

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO SISTEMAS DE PROCESSOS
QUÍMICOS E INFORMÁTICA

**MODELO DE ORDEM REDUZIDA DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO
EXTRATIVA SALINA EM ESTADO ESTACIONÁRIO**

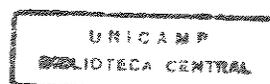
Autor: Paulo Roberto Alves dos Reis

Orientação: Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani

Tese submetida à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Agosto de 1996

Campinas - SP



UNIDADE	-8C
CHAMADA:	
	Unicamp
	R277m
	28870
ROC.	286/97
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
RECO	R\$ 11,00
DATA	26/04/97
CPD	

CM-0009744 1-0

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

R277m Reis, Paulo Roberto Alves dos
Modelo de ordem reduzida de uma coluna de destilação
extrativa salina em estado estacionário / Paulo Roberto
Alves dos Reis.--Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientador: Sergio Persio Ravagnani.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

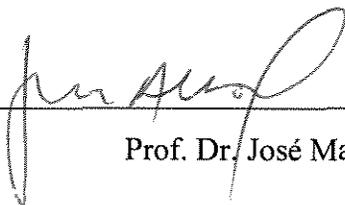
1. Métodos de simulação. 2. Destilação. 3. Polinômios
ortogonais. 4. Azeotropo. 5. Salinas. I. Ravagnani,
Sergio Persio. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

**MODELO DE ORDEM REDUZIDA DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO
EXTRATIVA SALINA EM ESTADO ESTACIONÁRIO**

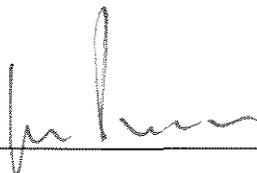
Dissertação de mestrado defendida e aprovada em 30 de agosto de 1996 pela Banca Examinadora constituída pelos Professores:



Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani



Prof. Dr. José Mansur Assaf



Prof. Dr. João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Mestrado defendida pelo Eng. Paulo Roberto Alves dos Reis, e aprovada pela Banca Examinadora em 30 de agosto de 1996.



Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani - Orientador

À minha Querida Esposa Marta,
pelo apoio e carinho.

AGRADEÇO

A Deus, criador de todas as coisas, em Sua multiforme sabedoria, pelo Dom da Vida.

Ao professor Doutor Sergio Persio Ravagnani pela inestimável e preciosa orientação e auxílio que possibilitaram a conclusão deste trabalho.

Aos professores, funcionários e colegas da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP pelo auxílio prestado em diversas ocasiões.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

A todos que, direta ou indiretamente, tornaram possível a realização deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho tem por finalidade efetuar a modelagem, em ordem reduzida, de uma coluna de destilação em estado estacionário utilizando sais como agente de separação para o sistema Etanol-Água.

A necessidade de modelos de processos eficientes que requeiram um menor esforço em sua solução tem motivado o desenvolvimento de técnicas para a simplificação e redução do tamanho do modelo. Uma dessas técnicas é o método da aproximação polinomial ou colocação ortogonal. As descontinuidades nos perfis da coluna, provocadas pela alimentação e/ou retiradas laterais são contornadas através de uma formulação que divide a coluna em seções, delimitadas pelos pontos de descontinuidades, onde são aplicados diferentes polinômios interpoladores. Essas aproximações reduzem drasticamente o número de equações necessárias para descrever o processo.

A utilização de sais como agente de separação possibilita, frente aos processos convencionais de separação, a redução das dimensões da coluna de fracionamento e da quantidade de agente de separação empregado. A adição de determinados sais ao sistema Etanol-Água altera substancialmente a composição da fase vapor em equilíbrio deslocando, com isso, o ponto de azeotropia desse sistema para um valor maior de composição de etanol na fase vapor. Dependendo do sal utilizado e de sua quantidade, esse ponto pode ser totalmente eliminado. A não idealidade da fase líquida foi considerada através de um modelo de composição local do tipo UNIQUAC/Debye-Hückel para a determinação do coeficiente de atividade dos solventes. Os sais empregados neste trabalho como agentes de separação foram o cloreto de cálcio, o cloreto de lítio e o acetato de potássio.

Os resultados obtidos das simulações das colunas de destilação extrativa salina apresentaram um bom ajuste, levando em conta a precisão dos instrumentos de medição e análise utilizados em engenharia, em relação ao modelo prato-a-prato, com uma considerável redução no tempo de processamento. A metodologia de se dividir a coluna em seções apresentou bons resultados na representação dos perfis de composições e temperatura da coluna. A utilização do modelo termodinâmico UNIQUAC/Debye-Hückel para o cálculo do coeficiente de atividade dos solventes não apresentou dificuldades de convergência do método de resolução das equações obtidas através da colocação ortogonal.

ABSTRACT

One of the major difficulties at mathematical models of staged separation systems is the large dimensionality of the process models. These models introduce significant computational effort especially in cases involving repetitive simulations such as optimization and dynamic simulation for control systems

The need of the efficient process models which require a smaller computational effort has motivated the reduced-order models development.

In this work is developed reduced-order models to steady-state distillation columns for ethanol-water system using salt effects for breaking the azeotrope, through the approximation method (orthogonal collocation). The discontinuities in column profiles, introduced by feed, are contoured by dividing the column into sections, where the composition profiles, in each section, are approximated using continuous polynomial. These approximations reduced drastically the number of equations required to describe the process.

The utilization of salts as the separation agents in extractive distillation process make the reduction of the column dimensions possible and the agent amount used. The addition of specific salts in the ethanol-water system alter the vapor-liquid equilibrium relationship of the system in a manner favorable to the separation. The salts used in this work as separation agents were calcium chloride (CaCl_2), potassium acetate ($\text{KC}_2\text{O}_2\text{H}_3$) and lithium chloride (LiCl). The thermodynamic model employed to describe the activity coefficients in the mixed solvent/salt systems is an extended UNIQUAC model.

The results, got from the extractive distillation column simulation, showed a good agreement with the model tray-to-tray, processing time decreasing.

ÍNDICE

Terminologia

Capítulo 1 : Introdução	1
Capítulo 2 : Revisão Bibliográfica	
2.1 - Introdução	3
2.2 - Métodos de Ordem Reduzida para a Modelagem de Colunas de Destilação em Regime Permanente.	3
2.3 - Predição e Correlação do Efeito Salino Sobre o Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas de Solventes	7
2.3.1 - Correlações Empíricas	8
2.3.2 - Correlações Baseadas no Conceito de Composição Local	10
2.3.2.1 - Equação de Wilson	10
2.3.2.2 - Equação UNIQUAC	15
2.3.2.3 - Equação NRTL	20
2.3.3 - Modelo Baseado no Conceito de Contribuição de Grupos	22
2.4 - Destilação Extrativa Salina	23
Capítulo 3 : Métodos Matemáticos	
3.1 - Introdução	24
3.2 - Método da Colocação Ortogonal	24
3.3 - Método de Newton-Raphson	28
3.4 - Método de Broyden ou Quasi-Newton	30
3.5 - Método de Eliminação de Gauss	31
Capítulo 4 : Métodos Matemáticos	
4.1 - Introdução	33
4.2 - Cálculo do Equilíbrio Líquido-Vapor	35

4.2.1 - Concentrações da Fase Líquida de Sistemas Salinos	37
4.2.2 - Cálculo do Coeficiente de Atividade dos Solventes	39
4.2.3 - Cálculo do Equilíbrio de Fases	43
4.3 - Modelagem Matemática de uma Coluna de Destilação em Estado Estacionário. Modelo de Ordem Reduzida	44
4.3.1 - Modelo Matemático Clássico no Estado Estacionário	45
4.3.2 - Aplicação da Colocação Ortogonal	47
4.3.3 - Resolução das Equações Obtidas Através da Colocação Ortogonal	51
Capítulo 5 : Simulação de uma Coluna de Destilação em Ordem Reduzida	
5.1 - Introdução	55
5.2 - Configuração da Coluna de Fracionamento	55
5.2.1 - Simulação da Coluna de Destilação Isenta de Sal	57
5.2.2 - Simulação da Coluna de Destilação com Cloreto de Cálcio	60
5.2.2.1 - Vazão de Sal Alimentado na Coluna Igual a 0,5 kmol/h	60
5.2.2.2 - Vazão de Sal Alimentado na Coluna Igual a 1,0 kmol/h	63
5.2.2.3 - Vazão de Sal Alimentado na Coluna Igual a 1,5 kmol/h	66
5.2.3 - Simulação da Coluna de Destilação com Cloreto de Lítio	69
5.2.3.1 - Vazão de Sal Alimentado na Coluna Igual a 0,5 kmol/h	69
5.2.3.2 - Vazão de Sal Alimentado na Coluna Igual a 1,0 kmol/h	72
5.2.3.3 - Vazão de Sal Alimentado na Coluna Igual a 1,5 kmol/h	75
5.2.4 - Simulação da Coluna de Destilação com Acetato de Potássio	78
5.2.4.1 - Vazão de Sal Alimentado na Coluna Igual a 0,5 kmol/h	78
5.2.4.2 - Vazão de Sal Alimentado na Coluna Igual a 1,0 kmol/h	81
5.2.4.3 - Vazão de Sal Alimentado na Coluna Igual a 1,5 kmol/h	84
5.3 - Conclusão	87

Capítulo 6 : Resultados e Recomendações

6.1 - Introdução	88
6.2 - Conclusões	88
6.3 - Sugestões para Próximos Trabalhos	90
Apêndice A	92
Referências Bibliográficas	111

