente, indicando regiões melhor definidas para retirada lateral dos álcoois secundários. Tudo aqui discutido é justificado pelo efeito de *salting out* promovido pelo eletrólito, pois facilitou a vaporização dos propanóis.

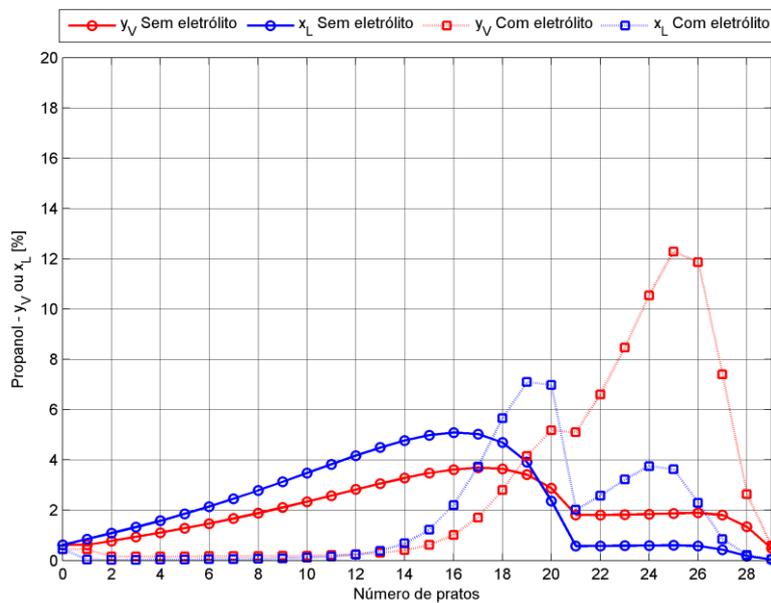


Figura 4.7. Perfil de composição do 1-propanol + 2-propanol nas fases vapor e líquida para o modelo de equilíbrio no sistema multicomponente água-etanol-(1-propanol)-(2-propanol) com e sem eletrólito, para alimentação no prato #21. Simulação dos casos #3 e #4.

Assim, foi realizada nova simulação do sistema multicomponente água-etanol-propanóis contendo eletrólitos efetuando alimentação da coluna pelo prato #16. Os resultados podem ser visualizados na Figura 4.8, sendo possível verificar menores composições de propanóis ao longo da coluna. Obviamente que o perfil de composição foi alterado pela mudança do prato de alimentação, mas também se nota que o segundo ponto de máxima composição para a fase líquida na seção de absorção ocorre no prato #15, porém bem mais espalhado que a simulação para alimentação no prato #21, Figura 4.7. Entretanto, a recuperação de etanol pelo topo caiu de 99,4 %, com alimentação no prato #21, para 98,6 %, com alimentação no prato #16. Para os dois casos, a

composição de 2-propanol no topo foi de 0,44 %, pois o CaCl_2 modificou o corte deste componente fazendo com que ele fosse completamente enviado para o topo.

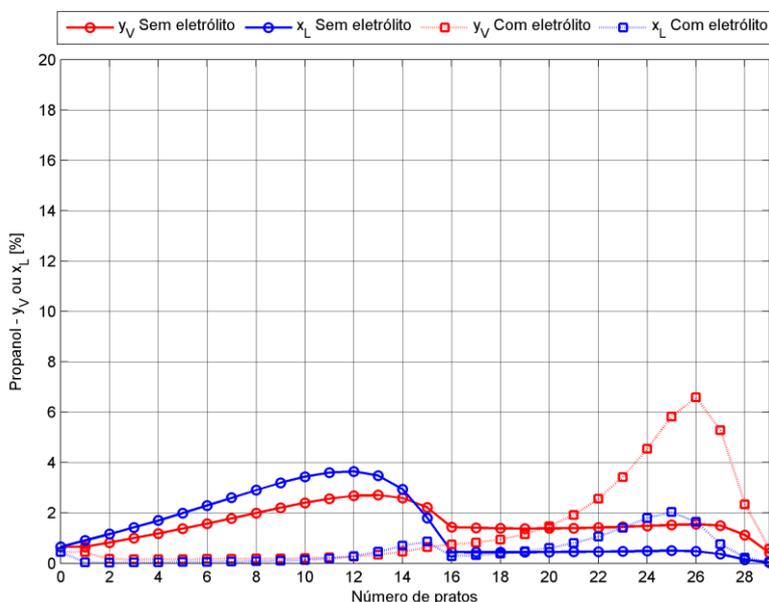


Figura 4.8. Perfil de composição do 1-propanol + 2-propanol nas fases vapor e líquida para o modelo de equilíbrio no sistema multicomponente água-etanol-(1-propanol)-(2-propanol) com e sem eletrólito, para alimentação no prato #16. Simulação dos casos #3 e #4.

Analisando os resultados apresentados, é possível concluir, para um projeto de coluna de destilação extrativa para obtenção de etanol anidro, que a escolha do prato de alimentação deve considerar a recuperação de etanol e sua contaminação com álcoois secundários. Não foi possível fazer as avaliações aqui realizadas para o álcool isoamílico, principal constituinte secundário na separação etanol-água das usinas sucroalcooleiras. Por ser menos volátil que o 2-propanol, não haveria mudança de seu ponto de corte e seria possível determinar um prato ótima para sua retirada,

4.3 Efeito das propriedades de transporte

Como já mencionado, foi verificado efeito pouco significativo da presença dos eletrólitos na eficiência dos pratos, isto é, nas propriedades de transporte que influenciam a hidráulica. Tal verificação pode ser concluída através da comparação entre os perfis ao longo das colunas de destilação simuladas para os casos #5 e #6, pois em ambas foi utilizado o modelo de não equilíbrio sendo a única diferença a presença ou não do eletrólito CaCl_2 .

Apresenta-se na Figura 4.9 o perfil de temperatura ao longo da coluna para as fases líquida e vapor na ausência e presença do eletrólito. Verifica-se aumento significativo da temperatura da fase vapor e significativa redução da temperatura da fase líquida quando adiciona-se o eletrólito na torre. Porém, assim como para o efeito dos álcoois secundários, a avaliação do perfil de temperatura não é uma boa métrica para verificar o efeito dos eletrólitos nas propriedades de transporte.

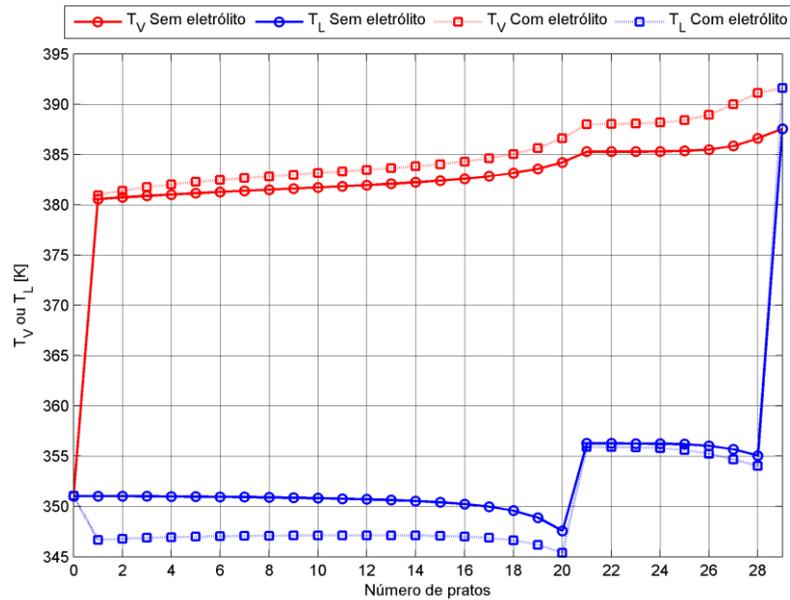


Figura 4.9. Perfil de temperatura nas fases vapor e líquida para o modelo de não equilíbrio no sistema binário água-etanol com e sem eletrólito. Simulação dos casos #5 e #6.

Avaliando diretamente a eficiência dos pratos para os casos simulados #5 e #6, utilizando a equação (3.1) para seu cômputo, verifica-se que a coluna opera com eficiências elevadas, acima de 88 % para a seção de absorção e acima de 82 % para a seção de esgotamento. O perfil da eficiência dos pratos ao longo da coluna é apresentado na Figura 4.10. Realizando uma comparação prato a prato, verifica-se que praticamente ao longo de toda a coluna as eficiências são iguais, com exceção dos últimos pratos na seção de esgotamento, obtendo-se ligeira diferença de 4 % para o último prato, #28.

Esse resultado, analisado de forma exclusiva, traria conclusões de que o projeto e dimensionamento da destilação extrativa para produção de etanol anidro seria facilitado porque seria possível modificar expressivamente o ELV da mistura etanol-água sem grandes impactos na eficiência dos pratos. Entretanto, há muitas simplificações feitas nos modelos como por exemplo as correlações serem válidas

somente para pratos perfurados e regime de escoamento misto, de bolhas e jatos. Além disso, o modelo de viscosidade de WANG *et al.* (2004) teve seus parâmetros estimados realizando regressão para um pequeno conjunto de dados experimentais em faixa de temperatura fora da aplicada nas simulações e para concentração de CaCl_2 de 0,05 mol/kg, também fora da faixa aplicada nas simulações.