TERMINOLOGIA

A	parâmetro Debye-Hückel;
$A_{j,l}$	coeficientes matriciais para o cálculo da derivada de primeira ordem de acordo com o método da colocação ortogonal;
a_{kl}	parâmetro de iteração Debye-Hückel;
a^*_{kl}	parâmetro de interação de referência;
a^*_{im}	parâmetro de referência;
a^*_{mi}	parâmetro de referência;
$ANTA_n$	constante A da equação de Antoine para o componente n;
$ANTB_n$	constante B da equação de Antoine para o componente n;
$ANTC_n$	constante C da equação de Antoine para o componente n;
b	parâmetro de iteração Debye-Hückel;
D	vazão molar de destilado;
$E^m_{i,k}$	eficiência de Murphree do componente i no prato k;
F_k	vazão molar da alimentação no prato k;
f_n^L	fugacidade do componente n na fase líquida ;
f_n^V	fugacidade do componente n na fase vapor;
f_n^0	fugacidade de referência do solvente n;
F	vazão molar de alimentação do solventes;
I	força iônica do meio líquido;
$K_{i,k}$	constante de equilíbrio líquido-vapor para o componente i no prato k;
L_k	vazão molar de líquido que deixa o prato k;
M_n	molalidade do componente n;
M_m	massa molecular do solvente m;
P	pressão de operação da coluna;
$P^{sat}_{i,k}$	pressão de saturação do componente puro i no prato k;
q_n	parâmetro de área superficial;
R	vazão molar do produto de fundo;
T	temperatura absoluta;
V_k	vazão molar de vapor que chega ao prato k;
x'_n	fração molar de líquido do componente n em base livre de sal;
x_n	fração molar de líquido do componente n em base de total dissociação do sal;

y_n fração molar de vapor do componente n;
 z número de carga do íon;

LETRAS GREGAS:

γ_n coeficiente de atividade do solvente n;
 γ_n^{DH} termo Debye-Hückel;
 γ_n^C termo Combinatorial;
 γ_n^R termo Residual;
 $\delta_{ij,m}$ parâmetro de iteração;
 θ_n fração de área superficial do componente n;
 φ_n coeficiente de fugacidade do componente n ;
 φ_n^S coeficiente de fugacidade do solvente n no estado de saturação;
 ϕ_n fração de volume do componente n;

INTRODUÇÃO

As operações unitárias de separação constituem um importante setor da indústria química fazendo-se necessário, em muitos casos, incluir o efeito de eletrólitos sobre os diversos parâmetros de projeto dos equipamentos. Dentre elas, as operações de separação têm se destacado, em especial, os processos de destilação, onde uma corrente salina deve ser purificada ou quando um sal é empregado como agente de separação de misturas azeotrópicas, como é o caso da obtenção de Etanol anidro através da destilação extrativa salina para o sistema Etanol/Água.

Este trabalho tem como objetivo a modelagem e simulação de uma coluna de destilação, em estado estacionário, para o sistema Etanol/Água, usando sais como agente de separação, empregando a técnica da colocação ortogonal para a redução do tamanho do modelo. Vários fatores influenciam a escolha de um sal como agente de separação, em especial a intensidade do efeito do sal no equilíbrio líquido-vapor do sistema. Este critério, denominado "salting-out", ocorre de um modo geral em relação ao solvente no qual o sal apresenta menor afinidade, o que pode ser traduzido como no solvente onde ele é menos solúvel. Um método para a seleção de sais através do critério de "salting-out" foi proposto por Tan (1987), aplicando-o a diversos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para sistemas salinos Etanol/Água. Os sais utilizados neste trabalho foram o cloreto de cálcio e o acetato de potássio por serem reconhecidos experimentalmente como eficientes agentes de separação e o cloreto de lítio, em função do critério dado por Tan (1987), todos eles, reconhecidamente na literatura, apresentando forte efeito salino.

A escolha do modelo termodinâmico para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor assume especial importância, uma vez que a disponibilidade de modelos termodinâmicos para sistemas constituídos por eletrólitos é pequena, se comparada a sistemas não-eletrolíticos. Os modelos de composição local estendidos a sistemas salinos apresentam em geral, uma estrutura que permite uma implementação computacional sem maiores dificuldades. Entre eles, destaca-se o modelo UNIQUAC/Debye-Hückel de Sander et alli (1986) para a determinação do coeficiente de atividade dos solventes.

Iniciaremos apresentando uma breve revisão bibliográfica dos métodos de ordem reduzida existentes para a modelagem e simulação de colunas de destilação multicomponente em estado estacionário e previsões e correlações do efeito salino sobre o equilíbrio líquido-vapor de misturas de solventes.

O capítulo 3 aborda os métodos numéricos utilizados no desenvolvimento deste trabalho, compreendendo o método da colocação ortogonal, para a redução do tamanho do modelo, o método de Newton-Raphson, para a resolução de sistemas de equações algébricas não lineares, o método de Broyden, que é uma modificação no método de Newton-Raphson com o objetivo de contornar os problemas de convergência, e finalmente o método da Eliminação de Gauss para a resolução de sistemas de equações algébricas lineares.

O capítulo 4 descreve a modelagem do processo de destilação extrativa salina. Nele são apresentadas as formulações do modelo termodinâmico UNIQUAC/Debye-Hückel de Sander (1986) para o cálculo do coeficiente de atividade dos solventes, como também o equacionamento necessário para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor e os algoritmos empregados na implementação do programa de computador para a simulação da coluna de destilação extrativa salina. Uma listagem do programa é apresentada no apêndice A, escrito em FORTRAN77.

O capítulo seguinte apresenta os resultados da simulação de uma coluna de destilação utilizando o cloreto de cálcio, o cloreto de lítio e o acetato de potássio como agentes de separação, variando-se o número e localização dos pontos de colocação como também a vazão de sal empregada na coluna, com o objetivo de se estudar a influência desses parâmetros na qualidade dos resultados obtidos. A interpretação dos resultados é feita com base nos desvios da concentração em relação ao modelo prato-a-prato desenvolvido por Jiménez (Jiménez, 1995).

No capítulo 6 é feita uma breve exposição das conclusões obtidas durante o desenvolvimento da simulação de uma coluna de destilação extrativa salina para o sistema Etanol/Água/Sais, em estado estacionário, através da aplicação da colocação ortogonal. Algumas recomendações e sugestões para trabalhos posteriores são apresentadas.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. INTRODUÇÃO

No presente capítulo apresentaremos breve revisão bibliográfica dos métodos de ordem reduzida existentes para a modelagem e simulação de colunas de destilação multicomponente em estado estacionário e, em seguida, das técnicas de destilação extrativa salina.

2.2. MÉTODOS DE ORDEM REDUZIDA PARA A MODELAGEM DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO EM REGIME PERMANENTE.

Um dos métodos comumente usados na modelagem de colunas de destilação é o uso das chamadas técnicas “shortcut”, tais como as equações de Fenske-Underwood-Eduljee (Eduljee, 1975), equações de Smoker's, método de Smith-Brinkley (Smith and Brinkley, 1960), e o método proposto por Glinos e Malone (1984). Devido ao grau de simplificação desses modelos, a utilização em destilação multicomponente não é recomendada.

Outra categoria de modelos de ordem reduzida são os baseados nos chamados métodos comportamentais (España and Landau, 1978; Benallou et alli., 1986) desenvolvidos, principalmente, para os processos de destilação com comportamento dinâmico. O comportamento de um número de estágios que não pode ser definido rigorosamente é representado por somente um prato, denominado “sensitivity tray”. A maior desvantagem desse modelo é que a localização do “sensitivity tray” não é definida explicitamente e esta localização afeta diretamente o tempo requerido para simulação.

Um dos melhores métodos conhecidos para a resolução de equações diferenciais parciais na Engenharia Química tem sido o método da aproximação polinomial ou colocação ortogonal (Villadsen e Michelsen, 1978 e Finlayson, 1980), especialmente em problemas de difusão, transferência de calor e cálculos de reatores químicos.

A aplicação de modelos de ordem reduzida em processos de separação através da utilização da colocação ortogonal foi inicialmente proposta por Wong e Luus (1980). Esta metodologia foi aplicada em uma coluna de absorção onde as equações foram facilmente resolvidas pelo método da matriz tridiagonal. Verificou-se porém, que o balanço material

não se conservava no regime estacionário. Wong e Luus (1980) demonstraram, com isso, ser possível uma considerável redução no número de equações a serem resolvidas com a aplicação do método.

Cho e Joseph (1983a) desenvolveram um método de redução onde os perfis de composição e vazões foram representados por funções contínuas ao longo da coluna, através dos polinômios de Lagrange, com os pontos de colocação sendo as raízes dos polinômios de Jacobi. Eles aplicaram esta metodologia em uma coluna de absorção sem alimentações e retiradas laterais, com pratos ideais, assumindo que as vazões de líquido e vapor nos pratos são constantes, obtendo ótimos resultados, com grande redução na ordem do sistema de equações a serem resolvidas. Eles notaram, entretanto, que a escolha do número de pontos de colocação e suas localizações eram fatores muito importantes para um bom resultado.

Dando continuidade aos seus trabalhos, Cho e Joseph (1983b) tomando como base o modelo rigoroso prato-a-prato, passaram a considerar os balanços de massa e energia, as equações hidrodinâmicas e de eficiências dos pratos, adotando as mesmas hipóteses simplificadoras normalmente empregadas nos modelos rigorosos. Não foi admitido alimentações ou retiradas laterais, restringindo, assim, a aplicação do modelo em seções de coluna. Obtiveram ótimos resultados, com grande redução na ordem do sistema de equações.

Cho e Joseph (1984) estendem o modelo para colunas com alimentações e retiradas laterais, as quais provocam descontinuidades nos perfis da coluna. Esse problema é contornado através de uma redefinição de variáveis relacionadas com a vazão, permitindo que os perfis fossem ajustados ao longo da coluna por um único polinômio. Verificaram também, pelo estudo de um sistema não ideal constituído por quatro componentes, que o modelo de redução não sofre influência das propriedades termodinâmicas dos componentes do sistema. Os balanços de massa e energia foram conservados no regime estacionário.

Stewart et alli (1985) desenvolveram um modelo de ordem reduzida onde a colocação ortogonal é aplicada, distintamente, nas seções de retificação e esgotamento, obedecendo as relações de continuidade que são as equações de balanço de massa e energia. Eles sugerem a utilização do polinômio de Hahn(0,0) em lugar do polinômio de Jacobi(0,0). Os resultados demonstram que o tipo e grau do polinômio têm grande

influência na solução do problema e que nem sempre um grande número de pontos de colocação acarreta uma melhora na solução do problema.

Srivastava e Joseph (1985), dando prosseguimento aos trabalhos de Cho e Joseph, se detiveram no problema do dimensionamento adequado da coluna através da escolha do número de pontos de colocação determinados pelo grau do polinômio. Através da análise dos resultados de uma coluna de absorção com uma mistura binária, em estado estacionário, eles definiram o parâmetro ORP cujo valor numérico é, de um modo geral, diretamente proporcional ao número de pontos de colocação necessários para se obter um melhor ajuste em relação ao modelo rigoroso. Sua fórmula é:

$$\text{ORP} = N \cdot \ln\left(\frac{L}{K \cdot V}\right)$$

onde seus termos são variáveis importantes da coluna, como o número de estágios N , a inclinação da linha de operação L/V e a constante de equilíbrio K . Com relação a escolha dos polinômios de Jacobi ou os de Hahn, concluíram não haver diferenças significativas nas performances de ambos.

Torres (1986) e Torres e Nascimento (1986) aplicam, com sucesso, a metodologia proposta por Cho e Joseph, analisando a influência da utilização ou não do balanço de energia, da localização e número de pontos de colocação no comportamento dinâmico de uma coluna de destilação para o sistema Etanol-Água.

Em colunas com múltiplas alimentações e retiradas laterais que apresentam descontinuidades em seu perfil, Srivastava e Joseph (1987a) sugerem que a coluna seja dividida em seções e cada seção seja modelada através de um polinômio contínuo, sendo agrupadas nos pontos de alimentação ou retirada lateral. Com isto, o comportamento oscilatório da aproximação polinomial é reduzido, e bons resultados na determinação dos perfis da coluna são obtidos.

Com o objetivo de contornar os problemas ocasionados pela aplicação da colocação em colunas cujas seções apresentam perfis de composição achatados ou em degraus, com um alto valor de ORP, Srivastava e Joseph (1987b) propõem que, nestes casos, cada componente, ou um conjunto destes, seja aproximado por um polinômio diferente. O desenvolvimento desse método se torna mais complexo, uma vez que vários

polinômios com diferentes pontos de colocação são necessários. Os autores afirmam que o maior esforço na elaboração do algoritmo de cálculo é compensado pela boa concordância entre o modelo reduzido e o modelo rigoroso.

Pinto e Biscaia (1988) apresentam uma análise das estratégias empregadas em modelos de ordem reduzida e suas variações. Eles concluíram que é vantajoso o uso de um único polinômio para a representação dos perfis de composição da coluna quando não ocorrem descontinuidades significativas. Quando a coluna apresenta descontinuidades acentuadas, a divisão da coluna em seções, onde, em cada seção, as variáveis são aproximadas por diferentes polinômios, se mostra a melhor solução.

Ravagnani (1988) procedeu a modelagem e simulação de uma coluna de destilação multicomponente, primeiramente em estado estacionário, com diversas configurações (alimentações e retiradas laterais), aplicando o método da colocação ortogonal para a redução do modelo. As descontinuidades introduzidas nos perfis da coluna pelas alimentações e retiradas laterais foram parcialmente removidas através de uma conveniente redefinição de variáveis de vazão, permitindo que os perfis fossem ajustados ao longo da coluna por um único polinômio. O autor concluiu que a escolha do número e localização dos pontos de colocação é de extrema importância para a representação do comportamento da coluna. Outro aspecto importante levantado por Ravagnani foi o da recomposição do perfil prato-a-prato da coluna a partir dos resultados obtidos nos pontos de colocação, que poderia ser de duas formas, ou através da interpolação polinomial utilizando-se o mesmo polinômio original (Lagrange) ou se utilizando de algum outro método de interpolação, como por exemplo, a interpolação linear. O autor verificou que a utilização do polinômio original conduzia, dependendo do caso, a valores fisicamente impossíveis, como frações molares negativas. Ravagnani (1988) concluiu que a aplicação da interpolação linear mostrou-se vantajosa em relação a interpolação polinomial, uma vez que esta poderia levar, como já foi falado, a valores fisicamente impossíveis, como também provocava ondulações nos perfis da coluna, típicos de ajustes polinomiais. A interpolação linear, na maioria dos casos estudados pelo autor, apresentou menor desvio absoluto médio que aqueles apresentados pela interpolação polinomial original. Ravagnani (1988) procedeu a simulação de uma coluna de destilação multicomponente com a aplicação do método da colocação ortogonal para os sistemas Metanol/Etanol/Água, n-Heptano/Tolueno/2-Butanona, Acetona/Metanol/Água, Metanol/Acetona/Etanol/Água.

Em todos os exemplos simulados o autor obteve um bom ajuste dos resultados da simulação em relação ao modelo prato-a-prato, com sensível redução no tempo de processamento necessário para a resolução do problema. Com o objetivo de comprovar as vantagens da utilização da aplicação da colocação ortogonal, Ravagnani simulou os seguintes processos:

- separação de hidrocarbonetos utilizando uma coluna debutanizadora com grande número de pratos e vários componentes;
- destilação extrativa do metil-ciclohexano e tolueno com fenol, usando um sistema de colunas com a existência de reciclo;
- destilação azeotrópica da mistura água-etanol em um sistema de colunas com reciclo para obtenção de álcool hidratado.

Ravagnani concluiu, com isso, que a aplicação da colocação ortogonal em colunas de destilação multicomponente é muito vantajosa, com redução significativa no tempo de processamento e um bom ajuste dos resultados aos do modelo prato-a-prato. Posteriormente, Ravagnani procedeu a modelagem e simulação de uma coluna de destilação multicomponente em estado transiente, através da colocação ortogonal. O autor concluiu que a aplicação da colocação ortogonal permite uma grande redução no número de equações, contribuindo desta forma para uma diminuição no tempo de processamento. Os resultados encontrados pelo método da colocação são aproximadamente iguais aos do modelo prato-a-prato, demonstrando a viabilidade da aplicação desse modelo em colunas de destilação em regime estacionário e transiente.

2.3. PREDIÇÃO E CORRELAÇÃO DO EFEITO SALINO SOBRE O EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE MISTURAS DE SOLVENTES

Furter (1977), Schmitt e Vogelpohl (1982), Barba et alli (1984), Sander et alli (1986), Mock et alli (1986) e Jansson e Furzer (1989) apresentam diversos métodos para correlação do efeito salino sobre o equilíbrio líquido-vapor de misturas de solventes. Uma revisão de modelos termodinâmicos para soluções eletrolíticas em geral é dado por Maurer (1983) e Heidemann e Fredenslund (1989).

Grande parte dos modelos propostos estão baseados nas equações termodinâmicas utilizadas em sistemas não-eletrolíticos, acrescidas de um ou mais termos empíricos ou teóricos que levam em conta a presença do eletrólito.

Nas equações apresentadas a seguir, a nomenclatura utilizada para descrever a fração molar da fase líquida de um dado componente "n" em diferentes bases, é a seguinte:

x'_k - livre de sal;

x_k^* - sal não dissociado;

x_k - sal totalmente dissociado;

2.3.1. CORRELAÇÕES EMPÍRICAS

Johnson e Furter (1960), partindo da definição do efeito salino como sendo a diferença entre os potenciais químicos dos solventes com e sem sal, admitindo uma série de simplificações, obtiveram uma relação entre a variação da composição da fase vapor de um sistema ternário água(1)-álcool(2)-sal(s) com a concentração de sal na fase líquida:

$$\log\left(\frac{\alpha_s}{\alpha}\right) = k_s \cdot x_s^* \quad (2.1)$$

onde:

α_s - volatilidade relativa do sistema com sal;

α - volatilidade relativa do sistema sem sal;

x_s^* - fração molar da fase líquida em base de sal não dissociado;

k_s - constante de proporcionalidade;

O efeito salino, então, foi relacionado diretamente com a quantidade de sal presente no meio líquido. A constante k_s é constituída de dois parâmetros, um para interações álcool-sal (k_{s2}) e outro para interações água-sal (k_{s1}), e o seu valor depende, portanto, da razão molar entre o álcool e a água:

$$k_s = k_{s2} - k_{s1} \quad (2.2)$$

Contudo, os autores observaram, através do estudo de dados experimentais de uma série de 24 sistemas água-álcool-sal, que os valores de k_s se mantiveram praticamente constantes em toda a faixa de composição relativa dos solventes. Outros pesquisadores

fizeram observações semelhantes (Furter e Cook, 1967). A esse comportamento, um possível "efeito de balanceamento" foi-lhe atribuído, no qual as variações dos termos k_{s1} e k_{s2} com a composição da fase líquida se cancelariam mutuamente, inalterando o valor de k_s .

Meranda e Furter (1966), contudo, observaram uma variação considerável do parâmetro k_s em dados experimentais para o ternário Etanol-Água-Acetato de Potássio. Observações semelhantes (1971,1972) foram feitas para os sistemas Etanol-Água e Metanol-Água contendo sais de acetato e para o sistema Metanol-Água contendo sais de brometo e iodeto.

Jaques e Furter (1974) testaram a relação (2.1) na predição da composição da fase vapor em função da concentração de sal na fase líquida, mantendo fixa a razão molar de álcool-água. Obtiveram boa concordância entre as predições e os dados experimentais levantados.