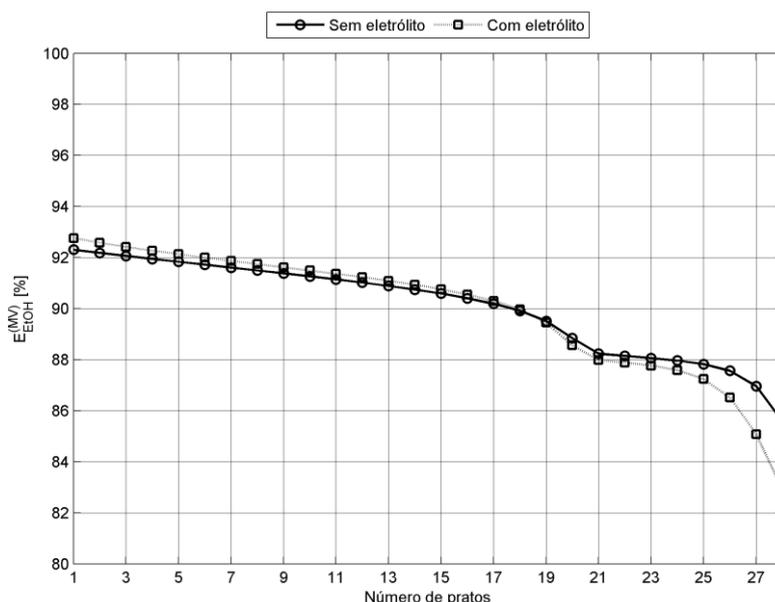


Figura 4.10. Perfil de eficiência do prato, em relação à fase vapor, para o modelo de não equilíbrio no sistema binário água-etanol com e sem eletrólito. Simulação dos casos #5 e #6.

O correto seria realizar experimentos de destilação extrativa em uma coluna de destilação convencional e avaliar o perfil obtido, e não em colunas recheadas e em regime batelada ou semi-batelada conforme apresentado no Capítulo 2. A conclusão que pode ser obtida deste trabalho é que para o regime de operação misto, de bolhas e jatos, os eletrólitos possuem pouca influência nas propriedades de transporte e, conseqüentemente, na eficiência dos pratos. Os eletrólitos influenciam basicamente o ELV devido ao efeito de *salting out* promovido por eles.

É realizada comparação, apresentada na Figura 4.11, entre os perfis de composição do etanol ao longo da coluna para o modelo de não equilíbrio na ausência e presença do eletrólito CaCl_2 , caso simulados #5 e #6. É possível verificar que há redução da composição do etanol na fase vapor para a seção de esgotamento, o que explica a queda de eficiência verificada na Figura 4.10.

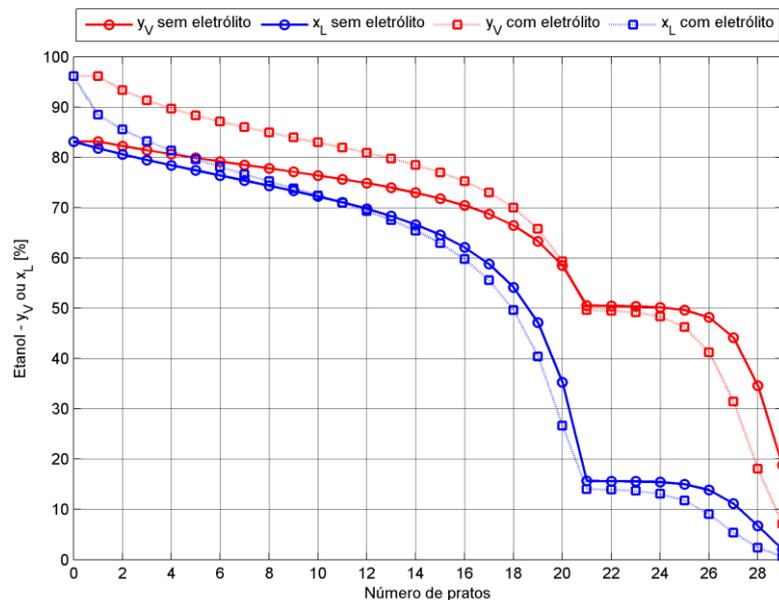


Figura 4.11. Perfil de composição do etanol nas fases vapor e líquida na ausência e presença de eletrólito no sistema binário água-etanol para o modelo de não equilíbrio. Simulação dos casos #5 e #6.

Apesar de terem sido verificadas diferenças significativas da temperatura entre os casos #5 e #6, as temperaturas para a fase líquida na seção de esgotamento em ambos os casos foram semelhantes. Como estão sendo avaliadas duas propriedades de transporte de fase líquida na separação etanol-água: viscosidade e tensão superficial, é possível concluir que o efeito dos eletrólitos nessas propriedades ocorre através de mudanças na composição da mistura solvente, ou seja, devido ao efeito de *salting out* decorrente do equilíbrio termodinâmico. Em outras palavras, a redução da eficiência nos pratos da seção de esgotamento ocorreu devido à influência dos eletrólitos no ELV, o que impactou a viscosidade e tensão superficial da fase líquida.

Por último, é apresentado na Figura 4.12 o perfil de molalidade do CaCl_2 ao longo da torre de destilação para os modelos de equilíbrio e não equilíbrio, simulação dos casos #2 e #6 respectivamente. Verifica-se que a maior concentração de eletrólito ocorre no prato #20 quando há a menor vazão de líquido que percorre pela coluna. O maior valor de concentração foi abaixo de 0,6 mol/kg, bem abaixo da saturação e dentro da faixa em que os modelos de composição local são válidos. Assim, é possível desconsiderar o ESL e a especiação no tratamento dos eletrólitos na destilação extrativa de misturas água-álcoois, o que pode facilitar bastante a termodinâmica aplicada.

O projeto de sistemas para recuperação e reciclo do sal ficam mais simples e com dimensões menores visto que a quantidade que circula pelo sistema é pequena.

Além disso, problemas de corrosão ou de incrustação são menos prováveis para essas baixas concentrações de eletrólitos.

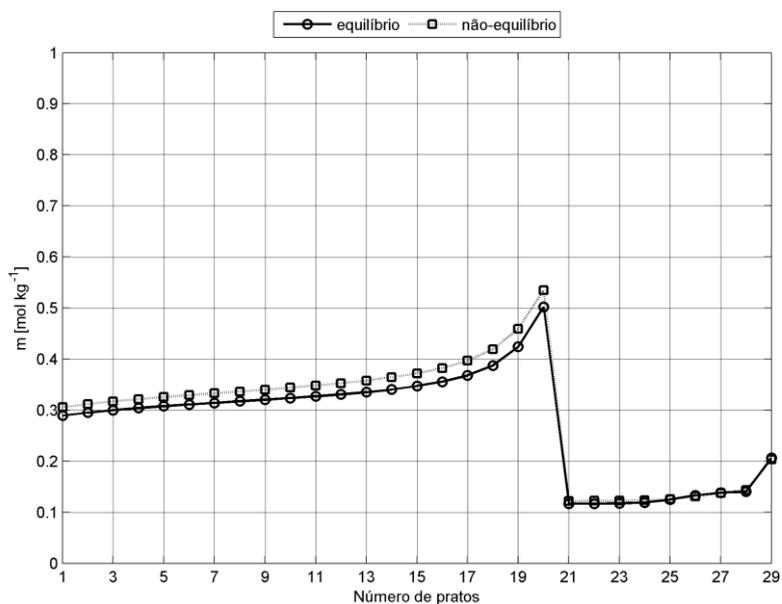


Figura 4.12. Perfil de molalidade do CaCl_2 no sistema binário água-etanol para os modelos de equilíbrio e não equilíbrio. Simulação dos casos #2 e #6.

5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Após simulação de seis casos variando a utilização de modelos de equilíbrio e não equilíbrio, presença ou ausência de álcoois secundários e presença ou ausência de eletrólitos, foi verificado que os eletrólitos possuem baixo impacto sobre a eficiência dos pratos. Realizando comparação prato a prato do perfil da eficiência dos mesmos ao longo da coluna para as simulações de não equilíbrio com e sem eletrólitos, verificaram-se valores semelhantes. Justifica-se isso concluindo que, para as concentrações baixas, suficientes para produção de etanol anidro, os eletrólitos possuem pouca influência nas propriedades de transporte. Foi possível concluir que o efeito dos eletrólitos nas propriedades de transporte da fase líquida avaliadas neste trabalho: viscosidade e tensão superficial ocorre através de mudanças na composição da mistura solvente, ou seja, devido ao efeito de *salting out*.

Esse resultado, analisado de forma exclusiva, traria conclusões de que o projeto e dimensionamento da destilação extrativa com sais para produção de etanol anidro seria facilitado porque seria possível modificar expressivamente o ELV da mistura etanol-água sem grandes impactos nas propriedades de transporte e, conseqüentemente, na eficiência dos pratos. Entretanto, há muitas simplificações feitas nos modelos utilizados neste trabalho. Assim, sugere-se para trabalhos futuros a realização de experimentos de destilação extrativa com sais em uma coluna de destilação convencional, mesmo que em escala laboratorial, e avaliar os perfis de temperatura, composição e eficiência, assim como avaliar diferentes perfis de escoamento nos pratos para concluir se os eletrólitos possuem pouca influência na eficiência dos pratos e conseqüentemente nas propriedades de transporte. Até hoje, só foram realizados experimentos em colunas recheadas e em regime batelada ou semi-batelada conforme apresentado no Capítulo 2.