Schmitt e Vogelpohl (1982) propuseram uma metodologia de cálculo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas ternários constituídos de um sal e dois solventes, através da solubilidade do sal em cada solvente em função da temperatura, dos coeficientes de atividade dos solventes nos sistemas solvente-sal e dos coeficientes de atividade dos solventes no sistema binário livre de sal, dispensando dados experimentais do sistema ternário salino. Eles assumiram que um sal adicionado a uma mistura de dois solventes forma complexos de associação com cada um dos solventes e o grau de associação é proporcional à solubilidade máxima do sal no respectivo solvente. Um coeficiente de distribuição $K_{z,s}$, então, é definido como sendo a razão entre as solubilidades máximas do sal (s) no solvente (1) e no solvente (2), respectivamente:

$$K_{z,s} = \frac{S_s(1)}{S_s(2)} \quad (2.3)$$

Os autores redefiniram a fração molar de cada solvente $x_n^\#(s)$ e a fração molar do sal $x_s^\#(n)$ no sistema "pseudo-binário" a partir desse coeficiente de distribuição e das frações molares dos solventes e do sal no sistema ternário. Um sistema "pseudo-binário" foi definido como sendo a solução constituída pelo complexo de associação sal-solvente, e

o coeficiente de atividade do solvente em seu respectivo sistema "pseudo-binário" foi correlacionado através de uma função, como:

$$\gamma_n(s) = A \cdot (1 - x_n^{\#}(s))^2 + B \cdot (1 - x_n^{\#}(s)) + 1 \quad (2.4)$$

onde:

$x_n^{\#}(s)$ - fração molar de cada solvente, (n=1,2);

$x_s^{\#}(n)$ - fração molar do sal, (n=1,2);

$\gamma_n(s)$ - coeficiente de atividade do solvente (sistema pseudo-binário);

A e B - parâmetros ajustáveis;

O coeficiente de atividade $\gamma_n(s)$ leva em conta as interações entre as moléculas do solvente "n" e as moléculas de sal que formam complexos com esse solvente. A pressão parcial p_n dos solventes, com base em um sistema binário livre de sal, é corrigida pela equação:

$$p'_n = p_n \cdot \gamma_n(s) \cdot x_n^{\#}(s) \quad (2.5)$$

Essa pressão (p'_n) pode ser usada no cálculo do equilíbrio líquido-vapor tanto de sistemas isobáricos como de sistemas isotérmicos.

Dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas do tipo álcool-água-sal em diversas concentrações de soluto foram levantados com boa concordância entre os dados experimentais e os calculados.

2.3.2. CORRELAÇÕES BASEADAS NO CONCEITO DE COMPOSIÇÃO LOCAL

2.3.2.1. Equação de Wilson

Um método de cálculo da composição da fase vapor do sistema Etanol(1)-Água(2) saturado com diferentes tipos de sais sob condições isobáricas foi proposto por Jaques e Furter (1972), tendo como base as relações de dependência entre a temperatura e a pressão de vapor dos solventes, com modificações adequadas que levam em conta a presença do sal e a dependência entre o ponto de bolha da mistura e a composição da fase líquida em equilíbrio. Os dados experimentais são correlacionados a partir da minimização

da função objetivo $\Sigma(P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}})^2$, onde P_{exp} é a pressão total medida e a pressão P_{calc} é a calculada, em base livre de sal ('), através da equação:

$$P_{\text{calc}} = x'_1 \cdot p_1^{\text{O}} \cdot \gamma'_1 + (1 - x'_1) \cdot p_2^{\text{O}} \cdot \gamma'_2 \quad (2.6)$$

onde:

x'_n - fração molar da fase líquida do componente "n" em base livre de sal (n=1,2);

γ'_n - "pseudo-coeficiente" de atividade do componente "n" em base livre de sal (n=1,2);

p_n^{O} - pressão de vapor do componente "n" (n=1,2);

A presença do sal no sistema é considerada através das pressões de vapor p_n^{O} :

$$p_n^{\text{O}} = \varepsilon_n \cdot P_n^{\text{S}} \quad (2.7)$$

onde:

ε_n - constantes de correção (fornecidas pelos autores);

P_n^{S} - pressões de saturação dos componentes puros (n=1,2);

obs: P_1^{S} e P_2^{S} são funções da temperatura.

O estado padrão escolhido para o cálculo dos coeficientes de atividade dos solventes é o de cada líquido puro saturado com sal. Para o cálculo dos "pseudo-coeficientes" de atividade, a equação de Wilson (1964) pode ser utilizada:

$$\ln \gamma'_n = 1 - \ln \left(\sum_m x'_m \cdot A_{nm} \right) - \sum_k \frac{x'_k \cdot A_{kn}}{\sum_m x'_m \cdot A_{km}} \quad (2.8)$$

onde os parâmetros A_{12} e A_{21} são calculados a partir da minimização da função objetivo.

A fração molar de etanol na fase vapor é então calculada a partir da equação de Gibbs-Duhem. A equação de Gibbs-Duhem, aplicada a sistemas isobáricos não isotérmicos, contém um termo de correção proporcional à entalpia de mistura, que, na maioria dos casos, não é desprezível (Prausnitz et alli, 1986). Jaques e Furter (1972) não incluem esses dados de entalpia de mistura nos seus cálculos. Os autores também procederam o ajuste dos dados experimentais coletados através da equação de Wilson, escrita na forma da energia livre em excesso. Os resultados obtidos a partir desse ajuste

foram sensivelmente melhores que os obtidos a partir do ajuste da pressão total, embora os desvios entre $G^E/R.T$ e da pressão, calculados e experimentais, tenham sido expressivos. Esses desvios são justificados pelo fato de os parâmetros A_{nm} terem sido considerados independentes da temperatura e também a erros experimentais e inconsistência em seus dados.

Rousseau et alli (1972), partindo dos dados experimentais de Johnson e Furter (1960), calcularam os "pseudo-coeficientes" de atividade dos solventes aplicando o mesmo critério de correção da pressão de saturação do solvente. A fase líquida do ternário álcool-água-sal foi representada por duas espécies, a primeira através do solvente que apresentar efeito de "salting-out" (normalmente o álcool), e a segunda, pela mistura do sal com o solvente que sofrer efeito de "salting-in" (normalmente a água). Com isso, apenas a correção da pressão de vapor do solvente que sofre "salting-in" é necessária. As equações empregadas para correlacionar os "pseudo-coeficientes" de atividade em função da concentração dos solventes foram as de Van Laar, Wilson (1964) e Renon e Prausnitz (1968) e seus parâmetros foram encontrados por minimização do valor absoluto da diferença entre os valores calculados e experimentais dos coeficientes de atividade. A equação de Wilson foi a que apresentou melhores resultados.

Hála (1983) propôs uma expressão para a energia de Gibbs em excesso, composta por um termo do tipo Wilson e por um termo semi-empírico. Esse procedimento permite prever o comportamento de um sistema salino multicomponente a partir, exclusivamente, de parâmetros obtidos de sistemas binários. Os dados experimentais de pressão de vapor dos solventes, em função da concentração do eletrólito, são correlacionados a partir da minimização da função objetivo $\Sigma(P_{exp} - P_{calc})^2$, onde:

$$P_{calc} = x_n \cdot g_n \cdot P_n^s \quad (2.9)$$

onde P_n^s é a pressão de saturação do solvente ($n=1,2$);

O coeficiente de atividade do solvente "n" no binário é calculado por:

$$\ln \gamma_n = x_s^\beta \cdot (1 - \beta \cdot x_n) \cdot E_{sn} - \ln(x_n + A_{sn} \cdot x_s) - x_s \cdot \left(\frac{A_{sn}}{x_s + A_{sn} \cdot x_n} + \frac{A_{sn}}{x_n + A_{sn} \cdot x_s} \right) \quad (2.10)$$

onde as frações molares dos solventes e do sal (dissociado em v_s^\pm íons) são dadas, respectivamente, por:

$$X_n = \frac{n_n}{\sum_n n_n + n_s \cdot v_s^\pm} \quad (2.11)$$

$$X_s = \frac{n_s \cdot v_s^\pm}{\sum_n n_n + n_s \cdot v_s^\pm}$$

Os parâmetros A_{sn} e E_{sn} são obtidos a partir da correlação dos dados experimentais de ambos os sistemas binários, e admitiu-se $A_{sn} = A_{ns}$. Ao parâmetro β atribuiu-se o valor 3/2. O coeficiente de atividade dos solventes no sistema ternário foi então calculado por:

$$\ln \gamma_n = x_s^\beta \cdot E_{sn} - \sum_m (x_m \cdot E_{sm} \cdot \beta \cdot x_s^\beta) + 1 - \ln \left(\sum_l x_l \cdot A_{nl} \right) - \sum_k \frac{x_k \cdot A_{kn}}{\sum_l x_l \cdot A_{kl}} \quad (2.12)$$

onde:

- k,l - índices referentes a todos os componentes (sal e solventes);
- m - índice referente apenas aos solventes;

Hála aplicou esta metodologia para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor do sistema Cloreto de Lítio(s)-Metanol(1)-Água(2) a partir dos dados experimentais, a 60 °C, dos binários Metanol-Cloreto de Lítio e Água-Cloreto de Lítio. Os parâmetros de interação da equação de Wilson referentes aos solventes Metanol-Água, A_{12} e A_{21} foram obtidos a partir de dados publicados na literatura para esse binário. Os valores calculados de composição de Metanol na fase vapor se ajustaram satisfatoriamente aos dados experimentais.

Kumagae et alli (1992) empregaram o mesmo modelo para correlacionar seus resultados experimentais. O valor ótimo encontrado para o parâmetro β foi 5.

Kumagae e Arai (1993) também empregaram esse modelo para correlacionar os dados isobáricos de equilíbrio líquido-vapor dos ternários Metanol-Água-Cloreto de Cálcio e Metanol-Etanol-Cloreto de Cálcio. Eles introduziram nos parâmetros de interação

solvente-solvente a dependência com relação à temperatura, obtendo resultados satisfatórios.

Tan (1987a), através de uma modificação na equação original de Wilson (1964) para a energia livre em excesso, procedeu o cálculo do coeficiente de atividade para um solvente “n”, em função de sua fração molar em base livre de sal, conforme equação a seguir:

$$\begin{aligned} \ln \gamma'_n = & -\ln \left[(A_{sn} - 1) \cdot x'_n + \sum_m A_{nm} \cdot x'_m \right] \\ & + \left[\frac{\sum_m A_{nm} \cdot x'_m}{(A_{sn} - 1) \cdot x'_n + \sum_m A_{nm} \cdot x'_m} \right] \\ & - \left[\frac{\sum_l A_{ln} \cdot x'_l}{(A_{sl} - 1) \cdot x'_l + \sum_m A_{lm} \cdot x'_m} \right] \end{aligned} \quad (2.13)$$

onde:

$$\gamma'_n = \frac{y_n \cdot P}{x'_n \cdot P_n^S} \quad (2.14)$$

Para um sistema binário solvente(m)-sal(s), isto resulta em:

$$\ln \gamma'_m = -\ln A_{sm} \quad (2.15)$$

$$\gamma'_m = \frac{P}{P_m^S} \quad (2.16)$$

e, portanto:

$$A_{sm} = \left(\frac{P_m^S}{P} \right)_{t_{sm}} \quad (2.17)$$

Com isto, a determinação do parâmetro A_{sm} fica bastante facilitada, bastando para isso efetuar a medição da temperatura do ponto de bolha do binário sal(s)-solvente(m), t_{sm} , à pressão P e na mesma fração molar de sal que na mistura multicomponente.

A fim de analisar a intensidade do efeito salino α_s/α de um sistema ternário solvente(1)-solvente(2)-sal(s), Tan (1987a) empregou as equações do coeficiente de

atividade, propondo que o comportamento de "salting-out" do solvente 1 fosse determinado por:

$$A_{s21} = \left(\frac{A_{s2}}{A_{s1}} \right) > 1 \Rightarrow \frac{\alpha_s}{\alpha} = \frac{(y_1/y_2)_s}{(y_1/y_2)} > 1 \quad (2.18)$$

Assim, é possível uma rápida verificação da eficácia do sal para uma determinada separação. O autor testou a validade desse modelo em diversos sistemas ternários do tipo álcool(1)-água(2)-sal(s). Os pontos de bolha foram determinados nas composições $x'_1=1$ (t_{s1}) e $x'_2=1$ (t_{s2}) à pressão atmosférica. As pressões de saturação P_1^s e P_2^s usadas na determinação de A_{s1} e A_{s2} respectivamente, foram calculadas a partir da equação de Antoine. Os parâmetros de interação solvente-solvente A_{21} e A_{12} foram retirados de outras publicações. Os resultados apresentaram desvio médio de composição da fase vapor, $(y_{\text{calc}} - y_{\text{exp}})$, igual a 0,010 e a relação média de temperatura, $t_{\text{calc}}/t_{\text{exp}}$, igual a 0,994.

A relação (2.18) foi confirmada experimentalmente como condição de "salting-out". Assim, quanto maior o valor de A_{s21} maior é a intensidade do efeito salino. Nenhuma restrição quanto à pressão total, à fração molar, ao tipo ou número de sais presentes e ao tipo de solventes que constituem o sistema foi imposto a esse modelo.

Com isso, Tan e Ti (1989) estenderam o seu uso em misturas de solventes orgânicos (Álcool n-Propílico, Acetato n-Propílico, Acetona e Metanol) contendo solutos polares ou apolares e em soluções aquosas de Ácido Acético contendo vários tipos de sais inorgânicos, obtendo bons resultados de correlação.

2.3.2.2. Equação UNIQUAC

Rousseau e Boone (1978), utilizando o conceito de "aproximação pseudo-binária" proposto por Rousseau et alli (1972), empregaram a equação UNIQUAC (Universal Quasi Chemical), originalmente desenvolvida por Abrams e Prausnitz (1975), para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas salinos. Os autores definiram o efeito salino como sendo a razão entre as fugacidades da fase líquida de um sistema salino ternário, do tipo solvente(1)-solvente(2)-sal(s), e de um sistema sem sal, do tipo solvente(1')-solvente(2'), ambos, constituídos dos mesmos solventes, na mesma proporção molar, de acordo com a equação de Setschenow (Long e McDevit, 1952).

As composições da fase líquida da solução "pseudo-binária", constituída do solvente(1) isento de sal, chamado pseudo-componente 1[#], e da mistura solvente(2)-sal(s), chamada pseudo-componente 2[#], mantendo-se constante a razão molar entre o sal(s) e o solvente(2), são redefinidas de acordo com:

$$x_{1\#}^* = x_1^* \quad (2.19)$$

$$x_{2\#}^* = x_2^* + x_s^*$$

A relação entre os coeficientes de atividade em diluição infinita dos solventes no sistema com e sem sal é dada por:

$$\frac{\gamma_{1\#}^\infty}{\gamma_{1'}^\infty} = \frac{P_1^S(2')}{x_2^{*\infty} \cdot P_1^S(2\#)} \cdot \exp(k_s \cdot m_s) \quad (2.20)$$

$$\frac{\gamma_{2\#}^\infty}{\gamma_{2'}^\infty} = \frac{P_{2'}^S(1')}{P_{2\#}^S(1)} = \frac{P_{2'}^S(1')}{P_{2'}^S(1') - \Delta P_2^S} \quad (2.21)$$

onde:

$P_n^S(m)$ - pressão de saturação do componente "n" na temperatura de ebulição do componente "m";

DP_2^S - queda na pressão de vapor do solvente(2) ocasionado pelo sal;

m_s - molalidade do sal, em moles de soluto por kg de solvente(2);

obs: a constante k_s tem significado análogo ao da constante na equação (2.1).

A etapa de correlação consiste na determinação de $\gamma_{1'}^\infty$ e $\gamma_{2'}^\infty$ a partir dos dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema binário sem sal. O coeficiente de atividade do pseudo-componente 1[#] em diluição infinita ($\gamma_{1\#}^\infty$) é determinado, para diversos valores de concentração de sal m_s , a partir dos dados de equilíbrio do sistema salino ternário. O valor ótimo de k_s pode ser obtido a partir da equação (2.20) por meio de um ajuste linear. Para outras concentrações de soluto, os coeficientes de atividade em diluição infinita $\gamma_{1\#}^\infty$ e $\gamma_{2\#}^\infty$ são calculados através das equações (2.20) e (2.21), respectivamente. Eles são usados no cálculo dos parâmetros de interação das equações UNIQUAC e de Wilson para o cálculo das composições da fase vapor e da temperatura de equilíbrio do sistema salino.

A média dos desvios absolutos dos valores calculados de temperatura de equilíbrio e de composição da fase vapor em relação aos seus dados experimentais, para vários sistemas álcool-água-sal, em três diferentes concentrações de soluto, segundo Rousseau e Boone (1978), foi de 0,5 °C e 0,011, respectivamente, para o cálculo a partir da equação UNIQUAC, e 0,7 °C e 0,014, respectivamente, para o cálculo feito com a equação de Wilson. Os autores aplicaram este mesmo modelo em sistemas quaternários de três solventes e um sal, tratando o sistema como um "pseudo-ternário", constituído por dois solventes e um "pseudo-componente" (solvente-sal). Os parâmetros de interação das equações de Wilson e UNIQUAC para sistemas "pseudo-binários" são usados na descrição do sistema quaternário, sendo desnecessário um novo procedimento de correlação.

O valor médio dos desvios absolutos entre os dados de equilíbrio líquido-vapor calculados e os experimentais levantados pelos autores foi de 0,6 °C e 0,020 para a temperatura e a fração molar na fase vapor, respectivamente. A maior restrição desse modelo é que o efeito salino somente poderá ser calculado para valores constantes de molalidade de sal, já que suas equações foram deduzidas para uma razão molar constante sal(s)/solvente(2).

Barba et alli (1984) propuseram um modelo para o coeficiente de atividade dos solventes onde, em um sistema ternário constituído por n_1 moles de um solvente(1), n_2 moles de um solvente(2) e n_3 moles de um sal(s), admitindo-se o sal estar inteiramente dissociado, ocorre a solvatação diferenciada dos íons pelos dois solventes. Esse sistema então, é constituído por agregados de partículas e por moléculas livres de solventes que não participam do processo de solvatação. Os autores assumiram que um determinado íon está exclusivamente solvatado por moléculas ou do solvente(1) ou do solvente(2). Com isso, o número de moles do solvente "n" (n=1 ou 2) livre e o número de moles de íons solvatados pelo solvente "n" são calculados, respectivamente, por:

$$\begin{aligned}
 n_n^{\#} &= n_n - v_s^{\pm} \cdot S_n^{\pm} \cdot W_n \cdot n_s \\
 n_n^{\#} &= x_n^* - v_s^{\pm} \cdot S_n^{\pm} \cdot W_n \cdot x_s^* \\
 n_i^{\#} &= W_n \cdot v_s^{\pm} \cdot n_s \\
 n_i^{\#} &= W_n \cdot v_s^{\pm} \cdot x_s^*
 \end{aligned}
 \tag{2.22}$$

onde:

n_s^\pm - número total de íons formados por mol de sal;

S_n^\pm - número de solvatação iônica médio relativo ao solvente "n";

W_n - fator "peso";

S_n^\pm está relacionado com seu valor em diluição infinita, através de:

$$S_n^\pm = S_n^{\pm\infty} \cdot \left[\frac{x_n^*}{x_n^* + W_n \cdot x_s^*} \right]^4 \quad (2.23)$$

$$W_1 + W_2 = 1$$

O fator "peso", W_n , é função da composição relativa, tamanho molecular e propriedades dielétricas dos solventes. Deste modo, a fração molar de qualquer espécie "k" é dada por:

$$x_k = \frac{n_k^\#}{\sum_n n_n^\# + \sum_i n_i^\#} \quad (2.24)$$

$$x_s = \sum_i x_i$$

A equação UNIQUAC modificada de Anderson e Prausnitz (1978), com base na fração molar do solvente livre x_n e na fração molar do agregado de íons solvatados x_s , foi utilizada pelos autores. Ela requer apenas parâmetros binários, quais sejam, os parâmetros de interação solvente-solvente, sal-solvente, sal-sal e os números de solvatação iônica médios em diluição infinita. A vantagem desse método está em seu poder preditivo, dispensando dados experimentais de sistemas ternários.

Christensen et alli (1983) adicionaram dois termos de correção à equação UNIQUAC (UNI). Os autores assumiram que a função de Gibbs em excesso é a soma do termo de composição local a dois termos que levam em conta as propriedades especiais das soluções eletrolíticas. O primeiro termo é uma expressão do tipo Debye-Hückel (DH), generalizada para um sistema multicomponente, onde são consideradas as interações eletrostáticas entre os íons. Como sua validade física está limitada à regiões muito diluídas, ocorre a necessidade da adição de um segundo termo, empírico, do tipo Brønsted-

Guggenheim (BG). A expressão para o coeficiente de atividade dos solventes e dos íons fica, então, determinada como:

$$\ln \gamma_k = \ln \gamma_k^{\text{UNI}} + \ln \gamma_k^{\text{DH}} + \ln \gamma_k^{\text{BG}} \quad (2.25)$$

Assume-se que os sais estão totalmente dissociados na fase líquida. Embora válido para sistemas multissolvente/multissal, este modelo foi aplicado somente a sistemas eletrolíticos aquosos com até dois sais dissolvidos. Os resultados obtidos com esse modelo foram satisfatórios.