Além disso, após pesquisa bibliográfica realizada para desenvolvimento deste trabalho, foram obtidos dados experimentais de ELV e de viscosidade de misturas água-álcool-eletrólito para poucos componentes, o que acarretou no uso de propanóis como representantes de álcoois secundários do mosto fermentado e não do álcool isoamílico. Além disso, para a viscosidade da mistura líquida, foram encontrados dados experimentais na presença de sais somente para a mistura água-etanol-CaCl₂, os quais tiveram experimentos realizados para uma faixa estreita de temperatura e concentração

do eletrólito, longe dos valores adotados nas simulações deste trabalho. Assim, sugere-se que novos experimentos de ELV e de avaliação das propriedades de transporte: tensão superficial e viscosidade da fase líquida sejam realizados contemplando novos componentes e eletrólitos, principalmente o álcool isoamílico, e novas faixas de temperatura e concentração dos eletrólitos, próximas aos valores de aplicação na destilação extrativa para produção de etanol anidro usando sais inorgânicos. Espera-se com esses novos dados experimentais, melhor validação dos modelos já existentes ou até novas propostas para prever valores para o ELV e propriedades de transportes.

A presença dos eletrólitos afeta significativamente o perfil de composição ao longo da coluna. Só na presença deles é possível obter etanol anidro pelo topo. O perfil de composição de álcoois secundários (aqui representados por 1-propanol e 2-propanol) altera de forma expressiva na presença de eletrólitos. Isso indica a possibilidade de alteração da retirada lateral de óleo fúsel em aplicações de destilação extrativa usando sais inorgânicos. Além disso, os resultados deste trabalho mostram o quão importante é considerar a presença de outros constituintes na mistura solvente em simulações, de projeto ou de avaliação (*rating*), em torres de destilação extrativa para produção de etanol anidro usando sais inorgânicos.

Baixas concentrações de eletrólitos, aqui neste estudo de até 0,6 mol/kg, são suficientes para alterar o equilíbrio líquido-vapor ao longo da coluna de destilação e possibilitar produção de etanol anidro. Assim, é possível aplicar de forma razoável os modelos que tratam eletrólitos completamente dissociados e sem especiação, podendo ser utilizados os modelos de composição local estendidos para eletrólitos. Esses modelos são os mais simples para o tratamento da química e termodinâmica de eletrólitos em misturas solventes, no caso água-álcoois, o que facilita a modelagem da separação líquido-vapor.

Referências Bibliográficas

ACHARD, C.; DUSSAP, C. G.; GROS, J. P., 1994, “Representation of vapour -liquid equilibria in water-alcohol-electrolyte mixtures with a modified UNIFAC group-contribution method”. **Fluid Phase Equilibria**, v. 98, pp. 71-89.

ANDERKO, A.; LENCKA, M. M., 1997, “Computation of Electrical Conductivity of Multicomponent Aqueous Systems in Wide Concentration and Temperature Ranges”. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, pp. 1932-1943.

AspenTech[®], 2011, **Aspen HYSYS. Simulation Basis Guide v7.3**. Aspen Technology, Inc., 200 Wheeler Road, Burlington, MA, USA.

BENNETT, D. L.; AGRAWAL, R.; COOK, P. J., 1983, “New Pressure Drop Correlation for Sieve Tray Distillation Columns”. **AIChE Journal**, v. 29, n. 3, pp. 434-442.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N., 2004, **Fenômenos de Transporte**. 2º ed., Rio de Janeiro, RJ, LTC.

BNDES, 2008, **Bioetanol de Cana-de-Açúcar. Energia para o Desenvolvimento Sustentável**. Banco Nacional do Desenvolvimento. ISBN: 978-85-87545-24-4. www.bioetanoldecana.org.

BRITO, R. P., 1997, **Processo de destilação extrativa: Modelagem dinâmica, simulação e avaliação de nova configuração**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campinas, Campinas, São Paulo, Brasil.

CGEE, 2010, **Química verde no Brasil: 2010-2030**. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. ISBN: 978-85-60755-31-8. www.cgee.org.br.

CHAN, H.; FAIR, J. R., 1984a, “Prediction of Point Efficiencies on Sieve Trays. 1. Binary Systems”. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 23, n. 4, pp. 814-819.

CHAN, H.; FAIR, J. R., 1984b, "Prediction of Point Efficiencies on Sieve Trays. 2. Multicomponent Systems". **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 23, n. 4, pp. 820-827.

CHEN, C.-C.; BRITT, H. I.; BOSTON, J. F.; EVANS, L. B., 1982, "Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems". **AIChE Journal**, v. 28, n. 4, pp. 588-596.

CHOU, T.-J.; TANIOKA, A., 1999, "Predicting the effect of dissolved salt on the vapour-liquid equilibria for alcohol-water-salt systems". **Institution of Chemical Engineers. Trans IChemE**, v. 77, Part A, pp. 329-334.

DIZECHI, M.; MARSCHALL, E., 1982, "Viscosity of Some Binary and Ternary Liquid Mixtures". **Journal of Chemistry and Engineering Data**, v. 27, pp. 358-363.

FIGUEROA, J. J.; HOSS LUNELLI, B.; MACIEL FILHO, R; WOLF MACIEL, M. R., 2012, "Improvements on anhydrous ethanol production by extractive distillation using ionic liquid as solvent". **Procedia Engineering**, v. 42, pp. 1016-1026.

FURLAN, F. F., 2012, **Desenvolvimento de ambiente integrado para simulação e otimização estática da produção de etanol a partir de bagaço de cana-de-açúcar por rota bioquímica**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil.

GALAN, M. A.; LABRADOR, M. D.; ALVAREZ, J. R., 1980, "Salt effect in liquid-vapor equilibrium: ethanol-water system saturated with strontium bromide, barium nitrate, and strontium nitrate". **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 25, pp. 7-9.

HÁLA, E., 1983, "Vapor-liquid equilibria of strong electrolytes in systems containing mixed solvent". **Fluid Phase Equilibria**, v. 13, pp. 311-319.

HASHEMI, N.; PAZUKI, G.; VOSSOUGH, M., HEMMATI, S.; SABOOHI, Y., 2011, "Application of a new gibbs energy equation to model a distillation tower for production of pure ethanol". **Chemical Engineering & Technology**, v. 34, n. 10, pp. 1715-1722.

HOFHUIS, P. A. M., 1980, **Flow regimes on sieve trays for gas-liquid contacting**. Ph.D Dissertation, Delft University of Technology, Delft, Netherlands. Disponível em: <<http://repository.tudelft.nl>>. Acesso em: 26 fev 2015.

HUSSAIM, M. A. M.; ANTHONY, J. L.; PFROMM, P. H., 2012, “Reducing the energy demand of corn-based fuel ethanol through salt extractive distillation enabled by electro dialysis”. **AIChE Journal**, v. 58, n. 1, pp. 163-172.

ILIUTA, M. C.; THOMSEN, K.; RASMUSSEN, P., 2000, “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, pp. 2673-2686.

ILIUTA, M. C.; THYRION, F. C., 1996, “Effect of calcium chloride on the isobaric vapor-liquid equilibrium of 1-propanol + water”. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 41, pp. 402-408.

JAKUES, D.; FURTER, W. F., 1974, “Effect of a dissolved Salt on vapor-liquid equilibrium with liquid composition held constant”. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 13, n. 3, pp. 238-241.

JAKUES, D., 1977, “Evaluation of isobaric liquid-vapor equilibrium data for alcohol-water systems saturated with salt”. **Industrial & Engineering Chemistry Process, Design and Development**, v. 16, n. 1, pp. 129-132.

JÖDECKE, M.; KAMPS, A. P.-S.; MAURER, G., 2005, “Experimental investigation of the influence of NaCl on the vapor-liquid equilibrium of CH₃OH + H₂O”. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 50, pp. 138-141.

JUNQUEIRA, T. L., 2010, **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**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campinas, Campinas, São Paulo, Brasil.

KAY, R. L.; BROADWATER, T. L., 1976, "Solvent Structure in Aqueous Mixtures. III. Ionic Conductances in Ethanol-Water Mixtures at 10 and 25 °C". **Journal of Solution Chemistry**, v. 5, n. 1, pp. 57-76.

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

KOOIJMAN, A., 1995, **Dynamic Nonequilibrium Column Simulation**. Ph.D. Dissertation, Clarkson University, Potsdam, New York, USA. Disponível em: <chemsep.de/downloads/docs/HarryKooijman.pdf>. Acesso em: 13 nov. 2012.

LENCKA, M. M.; ANDERKO, A.; SANDERS, S. J.; YOUNG, R. D., 1998, "Modeling Viscosity of Multicomponent Electrolyte Solutions". **International Journal of Thermophysics**, v. 19, n. 2, pp. 367-378.

LIGERO, E. L.; RAVAGNANI, T. M. K., 2003, "Dehydration of ethanol with salt extractive distillation – a comparative analysis between processes with salt recovery". **Chemical Engineering & Processing**, v. 42, pp. 543-552.

LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W., 2001, **Biotecnologia Industrial. Processos Fermentativos e Enzimáticos**. v. 3, 1º ed., São Paulo, SP, Brasil, Edgar Blucher.

LLANO-RESTREPO, M.; AGUILAR-ARIAS, J., 2003, "Modeling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol". **Computers & Chemical Engineering**, v. 27, pp. 527-549.

LOBO, V. M. M., 1981, **Electrolytes Solutions: Literature Data on Thermodynamic and Transport Properties**. 1º ed, v. 1, Coimbra Editora.

LOBO, V. M. M.; QUARESMA, J. L., 1984, **Electrolytes Solutions: Literature Data on Thermodynamic and Transport Properties**. 1º ed, v. 2, Coimbra Editora.

LOCKETT, M. J., 1986, **Distillation Tray Fundamentals**. 1° ed., Cambridge, UK, Cambridge University Press.

MACEDO, E. A.; SKOVBORG, P.; RASMUSSEN, P., 1990, "Calculation of phase equilibria for solutions of strong electrolytes in solvent-water mixtures". **Chemical Engineering Science**, v. 45, n. 4, pp. 875-882.

MEYER, T.; POLKA, H.-M.; GMEHLING, J., 1991, "Low-pressure isobaric vapor-liquid equilibria of ethanol-water mixtures containing electrolytes". **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 36, pp. 340-342.

MOCK, B.; EVANS, L. B.; CHEN, C.-C., 1986, "Thermodynamic Representation of Phase Equilibria of Mixed-Solvent Electrolyte Systems". **AIChE Journal**, v. 32, n. 10, pp. 1655-1664.

NATARAJAN, T. S.; SRINIVASAN, D., 1980, "Effect of sodium nitrate on the vapor-liquid equilibria of the methanol-water system". **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 25, pp. 218-221.

NOWICKA, B.; KACPERSKA, A.; BARCZYNSKA, J.; BALD, A.; TANIEWSKA-OSINSKA, S., 1988, "Viscosity of Solutions of NaI and CaCl₂ in Water-Ethanol and of NaI in Water-Tetrahydrofuran Mixtures". **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1**, v. 84, n. 11, pp. 3877-3884.

O'KEEFFE, S.; SCHULTE, R. P. O.; SANDERS, J. P. M.; STRUIK, P. C., 2012, "II. Economic assessment for first generation green biorefinery (GBR): Scenarios for an Irish GBR blueprint". **Biomass and Bioenergy**, v. 41, pp. 1-13.

ONSAGER, L.; FUOSS, R. M., 1932, "Irreversible process in electrolyte. Diffusion, conductance and viscous flow in arbitrary mixtures of strong electrolytes". **Journal of Physical Chemistry**, v. 36, pp. 2689-2778.

PINTO, R. T. P.; WOLF-MACIEL, M. R.; LINTOMEN, L., 2000, "Saline extractive distillation process for ethanol purification". **Computers & Chemical Engineering**, v. 24, pp. 1689-1694.

PITZER, K. S., 1973, "Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations". **The Journal of Physical Chemistry**, v. 77, n. 2, pp. 268-277.

PITZER, K. S., 1980, "Electrolytes. From Dilute Solutions to Fused Salts". **Journal of the American Chemical Society**, v. 102, n. 9, pp. 2902-2906.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P., 2001, **The Properties of Gases and Liquids**. 5^o ed., McGraw Hill, ISBN: 0-07-149999-7, DOI: 10.1036/0070116822.

POLKA, H.-M.; GMEHLING, J., 1994, "effect of calcium nitrate on the vapor-liquid equilibria of ethanol + water and 2-propanol + water". **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 39, pp. 621-624.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; DE AZEVEDO, E. G., 1999, **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 1^o ed., Upper Saddle River, NJ, USA, Prentice Hall.

QUIJADA-MALDONADO, E.; AELMANS, T. A. M.; MEINDERSMA, G. W.; de HANN, A. B., 2013, "Pilot plant validation of a rate-based extractive distillation model for water-ethanol separation with the ionic liquid [emim][DCA] as solvent". **Chemical Engineering Journal**, v. 223, pp. 287-297.

RAMÍREZ-CORONA, N., EK, N.; JIMÉNEZ-GUTIÉRREZ, A., 2015, "A method for the design of distillation systems aided by ionic liquids". **Chemical Engineering & Processing**, v. 87, pp. 1-8.

RAJENDRAN, M.; RENGANARAYANAN, S.; SRINIVASAN, D., 1991, "Salt effect in phase equilibria and heat of mixing: effect of dissolved inorganic salts on the liquid-liquid equilibria of ethyl acetate-2-propanol-water system and the vapor-liquid equilibria and heat of mixing of its constituent binaries". **Fluid Phase Equilibria**, v. 70, pp. 65-106.

SANDER, B.; FREDENSLUND, P.; RASMUSSEN, P., 1986, "Calculation of vapour-liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using an extended UNIQUAC equation". **Chemical Engineering Science**, v. 41, pp. 1171-1183.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K., 2011, **Separation Process Principles. Chemical and Biochemical Operations**. 3^o ed., EUA, John Wiley & Sons.

SEIDER, W. D.; SEADER, J. D.; LEWIN, D. R.; WIDAGDO, S., 2009, **Product Design and Process Design Principles. Synthesis, Analysis and Evaluation**. 3^o ed., EUA, John Wiley & Sons.

DA SILVA, J. I. S., 2012, **Simulação dinâmica do processo de destilação de bioetanol em simulador baseado em equações (EMSO)**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M., 2007, **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7^o ed., Rio de Janeiro, RJ, Brasil, LTC.

SOARES, R. B.; PESSOA, F. L. P.; MENDES, M. F., 2015, "Dehydration of ethanol with different salts in a packed distillation column". **Process Safety and Environmental Protection**, v. 93, pp. 147-153.

SONG, Y.; CHEN, C.-C., 2009, "Symmetric Electrolyte Nonrandom Two-Liquid Activity Coefficient Model". **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, pp. 7788-7797.

SPROW, F. B.; PRAUSNITZ, J. M., 1966, "Surface Tensions of Simple Liquid Mixtures". **Transactions of the Faraday Society**, v. 62, pp. 1105-1111.

STAUDT, P. B., 2007, **Modelagem e Simulação Dinâmica de Colunas de Destilação**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFGRS), Porto Alegre, RS, Brasil.

SUAREZ, J. T.; TORRES-MARCHAL, C.; RASMUSSEN, P., 1989, "Prediction of surface tensions of nonelectrolyte solutions". **Chemical Engineering Science**, v. 44, n. 3, pp. 782-786.

TAY, D. H. S.; NG, D. K. S., 2012, "Multiple-cascade automated targeting for synthesis of a gasification-based integrated biorefinery". **Journal of Cleaner Production**, v. 34, pp. 38-48.

TAYLOR, R.; KRISHNA, R., 1993, **Multicomponent Mass Transfer**. 1° ed., EUA, John Wiley & Sons.

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

VERCHER, E.; MUÑOZ, R.; MARTINEZ-ANDREU, A., 1991, "Isobaric vapor-liquid equilibrium data for the ethanol-water-potassium acetate and ethanol-water-(potassium Acetate/sodium Acetate) systems". **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 36, pp. 274-277.

VERCHER, E.; ORCHILLÉS, V.; GONZÁLEZ-ALFARO, V.; MARTINEZ-ANDREU, A., 2005, "Isobaric vapor-liquid equilibria for 1-propanol +water + copper(II) chloride at 100 kPa". **Fluid Phase Equilibria**, v. 227, pp. 239-244.

VERCHER, E.; ORCHILLÉS, V.; MIGUEL, P. J.; GONZÁLEZ-ALFARO, V.; MARTÍNEZ-ANDREU, A., 2006, "Isobaric vapor-liquid equilibria for acetone + methanol + lithium nitrate at 100 kPa". **Fluid Phase Equilibria**, v. 250, pp. 131-137.

VERCHER, E.; PEÑA, M. P.; MARTINEZ-ANDREU, A., 1996, "Isobaric vapor-liquid equilibrium for ethanol + water + strontium nitrate". **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 41, pp. 748-751.

VERCHER, E.; ROJO, F. J.; MARTINEZ-ANDREU, A., 1999, "Isobaric vapor-liquid equilibria for 1-propanol + water + calcium nitrate". **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 44, pp. 1216-1221.

VERCHER, E.; VÁSQUEZ, M. I.; MARTINEZ-ANDREU, A., 2002, "Isobaric vapor-liquid equilibria for 1-propanol + water + lithium nitrate at 100 kPa". **Fluid Phase Equilibria**, v. 202, pp. 121-132.

VISWANATH, D. S.; GHOSH, T. K.; PRASAD, D. H.; DUTT, N. V. K.; RANI, K. Y., 2007, **Viscosity of Liquids. Theory, Estimation, Experiment and Data**. 1^o ed, Netherlands, Dordrecht, Springer, ISBN-10: 1-4020-5482-3, ISBN-13: 978-1-4020-5482-2.

WANG, P.; ANDERKO, A.; YOUNG, R. D., 2002, "A speciation-based model for mixed-solvent electrolyte systems". **Fluid Phase Equilibria**, v. 203, pp. 141-176.

WANG, P.; ANDERKO, A.; YOUNG, R. D., 2004, "Modeling viscosity of concentrated and mixed-solvent electrolyte systems". **Fluid Phase Equilibria**, v. 226, pp. 71-82.