Sander et alli (1986) propuseram um modelo semelhante ao modelo Christensen et alli (1983), com a diferença de não incluíram o termo de correção de Brønsted-Guggenheim, introduzindo a dependência dos parâmetros de interação íon-solvente com relação à composição do sistema e assumindo como ajustáveis dois parâmetros físicos da equação de Debye-Hückel. Desta forma, a expressão para o coeficiente de atividade dos solventes é dada por:

$$\ln \gamma_n = \ln \gamma_n^{\text{UNI}} + \ln \gamma_n^{\text{DH}} \quad (2.26)$$

Os parâmetros de interação entre as espécies presentes, tanto para dados experimentais de sistemas binários como de sistemas ternários, foram obtidos por minimização da função $\Sigma(\ln \gamma_{n,\text{exp}} - \ln \gamma_{n,\text{calc}})^2$.

O desvio absoluto médio total para a composição da fase vapor com relação aos dados experimentais é igual a 0,012. No entanto, os erros na predição da temperatura e pressão foram bem maiores, principalmente em concentrações mais elevadas de sal.

A máxima concentração de soluto no sistema ficou limitada a 10 mol/kg para sais com proporção estequiométrica 1:1 e 6,5 mol/kg para sais com proporção estequiométrica 2:1. Isto se deve ao fato de que a hipótese de total dissociação do sal foi assumida e só em regiões diluídas é que esta hipótese é válida.

Macedo et alli (1990) modificaram o termo Debye-Hückel da equação de Sander (1986) a fim obter uma expressão mais rigorosa do ponto de vista teórico. Os parâmetros físicos foram explicitados em relação à constante dielétrica do meio e em relação à densidade da solução salina, funções da composição da fase líquida. Esta modificação não introduziu outros tipos de parâmetros adicionais a serem ajustados, no entanto, exigiu que

os parâmetros de interação anteriores fossem recalculados, a partir do mesmo conjunto de dados experimentais utilizados por Sander et alli (1986). Os desvios dos dados experimentais em relação aos calculados com o modelo modificado são praticamente os mesmos que os obtidos por Sander (1986), não justificando, com isso, o maior esforço matemático agregado ao modelo modificado.

A grande vantagem desses modelos termodinâmicos para o coeficiente de atividade é a possibilidade de simular o efeito da quantidade de sal sobre o equilíbrio líquido-vapor do sistema eletrolítico. Além disso, os parâmetros de interação são específicos para um determinado tipo de íon, tornando o modelo mais flexível. Em uma dada interação cátion-solvente, o ânion ao qual este cátion pertence não exerce influência alguma. Por outro lado, um maior número de parâmetros ajustáveis, por minimização, é necessário.

2.3.2.3. Equação NRTL

Chen et alli (1982) e Chen e Evans (1986) aplicaram a equação NRTL (Non Random Two Liquid), de Renon e Prausnitz (1968), acoplada a uma equação do tipo Debye-Hückel, em sistemas eletrolíticos água-sal. Mock et alli (1986) estenderam sua aplicação a sistemas multissolvente/multisal. As interações de longo alcance entre os íons, dadas pelo termo do tipo Debye-Hückel, foram desprezadas e somente as interações locais de curto alcance entre as diferentes espécies foram consideradas. A expressão para o coeficiente de atividade é formada pela contribuição de dois termos:

$$\ln \gamma_n = \ln \gamma_n^{\text{I NRTL}} + \ln \gamma_n^{\text{II NRTL}} \quad (2.27)$$

O primeiro termo ($\ln \gamma_n^{\text{I NRTL}}$) é função da fração molar e parâmetros de interação de todas as espécies. O segundo termo ($\ln \gamma_n^{\text{II NRTL}}$) depende da fração molar dos íons e dos parâmetros de interação sal-solvente. O número de parâmetros ajustáveis nesse modelo, em comparação ao modelo de Sander et alli (1986), é bem menor, devido ao fato de apresentar parâmetros de interação do tipo sal-solvente, ao invés de parâmetros de interação do tipo íon-solvente. Os parâmetros ajustáveis foram obtidos por minimização da função

objetivo

$\{\sum W_{Uk} \cdot (U_{k,exp} - U_{k,calc})^2 / \sigma_{Uk}^2\}$. U_k depende do tipo de dados experimentais usados. W_{Uk} e σ_{Uk} são o fator peso do dado experimental e seu erro padrão respectivamente. Os desvios médios dos valores calculados de composição da fase vapor, pressão e temperatura foram,

respectivamente, iguais a 0,01, 1 kPa e 0,1 K. As capacidades preditivas desse modelo e do proposto por Sander et alli (1986) foram testadas por Jansson e Furzer (1989), sendo equivalentes entre si.

Tan (1990), no estudo da presença de um eletrólito no meio líquido e seus efeitos, aplicou o mesmo princípio teórico do modelo NRTL original de Renon e Prausnitz (1968). O autor distinguiu duas regiões diferentes, onde predominam respectivamente as interações solvente-solvente e íon-solvente. Desta forma, os efeitos destas regiões somados constituíam o efeito total sobre o comportamento do sistema salino. Aqui, admitiu-se que o sal estava em sua forma molecular. O coeficiente de atividade do solvente “n” no sistema salino em base livre de sal é dado por:

$$\ln \gamma'_n = \ln \gamma'_n{}^{\text{NRTL}} + \frac{\sum_m x'_m \cdot G_{ms} \cdot \tau_{ms}}{\sum_k x'_k \cdot G_{ks}} + \frac{G_{ns}}{\sum_k x'_k \cdot G_{ks}} \cdot \left(\tau_{ns} - \frac{\sum_m x'_m \cdot G_{ms} \cdot \tau_{ms}}{\sum_k x'_k \cdot G_{ks}} \right) \quad (2.28)$$

onde:

$$G_{ms} = \exp[-\alpha_{ms} \cdot \tau_{ms}] \quad (2.29)$$

O termo $\ln \gamma'_n{}^{\text{NRTL}}$ conserva as mesmas características da equação original de Renon e Prausnitz (1968). Quando aplicada a um sistema binário solvente-sal o coeficiente de atividade do solvente é dado por:

$$\ln \gamma_n = \tau_{ns} = \ln \left(\frac{P}{P_n^S} \right)_{t_{sn}} \quad (2.30)$$

Logo, a obtenção do parâmetro τ_{ns} para uso em um sistema multicomponente, depende apenas da temperatura de bolha t_{sn} do binário sal-solvente(n) que contém a mesma fração molar de sal que o sistema multicomponente à pressão total P. Os parâmetros de interação solvente-solvente foram obtidos por correlação de dados experimentais de sistemas binários não-eletrolíticos. O valor do parâmetro α_{ms} foi encontrado por regressão de dados experimentais de sistemas ternários de dois solventes e um sal. O parâmetro τ_{ns} está relacionado com o parâmetro A_{sn} da equação (2.17) de acordo com:

$$A_{sn} = \exp(-\tau_{ns}) \quad (2.31)$$

Com isso, a equação (2.18) poderá ser utilizada como critério de avaliação da intensidade do efeito salino. A capacidade preditiva desse modelo em relação ao anterior proposto por Tan (1987a) é relativamente menor, conforme verificado por Tan e Ng (1993). No entanto, o modelo NRTL modificado pode prever instabilidades da fase líquida. Tan (1990) desenvolveu um critério para prever o efeito de um soluto sobre a miscibilidade mútua de dois solventes, que não pode ser predito pela equação Wilson modificada de Tan (1987a).

2.3.3. MODELO BASEADO NO CONCEITO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS

Kikic et alli (1991) substituíram a equação UNIQUAC do modelo termodinâmico proposto por Sander (1986) pela equação UNIFAC (UNIQUAC Functional-Group Activity Coefficients). O coeficiente de atividade dos solventes é formado pela contribuição de dois termos:

$$\ln \gamma_n = \ln \gamma_n^{\text{UNIFAC}} + \ln \gamma_n^{\text{D-H}} \quad (2.32)$$

O termo Debye-Huckel é calculado com as alterações propostas por Macedo (1990). O termo UNIFAC é descrito de acordo com o modelo original proposto por Fredenslund et alli (1977), com parâmetros independentes da composição da fase líquida. Os parâmetros de interação de grupo solvente-solvente foram obtidos a partir de Gmehling et alli (1979). Os parâmetros de interação de grupo solvente-íon foram estimados a partir do conjunto de dados experimentais utilizado por Macedo (1990), pela minimização da função objetivo $\{\sum W_{Uk} (U_{k,\text{exp}} - U_{k,\text{calc}})^2\}$. Nessa minimização, $U_{k,\text{exp}}$ depende do tipo de dado experimental utilizado no ajuste.

Comparando os erros de predição do modelo UNIFAC com os obtidos pelo modelo UNIQUAC de Macedo (1990), os autores verificaram que a média dos desvios absolutos de composição da fase vapor e de pressão são bem menores no modelo UNIQUAC. De acordo com os autores, isso se dá porque os parâmetros de interação, ao contrário da proposta de Sander (1986), são independentes da composição do meio e que o modelo UNIFAC, como um modelo de contribuição de grupos, é bem mais flexível.

2.4. DESTILAÇÃO EXTRATIVA SALINA

Jiménes (1995) procedeu o estudo de uma coluna de destilação extrativa salina em estado estacionário para o sistema Etanol/Água, analisando o caso da obtenção de Etanol anidro com o emprego de três diferentes sais, o Cloreto de Cálcio, o Cloreto de Lítio e o Acetato de Potássio, como agentes de separação. A não idealidade da fase líquida foi considerada através do modelo termodinâmico UNIQUAC/Debye-Hückel de Sander et alli (1986) para a determinação dos coeficientes de atividade dos componentes voláteis. O procedimento adotado para a resolução do conjunto de equações da coluna de destilação é o proposto por Naphtali e Sandhol (1971). O programa utilizado para a simulação da coluna foi o proposto por Fredenslund et alli (1977), com as devidas modificações para a inclusão do efeito salino no equilíbrio líquido-vapor.