WANG, P.; ANDERKO, A., 2003, "Modeling Self-Diffusion in Mixed-Solvent Electrolyte Solutions". **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, pp. 3495-3504.

WU, W. L.; ZHANG, Y. M.; LU, X. H.; WANG, Y. R.; SHI, J.; LU, B. C.-Y., 1999, "Modification of the Furter equation and correlation of the vapor-liquid equilibrium for mixed-solvent electrolyte systems". **Fluid Phase Equilibria**, v. 154, pp. 301-310.

YAO, J.; LI, H.; HAN, S., 1999, "Vapor-liquid equilibrium data for methanol-water-NaCl at 45 °C". **Fluid Phase Equilibria**, v. 162, pp. 253-260.

YANG, S.-O.; LEE, C. S., 1998, "Vapor-liquid equilibria of water + methanol in the presence of mixed salts". **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 43, pp. 558-561.

ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; SALABAT, A., 1997, "Phase diagrams of aliphatic alcohols + magnesium sulfate + water". **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 42, pp. 1241-1243.

ZEMP, R. J.; FRANCESCONI, Z., 1992, "Salt effect on phase equilibria by a recirculating still". **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 37, pp. 313-316.

ZENG, L.; LI, Z., 2015, "A new process for fuel ethanol dehydration based on modeling the phase equilibria of the anhydrous MgCl_2 + Ethanol + Water System". **AIChE Journal**, v. 61, n. 2, pp. 664-676.

ZUIDERWEG, F. J., 1982, "Sieve trays. A view on the state of the art". **Chemical Engineering Science**, v. 37, n. 10, pp. 1441-1464.

Apêndice A

Modelo NRTL estendido para eletrólitos – eNRTL

Estão apresentadas aqui as equações necessárias para o cômputo dos coeficientes de atividade para cálculos de equilíbrio líquido-vapor utilizando a formulação “ γ - ϕ ” nas simulações realizadas neste trabalho. Foi utilizado o modelo NRTL estendido para eletrólitos (eNRTL) de SONG & CHEN (2009), o qual consiste em expressões normalizadas na convenção simétrica para as contribuições eletrostáticas e de curto alcance da energia de Gibbs em excesso. A contribuição eletrostática é dada pela equação de PITZER-DEBYE-HÜCKEL (PITZER, 1973; PITZER, 1980) e a contribuição de curto alcance pelo modelo de composição local NRTL conforme publicado por SONG & CHEN (2009).

Os coeficientes de atividade do i -ésimo componente pelo modelo eNRTL são determinados através de dois termos:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{(\text{PDH})} + \ln \gamma_i^{(\text{LC})} \quad (\text{A.1})$$

A.1 Contribuição de longo alcance

O termo com sobrescrito “PDH” é referente às interações íon-íon de longo alcance, conforme equação PDH. O cômputo desse termo é dado pelas seguintes expressões:

$$\ln \gamma_i^{(\text{PDH})} = -A_\varphi \left[\frac{2z_i^2}{\rho} \ln \left(\frac{1 + \rho \sqrt{I_x}}{1 + \rho \sqrt{I_x^0}} \right) + \frac{z_i^2 \sqrt{I_x} - 2I_x^{3/2}}{1 + \rho \sqrt{I_x}} - \frac{2I_x / \sqrt{I_x^0}}{1 + \rho \sqrt{I_x^0}} \left(n \frac{\partial I_x^0}{\partial n_i} \right) \right] \quad (\text{A.2.a})$$

$$A_\varphi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_{AV}}{v_S^{(L)}} \right)^{1/2} \left(\frac{q_e^2}{\epsilon_S^{(L)} k_B T} \right)^{3/2} \quad (\text{A.2.b})$$

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{NC} x_i z_i^2 \quad (\text{A.2.c})$$

$$I_x^0 = \frac{1}{2} \sum_{c=1}^{N^+} x_c^0 z_c^2 + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^{N^-} x_a^0 z_a^2 \quad (\text{A.2.d})$$

$$x_{c,a}^0 = \frac{x_{c,a}}{\sum_{c'=1}^{N^+} x_{c'} + \sum_{a'=1}^{N^-} x_{a'}} \quad (\text{A.2.e})$$

$$n \frac{\partial I_x^0}{\partial n_i} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{(N^+, N^-)} z_j^2 n \frac{\partial x_j^0}{\partial n_i}, \quad i, j = c, a \quad (\text{A.2.f})$$

$$n \frac{\partial x_j^0}{\partial n_i} = \frac{\delta_{ij} - x_j^0}{\sum_{c'=1}^{N^+} x_{c'} + \sum_{a'=1}^{N^-} x_{a'}}, \quad i, j = c, a \quad (\text{A.2.g})$$

em que ρ é um parâmetro do modelo (“*closest approach*”), para o qual adotou-se o valor de 17,1 (ACHARD *et al.*, 1994). $v_s^{(L)}$ e $\varepsilon_s^{(L)}$ são o volume molar e constante dielétrica do meio solvente líquido formado pela água e os álcoois, respectivamente. Utilizou-se a regra de mistura conforme SONG & CHEN (2009) propuseram:

$$v_s^{(L)}(T, \mathbf{x}) = \sum_{m=1}^{NM} x_m v_m^{(L)}(T) \quad (\text{A.3.a})$$

$$\varepsilon_s^{(L)}(T, \mathbf{x}) = \frac{\sum_{m=1}^{NM} x_m M_m \varepsilon_m^{(L)}(T)}{\sum_{m=1}^{NM} x_m M_m} \quad (\text{A.3.b})$$

A.2 Contribuição de curto alcance

O termo com sobrescrito “LC” na equação (A.1) é referente às interações de curto alcance (locais) entre quaisquer espécies: solvente (molécula), cátion ou ânion. O cômputo desse termo é dado pela seguinte expressão:

$$\frac{1}{C_i} \ln \gamma_i^{(LC), I_x} = \frac{\sum_{j=1}^{NC} X_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_{j=1}^{NC} X_j G_{ji}} + \sum_{j=1}^{NC} \frac{X_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^{NC} X_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^{NC} X_k G_{kj} \tau_{kj}}{\sum_{k=1}^{NC} X_k G_{kj}} \right) \quad (\text{A.4})$$

na qual alguns parâmetros devem ser definidos:

$$G_{cm} = \frac{\sum_{a=1}^{N-} X_a G_{ca,m}}{\sum_{a=1}^{N-} X_a} \quad (\text{A.5.a})$$

$$G_{am} = \frac{\sum_{c=1}^{N+} X_c G_{ca,m}}{\sum_{c=1}^{N+} X_c} \quad (\text{A.5.b})$$

$$G_{mc} = \frac{\sum_{a=1}^{N-} X_a G_{m,ca}}{\sum_{a=1}^{N+} X_a} \quad (\text{A.5.c})$$

$$G_{ma} = \frac{\sum_{c=1}^{N+} X_c G_{m,ca}}{\sum_{c=1}^{N+} X_c} \quad (\text{A.5.d})$$

$$G_{ca} = \frac{\sum_{c'=1}^{N+} X_{c'} G_{ca,c'a}}{\sum_{c'=1}^{N+} X_{c'}} \quad (\text{A.5.e})$$

$$G_{ac} = \frac{\sum_{a'=1}^{N-} X_{a'} G_{ca,ca'}}{\sum_{a'=1}^{N-} X_{a'}} \quad (\text{A.5.f})$$

$$\alpha_{mc} = \alpha_{cm} = \frac{\sum_{a=1}^{N-} X_a \alpha_{ca,m}}{\sum_{a=1}^{N-} X_a} \quad (\text{A.5.g})$$

$$\alpha_{ma} = \alpha_{am} = \frac{\sum_{c=1}^{N+} X_c \alpha_{ca,m}}{\sum_{c=1}^{N+} X_c} \quad (\text{A.5.h})$$

$$\alpha_{ca} = \frac{\sum_{c'=1}^{N+} X_{c'} \alpha_{ca,c'a}}{\sum_{c'=1}^{N+} X_{c'}} \quad (\text{A.5.i})$$

$$\alpha_{ac} = \frac{\sum_{a'=1}^{N-} X_{a'} \alpha_{ca,ca'}}{\sum_{a'=1}^{N-} X_{a'}} \quad (\text{A.5.j})$$

$$\tau_{ij} = -\frac{\ln G_{ij}}{\alpha_{ij}} \quad (\text{A.5.k})$$

As expressões em (A.5) utilizam as composições efetivas, X_i , os parâmetros de interação binária e fator de não aleatoriedade molécula-molécula e eletrólito-molécula, variáveis obtidas pelas seguintes expressões:

$$X_{\{c,a\}} = x_{\{c,a\}} C_{\{c,a\}}, \quad C_{\{c,a\}} = z_{\{c,a\}} \quad (\text{A.6.a})$$

$$X_m = x_m C_m, \quad C_m = 1$$

$$G_{m,m'} = \exp(-\alpha_{m,m'} \tau_{m,m'})$$

$$G_{m,ca} = \exp(-\alpha_{m,ca} \tau_{m,ca}) \quad (\text{A.6.b})$$

$$G_{ca,m} = \exp(-\alpha_{ca,m} \tau_{ca,m})$$

$$\tau_{m,m'} = \tau_{m,m'}^{(0)} + \frac{\tau_{m,m'}^{(1)}}{T}$$

$$\tau_{m,ca} = \tau_{m,ca}^{(0)} + \frac{\tau_{m,ca}^{(1)}}{T} \quad (\text{A.6.c})$$