As simulações foram realizadas com o objetivo de analisar a influência do número de estágios, a influência do local de alimentação do sal, a influência da quantidade de sal adicionada, a influência da razão de refluxo, a influência da temperatura de alimentação dos solventes e a influência da fração molar de Etanol na corrente de alimentação dos solventes nos perfis de temperatura e de composição do Etanol ao longo da coluna.

O autor comparou os resultados com a simulação feita por Black (1980) em um processo de destilação azeotrópica de etanol com pentano para a obtenção de etanol 99,99% molar.

No próximo capítulo apresentaremos os métodos matemáticos utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

MÉTODOS MATEMÁTICOS

3.1. INTRODUÇÃO

Abordaremos, neste capítulo, os métodos numéricos utilizados no desenvolvimento deste trabalho, a saber, o método da Colocação Ortogonal, o método de Newton-Raphson (Carnahan et alli, 1969), o método de Broyden ou Quasi-Newton (Broyden, 1965) e o método da Eliminação Gaussiana (Carnahan et alli, 1969).

O método da Colocação Ortogonal aplicado a equações diferenciais parciais as transformam em equações diferenciais ordinárias ou, dependendo do caso, em um conjunto de equações algébricas. O problema, antes de condição de fronteira, passa agora a representar um problema de valor inicial.

Os métodos iterativos de Newton-Raphson juntamente com as modificações propostas por Broyden são utilizados para a resolução de sistemas de equações algébricas não lineares, e a Eliminação de Gauss para a resolução de sistemas de equações algébricas lineares.

3.2. MÉTODO DA COLOCAÇÃO ORTOGONAL

Na colocação ortogonal (Villadsen, 1970), um caso particular do método dos Resíduos Ponderados, a solução da equação diferencial é aproximada por um conjunto de funções previamente escolhido (polinômios ortogonais), cujos coeficientes são ajustáveis, determinados de modo a satisfazer às condições de contorno e a algum critério de minimização de erros entre a solução aproximada e a solução exata. Ao se aplicar o método, as equações diferenciais ordinárias se transformam em um conjunto de equações algébricas, ou, se partindo de equações diferenciais parciais, em equações diferenciais ordinárias. A principal vantagem desse método é que ele permite uma considerável redução de ordem do modelo, resolvendo eficientemente o problema quando comparado a outros métodos, além de apresentar uma formulação simples, implicando em um menor tempo computacional. Outra vantagem consiste em se ter um mínimo de escolhas arbitrárias a se fazer. Basicamente, o método se desenvolve nas seguintes etapas:

- definição da família de polinômios ortogonais;
- determinação dos pontos de colocação;

- determinação dos coeficientes da matriz dos pontos de colocação;
- determinação da solução aproximada do problema;

A função original do problema é tomada como uma série de polinômios ortogonais, cujos coeficientes são determinados nos pontos de colocação, os quais são os zeros do polinômio de maior grau. Para uma equação diferencial :

$$g(y^m, y^{m-1}, \dots, y', y, x) = 0 \quad (3.1)$$

sua solução pode ser aproximada por polinômio como:

$$y_N = \sum_{i=0}^N c_i \cdot x^i$$

ou

$$P_N(x) = \sum_{i=0}^N c_i \cdot x^i$$

(3.2)

com grau N e ordem N+1.

Devido à aproximação da equação (3.1) por um polinômio como a equação (3.2), erros são introduzidos na solução, chamados de “resíduos”, que são a diferença entre a solução real e a solução aproximada para cada valor de x:

$$R(x, y_N) = g(y_N^m, y_N^{m-1}, \dots, y_N', y_N, x) \quad (3.3)$$

Na determinação dos coeficientes do polinômio são levadas em conta as condições de contorno originais. Para se ter a melhor solução aproximada possível, o resíduo $R(x, y_N)$ é calculado de acordo com o critério de minimização estabelecido, devendo a integral ponderada dos resíduos, no intervalo de colocação (a,b), satisfazer:

$$\int_a^b w_j R(x, y_N) dx = 0 \quad (3.4)$$

A função peso ou função de ponderação ω_j é quem determina os vários tipos de polinômios, sendo a função Delta de Dirac a escolhida neste trabalho, por ser empregada em Colocação:

$$\omega(x) = \delta(x - x_i) \quad (3.5)$$

Suas propriedades genéricas são:

$$\delta(x - x_i) = 0, \quad x \neq x_i$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_i) dx = 1$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_i) f(x) dx = f(x)$$

Combinando as equações (3.4) e (3.5) temos:

$$\int_a^b \delta(x - x_i) \cdot R(x, y_N) dx = R(x, y_N) = 0 \quad (3.6)$$

Os resíduos calculados nos pontos de colocação se anulam e a função polinomial se iguala à função original do problema nesses pontos. Os coeficientes do polinômio são determinados devido a imposição de que os resíduos avaliados nos pontos de colocação sejam nulos.

A determinação da família de polinômios ortogonais e seus coeficientes é feita aplicando-se a seguinte condição de ortogonalidade (Viladsen e Stewart, 1967):

$$\int_a^b \varpi(x) \cdot P_{j-1}(x) \cdot P_N(x) dx = 0 \quad (3.7)$$

onde:

$\varpi(x)$ - função de ponderação (≥ 0).

Para isso, é imposta a condição de que P_N seja ortogonal a cada P_{j-1} , com $j=1, \dots, N$. Os pontos de colocação (x_i), uma vez encontrados os polinômios (P_0, P_1, \dots, P_N), são as raízes do polinômio de maior grau. Os polinômios de grau inferior irão compor a expansão da solução. A ortogonalidade na equação (3.7) assegura que os zeros de $P_N(x)$ sejam reais, distintos e localizados no intervalo entre a e b . Neste trabalho serão utilizados os polinômios de Lagrange e Jacobi (Viladsen, 1970) que são ortogonais no intervalo $[0, 1]$. Os pontos de colocação serão tomados como as raízes do polinômio de Jacobi $P_N^{(\alpha, \beta)}$, ou simplesmente $N(\alpha, \beta)$, dado por :

$$\int_0^1 x^\beta (1-x)^\alpha x^j P_N^{(\alpha,\beta)}(x) dx = 0 \quad (3.8)$$

$$j = 1, 2, \dots, N$$

Em problemas com condição de contorno, a expansão da solução em polinômios ortogonais dá-se como segue, considerando que em destilação, devido ao comportamento físico não simétrico, o problema é aproximado por funções ímpares :

$$y_N(X) = x + x(1-x) \sum_{i=1}^N a_i P_{i-1}(x) \quad (3.9)$$

que podem ser escritas nas formas:

$$y_N(X) = \sum_{i=1}^{N+2} b_i P_{i-1}(x)$$

$$y_N(X) = \sum_{i=1}^{N+2} d_i x^{i-1} \quad (3.10)$$

Em cada ponto de colocação teremos:

$$y(x_j) = \sum_{i=1}^{N+2} d_i x_j^{i-1}$$

$$\frac{dy(x_j)}{dx} = \sum_{i=1}^{N+2} d_i (i-1) x_j^{i-2} \quad (3.11)$$

Escrevendo as equações acima em notação matricial, temos:

$$y = Q \cdot d \quad (3.12)$$

$$\frac{dy}{dx} = C \cdot d \quad (3.13)$$

com

$$Q_{j,i} = x_j^{i-1} \quad e \quad C_{j,i} = (i-1)x_j^{i-2}$$

Explicitando a equação (3.11) em relação a “d”, temos:

$$d = Q^{-1} \cdot y \quad (3.14)$$

Substituindo a equação (3.14) em (3.13) obtemos:

$$\frac{dy}{dx} = C \cdot Q^{-1} \cdot y \quad (3.15)$$

ou

$$\frac{dy(x_j)}{dx} = \sum_{i=1}^{N+2} A_{j,i} y(x_i) \quad (3.16)$$

A resolução da equação diferencial, então, consiste em aproximar as derivadas da função por somatórios ponderados dos valores da função nos pontos de colocação. A derivada para um determinado ponto de colocação é expressa em termos da solução de todos os pontos de colocação. Os coeficientes A_{ij} , uma vez conhecidos os pontos de colocação, são facilmente calculados, pois só dependem dos pontos de colocação para serem determinados. Em Villadsen (1970) podemos encontrar os algoritmos e subrotinas para o cálculo desses coeficientes.

O programa de computador DMATA, desenvolvido por Ravagnani (1988), é utilizado neste trabalho para a determinação dos pontos de colocação e determinação da matriz A_{ij} , em função do número de pontos internos e os parâmetros alfa e beta .

Para uma explicação mais detalhada desse assunto, as publicações de Villadsen (1970), Villadsen e Michelsen (1978) e Finlayson (1980) são recomendadas.

3.3. MÉTODO DE NEWTON-RAPHSON

A solução de um sistema de equações algébricas não lineares é determinada pelo método iterativo de Newton-Raphson (Carnahan et alli, 1969).

Considerando o sistema de equações algébricas não lineares:

$$\begin{aligned} f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ &\vdots \\ &\vdots \\ f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \end{aligned} \quad (3.17)$$

ou, genericamente $F_i(x)=0$

Expandindo as equações (3.17) em uma série de Taylor em torno de x_j , truncada no segundo termo da série, temos:

onde: k - número de iteração corrente;

Inicialmente atribui-se valores a x com o objetivo de que se possa calcular F e a matriz J . O sistema conforme a equação (3.20) é resolvido através do método da Eliminação de Gauss ou pelo método LU e os valores de δ são determinados. Os novos valores de x são calculados pela equação (3.22). O critério de convergência estabelecido é testado e o mesmo procedimento é seguido até que ele seja satisfeito ou o número máximo de iterações seja atingido, com a indicação de uma situação de resultado insatisfatório, nesse caso.