$$\tau_{ca,m} = \tau_{ca,m}^{(0)} + \frac{\tau_{ca,m}^{(1)}}{T}$$

Cabe ressaltar que os pares $\alpha_{m,ca} - \alpha_{ca,m}$ e $\alpha_{m,m'} - \alpha_{m',m}$ são simétricos, isto é, $\alpha_{m,ca} = \alpha_{ca,m}$ e $\alpha_{m,m'} = \alpha_{m',m}$. Os coeficientes de atividade calculados para os cátions e ânions através da equação (A.4) não são referentes à condição padrão dos eletrólitos (por isso foi utilizado o sobrescrito I_x , para indicar uma condição em solução). Para normalizar o coeficiente de atividade para a condição de referência previamente estipulada, as seguintes expressões são apresentadas:

$$\ln \gamma_c^{(\text{LC})} = \ln \gamma_c^{(\text{LC}), I_x} - \ln \gamma_c^{(\text{LC}), I_x^0} \quad (\text{A.7.a})$$

$$\ln \gamma_c^{(\text{LC}), I_x^0} = \lim_{x_m \rightarrow 0} \ln \gamma_c^{(\text{LC}), I_x}$$

$$\ln \gamma_a^{(\text{LC})} = \ln \gamma_a^{(\text{LC}), I_x} - \ln \gamma_a^{(\text{LC}), I_x^0} \quad (\text{A.7.b})$$

$$\ln \gamma_a^{(\text{LC}), I_x^0} = \lim_{x_m \rightarrow 0} \ln \gamma_a^{(\text{LC}), I_x}$$

Subscritos i são referentes a qualquer espécie: molécula, cátion ou ânion. Subscritos m são referentes às moléculas; c e c' são referentes aos cátions; a e a'

referentes aos ânions. Os parâmetros do modelo: $\alpha_{m,m'}$, $\alpha_{ca,m}$, $\tau_{m,m'}$, $\tau_{m',m}$, $\tau_{ca,m}$ e $\tau_{m,ca}$, são tabelados para diversas substâncias moleculares e eletrólitos. Os parâmetros são obtidos através da regressão de dados experimentais, onde os mesmos são estimados.

Apêndice B

Viscosidade para misturas líquidas multissolvente-eletrólitos. Modelo de WANG *et al.* (2004)

Estão apresentadas aqui as equações do modelo de WANG *et al.* (2004) para o cômputo da viscosidade de uma mistura líquida de sistemas para vários solventes (espécies moleculares) na presença de eletrólitos. Particularmente para este trabalho, o objetivo foi obter valores de viscosidade para o sistema água-etanol-CaCl₂, para simulação de colunas de destilação utilizando modelo de não equilíbrio para os pratos.

A viscosidade da mistura líquida na presença de eletrólitos é calculada pela seguinte expressão matemática (WANG *et al.*, 2004):

$$\mu^{(L)} - \mu_s^{(L)} = \Delta\mu^{(LR)} + \Delta\mu^{(S)} + \Delta\mu^{(S-S)} \quad (\text{B.1})$$

em que $\mu^{(L)}$ é a viscosidade da mistura líquida na presença dos eletrólitos; $\mu_s^{(L)}$ é a viscosidade da mistura líquida livre de eletrólitos, calculada por uma regra de mistura ponderada por um volume molar efetivo; $\Delta\mu^{(LR)}$ é a contribuição eletrostática dos íons na viscosidade da mistura líquida, calculada pela teoria de ONSAGER & FUOSS (1932); $\Delta\mu^{(S)}$ é a contribuição individual dos íons, calculada pelos coeficientes B de JONES-DOLE (1929 *apud* WANG *et al.*, 2004) e $\Delta\mu^{(S-S)}$ é a contribuição de interações do tipo molécula-molécula na presença de cada um dos pares cátion-ânion (eletrólitos associados) em solução.

B.1 Viscosidade da mistura líquida livre de eletrólitos

O cálculo da mistura solvente é efetuado através de uma regra de mistura ponderada por um volume molar efetivo. Seu cômputo é realizado através do seguinte conjunto de expressões:

$$\mu_s^{(L)} = \sum_{i=1}^{NM} \sum_{j=1}^{NM} Y_i Y_j \mu_{ij} \quad (\text{B.2.a})$$

$$Y_i = \frac{v_i^* x_i}{\sum_{k=1}^{NM} v_k^* x_k} \quad (\text{B.2.b})$$

$$v_i^* = v_i^{o,(L)} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{NM} x_k^{1/4} v_k^{o,(L)} g_{ik} \quad (\text{B.2.c})$$

$$\mu_{ij} = \frac{1}{2} \left(\mu_i^{o,(L)} + \mu_j^{o,(L)} \right) (1 + k_{ij}) \quad (\text{B.2.d})$$

em que $\mu_S^{(L)}$ é a viscosidade da mistura solvente líquida; Y_i é a fração volumétrica modificada para o i -ésimo componente molecular; v_i^* é um volume molar efetivo para a fase líquida de um i -ésimo componente; μ_{ij} é a média aritmética modificada da viscosidade para a fase líquida dos i -ésimo e j -ésimo componentes puros; $v_i^{o,(L)}$ e $\mu_i^{o,(L)}$ são respectivamente o volume molar e a viscosidade para a fase líquida do i -ésimo componente puro e g_{ik} e k_{ij} são respectivamente parâmetros da regra de mistura do modelo para o volume molar efetivo e para a média aritmética da viscosidade.

B.2 Contribuição eletrostática dos íons

A contribuição eletrostática dos íons na viscosidade da mistura líquida multissolvente pode ser calculada pelas expressões desenvolvidas para a teoria proposta por ONSAGER & FUOSS (1932). Tais expressões são apresentadas a seguir:

$$\Delta\mu^{(LR)} = 0,36454 \sqrt{\frac{2I_c}{\epsilon_S^{(L)} T}} \left[\left(\sum_{i=1}^{NI} \frac{d_i z_i}{\lambda_i^*} \right) - 4\mathbf{r} \circ \sum_{n=0}^{\infty} c_n \mathbf{s}_n \right] \quad (\text{B.3.a})$$

$$I_c = \sum_{i=1}^{NI} c_i z_i^2 \quad (\text{B.3.b})$$

$$d_i = \frac{c_i z_i^2}{\sum_{j=1}^{NI} c_j z_j^2} \quad (\text{B.3.c})$$

$$\lambda_i^* = \sum_{j=1}^{NM} \sum_{k=1}^{NM} Y_j Y_k \lambda_{i,jk} \quad (\text{B.3.d})$$

$$\lambda_{i,jk} = \frac{1}{2} (\lambda_{i,j}^* + \lambda_{i,k}^*) (1 + k_{ij}) \quad (\text{B.3.e})$$

em que I_c é força iônica do sistema em base de concentração molar, com unidades em kmol/m³; c_i é a concentração molar do i -ésimo íon, com unidades em kmol/m³; d_i é uma fração da concentração molar do i -ésimo íon ponderada pela respectiva carga; λ_i^* e $\lambda_{i,j}^*$ são as condutividades elétricas limite do i -ésimo íon na mistura líquida e no j -ésimo solvente, respectivamente, com unidades em $\Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$. $\lambda_{i,jk}$ é média aritmética da condutividade elétrica limite do i -ésimo íon para a fase líquida dos i -ésimo e j -ésimo componentes puros. A temperatura T deve ser expressa em Kelvin. As condutividades elétricas limites em relação a um componente molecular puro são calculadas conforme expressão a seguir:

$$\ln(\lambda_{i,\text{H}_2\text{O}}^* \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{(L)}) = A_{i,\text{H}_2\text{O}} + \frac{B_{i,\text{H}_2\text{O}}}{T} \quad (\text{B.4.a})$$

$$\ln(\lambda_{i,j}^*) = A_{i,j} + \frac{B_{i,j}}{T} \quad (\text{B.4.b})$$

Os valores utilizados neste trabalho para os coeficientes $A_{i,j}$ e $B_{i,j}$ foram apresentados na Tabela 3.1. Os vetores \mathbf{r} e \mathbf{s} na expressão (B.3.a) têm seus elementos calculados através das seguintes expressões:

$$r_i = 1 - \frac{z_i / \lambda_i^*}{(z_i / \lambda_i^*)}, \quad i = 1, \dots, NI \quad (\text{B.5.a})$$

$$s_i = d_i \left(\frac{z_i}{\lambda_i^*} - \frac{\overline{(z_i / \lambda_i^*)^2}}{(z_i / \lambda_i^*)} \right), \quad i = 1, \dots, NI \quad (\text{B.5.b})$$

$$\overline{\left(\frac{z_i}{\lambda_i^*}\right)} = \frac{\sum_{i=1}^{NI} c_i z_i^2 (c_i/\lambda_i^*)}{\sum_{i=1}^{NI} c_i z_i^2} \quad (\text{B.5.c})$$

$$\overline{\left(\frac{z_i}{\lambda_i^*}\right)^2} = \frac{\sum_{i=1}^{NI} c_i z_i^2 (c_i/\lambda_i^*)^2}{\sum_{i=1}^{NI} c_i z_i^2} \quad (\text{B.5.d})$$

Os coeficientes c_n e os vetores \mathbf{s}_n na expressão (B.3.a) são calculados conforme expressões a seguir:

$$c_0 = -3 + \sqrt{2}$$

$$c_n = -2\sqrt{2} \left[\sqrt{2} - \sum_{p=0}^n \binom{1/2}{p} \right], \quad n = 1, \dots, \infty \quad (\text{B.6.a})$$

$$\mathbf{s}_0 = \mathbf{s}$$

$$\mathbf{s}_n = \mathbf{H}\mathbf{s}_{n-1} \quad (\text{B.6.b})$$

A matriz \mathbf{H} para calcular os n -ésimos vetores de \mathbf{s} tem seus elementos calculados através da seguinte expressão:

$$h_{ij} = 2d_j \frac{\lambda_j^*/z_j}{\lambda_i^*/z_i + \lambda_j^*/z_j} - \delta_{ji} + 2\delta_{ji} \sum_{k=1}^{NI} d_k \frac{\lambda_k^*/z_k}{\lambda_k^*/z_k + \lambda_j^*/z_j} \quad (\text{B.7})$$

B.3 Contribuição individual dos íons

A contribuição individual dos íons na viscosidade da mistura líquida multissolvente é calculada utilizando os coeficientes B , conforme proposto por JONES & DOLE (1929 *apud* WANG *et al.*, 2004):

$$\Delta\mu^{(s)} = \sum_{j=1}^{NM} \sum_{i=1}^{NI} x_j \mu_j^{o,(L)} c_i B_{i,j} \quad (\text{B.8})$$

em que x_j é a fração molar do j -ésimo componente molecular; $\mu_j^{o,(L)}$ é a viscosidade para a fase líquida do j -ésimo componente molecular puro; c_i é a concentração molar do i -ésimo íon, com unidades em kmol/m³ e $B_{i,j}$ é o coeficiente de JONES-DOLE do i -ésimo íon em relação ao j -ésimo componente molecular. Os coeficientes $B_{i,j}$ são calculados conforme expressão à seguir:

$$B_{i,j} = B_{i,j}^{(0)} + B_{i,j}^{(1)} \exp[-0,023(T - 273,15)] \quad (\text{B.9})$$

Os valores utilizados neste trabalho para os coeficientes $B_{i,j}$ foram apresentados na Tabela 3.1.

B.4 Contribuição das interações molécula-molécula

A contribuição das interações molécula-molécula na presença de cada um dos pares cátion-ânion (eletrólitos associados) em solução é calculada conforme expressão à seguir:

$$\Delta\mu^{(S-S)} = \sum_{j=1}^{NM} \sum_{l=1}^{NM} \sum_{i=1}^{NI} \sum_{k=1}^{NI} x_j x_l \mu_{jl} f_i f_k D_{ik,jl} I_c^2 \quad (\text{B.10.a})$$

$$\mu_{jl} = \frac{1}{2} (\mu_j^{o,(L)} + \mu_l^{o,(L)}) \quad (\text{B.10.b})$$

$$f_i = \frac{c_i/z_i}{\sum_{k=1}^{NI} c_k/z_k} \quad (\text{B.10.c})$$

em que x_j e x_l são frações molares dos j -ésimo e l -ésimo componentes moleculares, respectivamente; μ_{jl} é a média aritmética da viscosidade para a fase líquida dos j -ésimo e l -ésimo componentes puros; f_i , de forma semelhante à d_i , é uma fração da concentração molar do i -ésimo íon ponderada pela respectiva carga e $D_{ik,jl}$ é um parâmetro de regra de mistura, o qual deve ser estimado, entre os j -ésimo e l -ésimo componentes para o par de íons (eletrólito associado) i - j . Neste trabalho, para o sistema água-etanol-CaCl₂, o valor obtido para o parâmetro $D_{\text{CaCl}_2, \text{H}_2\text{O-EtOH}}$ foi de -44,0665.

Apêndice C

Correlações para cálculo de propriedades, coeficientes e parâmetros

Estão apresentadas aqui todas as equações e correlações utilizadas nas simulações deste trabalho para prever valores para propriedades, coeficientes e parâmetros dos modelos de equilíbrio e não equilíbrio. Também estão apresentados os valores para parâmetros e coeficientes utilizadas nas respectivas correlações e equações.

C.1 Propriedades termodinâmicas e de transporte

Volume molar do i -ésimo componente puro na fase líquida (espécies moleculares apenas). Equação de RACKETT (1970 *apud* POLING *et al.*, 2001):

$$v_i^{(L)}(T) = v_i^{o,(L)} \cdot (0,29056 - 0,08775w_i)^{\phi_i}$$
$$\phi_i = \left(1 - \frac{T}{T_{ci}}\right)^{2/7} - \left(1 - \frac{T^o}{T_{ci}}\right)^{2/7} \quad (C.1)$$

Volume molar da mistura líquida (ponderação molar somente com as espécies moleculares):

$$v^{(L)}(T, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{NM} x_i v_i^{(L)}(T) \quad (C.2.a)$$

Volume molar da mistura vapor (gás ideal):

$$v^{(V)}(T, P) = \frac{RT}{P} \quad (C.2.b)$$

Massa específica da mistura líquida (massa molar da fase líquida considerando os eletrólitos):

$$\rho^{(L)}(T, \mathbf{x}) = \frac{M_w^{(L)}}{v^{(L)}(T, \mathbf{x})} \quad (C.3.a)$$

Massa específica da mistura vapor:

$$\rho^{(V)}(T, P) = \frac{M_w^{(V)}}{v^{(V)}(T, P)} \quad (C.3.b)$$

Tensão superficial do i -ésimo componente puro na fase líquida (espécies moleculares apenas). Equação de SASTRI & RAO (1995 *apud* POLING *et al.*, 2001):

$$\sigma_{\text{H}_2\text{O}}^{(L)}(T) = 0,158(P_{ci})^{0,50}(T_{bi})^{-1,5}(T_{ci})^{1,85}\left(\frac{1-T_{ri}}{1-T_{br,i}}\right)^{11/9}$$

$$\sigma_i^{(L)}(T) = 2,28(P_{ci})^{0,25}(T_{bi})^{0,175}\left(\frac{1-T_{ri}}{1-T_{br,i}}\right)^{0,8}$$
(C.4)

Viscosidade do i -ésimo componente puro na fase líquida (espécies moleculares apenas). Equação de VISWANATH & NATARAJAN (1989 *apud* VISWANATH *et al.*, 2007):

$$\ln\left(\mu_i^{(L)}/[\text{cP}]\right) = A_i + \frac{B_i}{C_i - T/[\text{K}]}$$
(C.5)

Difusividade do i -ésimo componente na fase vapor em uma mistura de gás ideal na presença do j -ésimo componente (espécies moleculares apenas). Equação de WILKE & LEE (1955 *apud* POLING *et al.*, 2001):

$$D_{ij}^{(v)}/[\text{cm}^2/\text{s}] = \frac{10^{-3} \times \left(3,03 - \frac{0,98}{\sqrt{(M_{ij}/[\text{kg}/\text{kmol}]})}\right) (T/[\text{K}])^{3/2}}{(P/[\text{bar}])\sqrt{(M_{ij}/[\text{kg}/\text{kmol}]}) \times \sigma_{ij} \cdot \Omega_D}$$

$$M_{ij} = 2\left(\frac{1}{M_{w,i}} + \frac{1}{M_{w,j}}\right)^{-1}$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}, \quad \sigma_i = 1,18\left(v_i^{(L)}(T_{bi})/[\text{cm}^3/\text{mol}]\right)$$
(C.6)

$$\Omega_D = \frac{1,06036}{(T^*)^{0,15610}} + \frac{0,19300}{\exp(0,47635 \cdot T^*)} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996 \cdot T^*)} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411 \cdot T^*)}$$

$$T^* = \frac{k(T/[\text{K}])}{\varepsilon_{ij}}, \quad \frac{\varepsilon_{ij}}{k} = \sqrt{\frac{\varepsilon_i}{k} \frac{\varepsilon_j}{k}}, \quad \frac{\varepsilon_i}{k} = 1,15(T_{bi}/[\text{K}])$$

Difusividade do i -ésimo componente na fase líquida na condição de diluição infinita em uma mistura na presença do j -ésimo componente (espécies moleculares apenas). Método de TYN & CALUS (1975 *apud* POLING et al., 2001):

$$D_{ij}^{s,(L)}/[\text{cm}^2/\text{s}] = 8,93 \times 10^{-8} \frac{\left(v_j^{(L)}(T_{bj}/[\text{K}]) / [\text{cm}^3/\text{mol}] \right)^{0,267} T/[\text{K}] \left(\frac{\sigma_j^{(L)}}{\sigma_i^{(L)}} \right)^{0,15}}{\left[v_i^{(L)}(T_{bi}/[\text{K}]) / [\text{cm}^3/\text{mol}] \right]^{0,433} \mu_j^{(L)}/[\text{cP}]} \quad (\text{C.7})$$

Pressão de vapor do i -ésimo componente puro (espécies moleculares apenas). Equação de ANTOINE estendida (DIPPR, 1984 *apud* AspenTech[®], 2011):

$$\ln(P_i^{\text{sat}}(T)/[\text{Pa}]) = A_i + \frac{B_i}{T/[\text{K}] + C_i} + D_i(T/[\text{K}]) + E_i \ln(T/[\text{K}]) + F_i(T/[\text{K}])^{G_i} \quad (\text{C.8})$$

Capacidade calorífica à pressão constante do i -ésimo componente puro (espécies moleculares apenas). (POLING *et al.*, 2001):

$$\frac{C_{P,i}^{o,(g)}}{R} = A_i + B_i(T/[\text{K}]) + C_i(T/[\text{K}])^2 + D_i(T/[\text{K}])^3 + E_i(T/[\text{K}])^4 \quad (\text{C.9})$$

Constante dielétrica para a fase líquida do i -ésimo componente puro (espécies moleculares apenas):

$$\varepsilon_i^{(L)} = A_i + \frac{B_i}{T/[\text{K}]} \quad (\text{C.10})$$

Tabela C.1. Valores das propriedades dos componentes e eletrólitos deste trabalho utilizados no cálculo de correlações e coeficientes

		Água	Etanol	1-Propanol	2-Propanol	CaCl ₂
$v_i^{o,(L)}$ a 298,15 K	[cm ³ /mol]	18,07	58,68	75,14	76,92	
M_w	[kg/kmol]	18,015	46,069	60,096	60,096	110,98
T_b a 1 atm	[K]	373,15	351,80	370,93	355,39	
T_c	[K]	647,14	513,92	536,78	508,30	
P_c	[bar]	220,64	61,48	51,75	47,62	

Tabela C.1. Valores das propriedades dos componentes e eletrólitos deste trabalho utilizados no cálculo de correlações e coeficientes (Continuação)

		Água	Etanol	1-Propanol	2-Propanol	CaCl ₂
w	[]	0,344	0,649	0,629	0,665	
R (UNIQUAC)		0,9200	2,5755	3,2499	3,2491	1,0000(+) 0,9861(-)
Q (UNIQUAC)		1,4000	2,5880	3,1280	3,124	1,0000(+) 0,9917(-)
A_i	[m ² /mol]	7,225 x 10 ³	8,052 x 10 ⁴	17,41 x 10 ⁴	20,68 x 10 ⁴	

Tabela C.2. Valores dos coeficientes para cada um dos componentes moleculares puros deste trabalho para as correlações de capacidade calorífica à pressão constante, pressão de vapor, viscosidade da fase líquida e constante dielétrica da fase líquida

		A	B	C	D	E	F	G
Água	$C_{P,i}^{o,(gi)}$	4,395	-4,186 x 10 ⁻³	4,211 x 10 ⁻⁵	-4,443 x 10 ⁻⁸	1,515 x 10 ⁻¹¹		
	P_i^{sat}	73,65	-7.258	0,0	0,0	-7,304	4,165 x 10 ⁻⁶	2,0
	$\mu_i^{(L)}$	-1,52501	-218,496	150,1061				
	$\mathcal{E}_i^{(L)}$	-31,61	32.733,43					
Etanol	$C_{P,i}^{o,(gi)}$	4,396	0,628 x 10 ⁻³	5,546 x 10 ⁻⁵	-7,024 x 10 ⁻⁸	2,685 x 10 ⁻¹¹		
	P_i^{sat}	73,30	-7.122	0,0	0,0	7,142	2,885 x 10 ⁻⁶	2,0
	$\mu_i^{(L)}$	-2,36708	-713,916	0,0				
	$\mathcal{E}_i^{(L)}$	-18,15	12.601,6					
1-Propanol	$C_{P,i}^{o,(gi)}$	4,712	6,565 x 10 ⁻³	6,310 x 10 ⁻⁵	-8,341 x 10 ⁻⁸	3,216 x 10 ⁻¹¹		
	P_i^{sat}	84,66	-8.307	0,0	0,0	-8,577	7,509 x 10 ⁻¹⁸	6,0
	$\mu_i^{(L)}$							
	$\mathcal{E}_i^{(L)}$	20,1	0,0					
2-Propanol	$C_{P,i}^{o,(gi)}$	3,334	18,853 x 10 ⁻³	3,644 x 10 ⁻⁵	-6,115 x 10 ⁻⁸	2,543 x 10 ⁻¹¹		
	P_i^{sat}	110,70	-9.040	0,0	0,0	-12,68	5,538 x 10 ⁻⁶	2,0
	$\mu_i^{(L)}$							
	$\mathcal{E}_i^{(L)}$	19,9	0,0					

C.2 Parâmetros associados à hidráulica

Fator-F do vapor em relação à área superficial de escoamento do vapor:

$$F_s = u_s^{(v)} \sqrt{\rho^{(v)}} \quad (\text{C.11})$$

Fator de inundação:

$$F_f = \frac{u_s^{(v)}}{u_{sf}^{(v)}} \quad (\text{C.12})$$

Velocidade do vapor em relação à área superficial:

$$u_s^{(v)} = V_V^{(v)} \frac{\pi D_T^2}{4} (1 - \phi_{dc}) \quad (\text{C.13})$$

Velocidade do vapor em relação à área superficial para inundação (HOFHUIS, 1980):

$$u_{sf}^{(v)} / [\text{m/s}] = 0,037 \sqrt{g / [\text{m/s}^2]} \sqrt{\frac{\rho^{(L)}}{\rho^{(v)}}} \frac{(T_s / [\text{m}] - h_{CL} / [\text{m}])^{0,59}}{(h_{CL} / [\text{m}])^{0,09}} \quad (\text{C.14})$$

Altura de líquido claro (BENNETT *et al.*, 1983):

$$h_{CL} / [\text{m}] = \alpha_e \left(h_w / [\text{m}] + C_D \left(\frac{\dot{V}^{(L)} / [\text{m}^3/\text{s}]}{\alpha_e W_L / [\text{m}]_L} \right)^{2/3} \right) \quad (\text{C.15})$$

$$\alpha_e = \exp \left[-12,55 \left(u_s^{(v)} / [\text{m/s}] \sqrt{\frac{\rho^{(v)}}{\rho^{(L)} - \rho^{(v)}}} \right)^{0,91} \right]$$

$$C_D = 0,50 + 0,438 \exp(-137,8 h_w / [\text{m}])$$

Parâmetro de fluxo (*Flow Parameter*):

$$FP = \frac{\dot{W}^{(L)}}{\dot{W}^{(v)}} \sqrt{\frac{\rho^{(v)}}{\rho^{(L)}}} \quad (\text{C.16})$$

Área interfacial por área de borbulhamento. Regime de escoamento misto de bolhas e jatos (*mixed-froth*) (ZUIDERWEG, 1982):

$$a^{(l)} = \frac{43}{\phi^{0,3}} \left[\frac{\left(F_s / \left[\text{m}^2 / \text{s}^2 \cdot \text{kg} / \text{m}^3 \right] \right)^2 h_{\text{CL}} / [\text{m}] FP}{\sigma^{(l)} / [\text{N} / \text{m}]} \right]^{0,53} \quad (\text{C.17})$$

C.3 Coeficientes de transferência de massa binários

Coeficiente de transferência de massa binário para a fase líquida:

$$k_{ij}^{(l)} = \frac{NTU_{ij}^{(l)}}{\theta^{(l)} a^{(l)}} \quad (\text{C.18})$$

Coeficiente de transferência de massa binário para a fase vapor:

$$k_{ij}^{(v)} = \frac{NTU_{ij}^{(v)}}{\theta^{(v)} a^{(v)}} \quad (\text{C.19})$$

Área interfacial por volume da fase líquida:

$$a^{(l)} = \frac{a^{(l)}}{h_{\text{CL}} / [\text{m}]} \quad (\text{C.20})$$

Área interfacial por volume da fase vapor:

$$a^{(v)} = \frac{a^{(l)}}{h_{\text{CL}} / [\text{m}]} \frac{\alpha_e}{1 - \alpha_e} \quad (\text{C.21})$$

Número de unidades de transferência para a fase líquida (AIChE 1958 *apud* CHAN & FAIR, 1984a):

$$NTU_{ij}^{(l)} = 19.700 \sqrt{\left(D_{ij}^{*(l)} / \left[\text{m}^2 / \text{s} \right] \right)} \left[0,4 \left(F_s / \left[\text{m} / \text{s} \cdot \left(\text{kg} / \text{m}^3 \right)^{0,5} \right] \right) + 0,17 \right] \left(\theta^{(l)} / [\text{s}] \right) \quad (\text{C.22})$$

Número de unidades de transferência para a fase vapor (CHAN & FAIR, 1984a):

$$NTU_{ij}^{(v)} = (10.300 - 8.670 F_f) F_f \sqrt{\left(D_{ij}^{(v)} / \left[\text{m}^2 / \text{s} \right] \right)} \frac{\left(\theta^{(v)} / [\text{s}] \right)}{\sqrt{\left(h_{\text{CL}} / [\text{m}] \right)}} \quad (\text{C.23})$$

Tempo de contato da fase líquida:

$$\theta^{(l)} = \frac{h_{\text{CL}} D_T W_L}{\dot{V}^{(l)}} \quad (\text{C.24})$$

Tempo de contato da fase vapor:

$$\theta^{(v)} = \frac{(1 - \alpha_e) h_{CL}}{\alpha_e u_s^{(v)}} \quad (C.25)$$