3.4. MÉTODO DE BROYDEN OU QUASI-NEWTON

O método de Broyden (1965) nada mais é do que uma modificação no algoritmo de cálculo do método de Newton-Raphson a fim de contornar problemas de convergência. Se os valores das funções calculadas na iteração $k+1$ forem, em média, maiores que os da iteração k o novo valor de x_{k+1} é amortecido. O procedimento de cálculo do método pode ser assim resumido:

- Assume-se um conjunto de valores iniciais para as variáveis x_0 e as funções então, são calculadas:

$$f_0 = f(x_0) \quad (3.23)$$

- Os elementos da matriz jacobiana são aproximados pela derivada numérica:

$$\frac{\partial f_i(x)}{\partial x_j} = \frac{f_i(x_j + h_j) - f_i(x_j)}{h_j} \quad (3.24)$$

onde h_j é aproximadamente o valor de $0,001 x_j$;

- Define-se H_k como sendo a recíproca da inversa do jacobiano de acordo com:

$$H_k = -J_k^{-1} \quad (3.25)$$

- Calcula-se a equação a seguir com os valores correntes de H e f :

$$P_k = H_k f_k \quad (3.26)$$

- Faz-se s_k igual a 1 e então a norma Euclidiana de $f(x_k + s_k P_k)$ é comparada à norma de $f(x_k)$ conforme a inequação a seguir:

$$\left[\sum_{i=1}^n f_i^2(x_k + s_k P_k) \right]^{1/2} < \left[\sum_{i=1}^n f_i^2(x_k) \right]^{1/2} \quad (3.27)$$

caso seja falsa, calcula-se s_k através da fórmula desenvolvida por Broyden para o amortecimento dos valores de x :

$$s_k = \frac{(1 + 6\eta)^{1/2} - 1}{3\eta} \quad (3.28)$$

onde:

$$\eta = \frac{\sum_{i=1}^n f_i^2(x_k + s_k P_k)}{\sum_{i=1}^n f_i^2(x_k)} \quad (3.29)$$

Os vetores abaixo são avaliados:

$$x_{k+1} = x_k + s_k \cdot P_k \quad (3.30)$$

$$f_{k+1} = f(x_{k+1}) \quad (3.31)$$

O critério de convergência é testado e o processo se repete até o momento em que ele seja atingido.

3.5. MÉTODO DE ELIMINAÇÃO DE GAUSS

O método da Eliminação de Gauss (Carnahan et alli, 1969) tem por fim a resolução de sistemas de equações algébricas lineares. Seja um sistema de equações com “n” variáveis x_1, x_2, \dots, x_n :

$$\begin{aligned} a^{(1)}_{11}x_1 + a^{(1)}_{12}x_2 + \dots + a^{(1)}_{1n}x_n &= b_1^{(1)} \\ a^{(1)}_{21}x_1 + a^{(1)}_{22}x_2 + \dots + a^{(1)}_{2n}x_n &= b_2^{(1)} \\ \vdots & \\ a^{(1)}_{n1}x_1 + a^{(1)}_{n2}x_2 + \dots + a^{(1)}_{nn}x_n &= b_n^{(1)} \end{aligned} \quad (3.32)$$

Na forma matricial, teremos:

$$\begin{bmatrix} a_{11}^{(1)} & a_{12}^{(1)} & \dots & a_{1n}^{(1)} \\ a_{21}^{(1)} & a_{22}^{(1)} & \dots & a_{2n}^{(1)} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1}^{(1)} & a_{n2}^{(1)} & \dots & a_{nn}^{(1)} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1^{(1)} \\ b_2^{(1)} \\ \vdots \\ b_n^{(1)} \end{bmatrix} \quad (3.33)$$

O método consiste na triangulação superior da matriz dos coeficientes a_{ij} , através das seguintes operações lineares:

- multiplicação de uma equação por uma constante;
- subtração de uma equação por uma outra e substituição da segunda pelo resultado da subtração;
- reordenamento das equações;

Nenhuma das operações acima alteram a solução do sistema de equações. Ao final teremos um sistema de equações equivalente ao sistema original, cuja resolução se dá por retro-substituição.

$$\begin{bmatrix} a_{11}^{(k)} & a_{12}^{(k)} & \dots & a_{1n}^{(k)} \\ 0 & a_{22}^{(k)} & \dots & a_{2n}^{(k)} \\ 0 & 0 & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & a_{nn}^{(k)} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1^{(k)} \\ b_2^{(k)} \\ \vdots \\ b_n^{(k)} \end{bmatrix} \quad (3.34)$$

A fim de minimizar os erros decorrentes dos arredondamentos das diversas operações matemáticas empregadas na operação de triangularização, é feito o pivoteamento parcial da matriz A_{ij} , reordenando as últimas $n-k+1$ linhas da matriz de modo que o maior dos coeficientes, em valor absoluto, na k -ésima coluna esteja na k -ésima linha.

O capítulo seguinte trata da modelagem do processo de destilação extrativa salina.

MODELAGEM DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA SALINA

4.1. INTRODUÇÃO

As operações unitárias que envolvem a utilização de eletrólitos têm se destacado na indústria química, particularmente as operações de separação, onde uma corrente salina proveniente, por exemplo, de uma etapa de neutralização deve ser purificada (Sander et alli, 1986), ou quando um sal é empregado como agente de separação em misturas azeotrópicas ou de misturas que apresentem componentes cujos valores de volatilidade relativa são muito próximos.

A utilização de um ou mais sais como agente de separação de misturas azeotrópicas em um processo de destilação extrativa (Furter, 1977) ganhou destaque nas décadas de 60 e 70. Constatou-se, através dos diversos dados experimentais, que alguns sais apresentavam alta seletividade em determinados sistemas, especialmente os constituídos por álcool e água e que sua presença no sistema alterava significativamente a composição de equilíbrio da mistura com relação à solução isenta de sal, na pressão em estudo. Dependendo do sal adicionado ao sistema e de sua quantidade, o ponto de azeotropia poderia ser totalmente eliminado.

A presença de partículas eletricamente carregadas em uma mistura de solventes líquidos é um fenômeno complexo devido à variedade de interações que são possíveis entre as diferentes espécies químicas presentes. Essas podem ser do tipo íon-íon, íon-solvente, solvente-solvente e dependendo do grau de dissociação do sal, sal-solvente, sendo cada uma dessas interações função da concentração e das propriedades de cada componente.

As moléculas do componente líquido mais polar são geralmente mais fortemente atraídas pelo eletrólito para a formação de associações do que as moléculas do componente menos polar. O comportamento de soluções ternárias salinas, formada por dois solventes e um sal é explicado como sendo o resultado da aglomeração de um dos solventes na vizinhança dos íons. O outro solvente tende a se deslocar para as regiões onde o efeito dos íons é desprezível. Assim, sua atividade na fase líquida aumenta com relação à do outro componente, aumentando então sua fração molar na fase vapor em equilíbrio, o que é denominado de "salting-out". O outro componente sofre, então, "salting-in" (Furter, 1967).

A busca de processos energeticamente econômicos e que levem em consideração a preservação ambiental tem renovado o interesse pelas operações unitárias que envolvam eletrólitos, dentre elas, os processos de destilação extrativa salina, objeto deste trabalho.

Como, em grande parte, os sais propostos apresentam um intenso efeito sobre a composição de equilíbrio da mistura azeotrópica, a operação em colunas com menores dimensões é favorecida, com a utilização de pequenas quantidades do agente de separação. No entanto, a destilação salina apresenta inconvenientes como as dificuldades de manuseio, transporte, mistura e dissolução dos sais e de os meios eletrolíticos serem extremamente corrosivos sob determinadas condições.

Diversos são os fluxogramas propostos para a destilação salina (Galindez e Fredenslund, 1987). A figura (4.1) ilustra um desses fluxogramas, representando um processo no qual o sal isento do produto de fundo é dissolvido na corrente de refluxo; no topo da coluna de fracionamento é obtido o etanol anidro isento de sal; a solução aquosa salina retirada no fundo da coluna é enviada a um sistema de evaporação e secagem do sal.

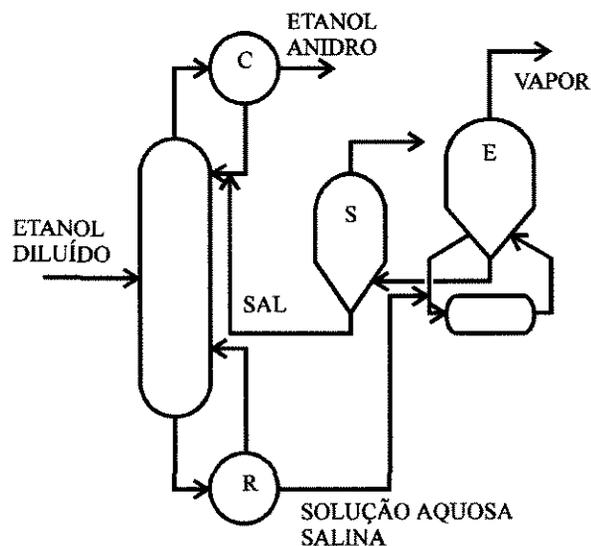


Figura 4.1 - Fluxograma do Processo de Destilação Extrativa Salina

A adaptação de modelos termodinâmicos para o coeficiente de atividade com boa aceitação em sistemas não salinos, tais como os de composição local ou de contribuição de grupo, unidas às teorias clássicas sobre eletrólitos, tem sido utilizada com sucesso em aplicações de engenharia, permitindo a simulação e o estudo prévio de diferentes processos que envolvam eletrólitos.

Neste trabalho, será efetuada a modelagem e a simulação matemática do processo de destilação salina, com uma coluna de fracionamento operando em estado estacionário aplicando a colocação ortogonal para a redução do modelo. A não idealidade da fase líquida será considerada através de um modelo termodinâmico do tipo UNIQUAC/Debye-Hückel, proposto por Sander et alli (1986), para o cálculo do coeficiente de atividade dos solventes.

Qualquer sistema com qualquer número de componentes poderá ser simulado, desde que se disponham de todos os parâmetros pertinentes ao modelo termodinâmico empregado.

4.2. CÁLCULO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

A adição de um sal a um sistema composto por dois solventes líquidos, miscíveis e voláteis, ocasiona a alteração do ponto de ebulição da solução, da solubilidade mútua dos solventes e modifica a composição da fase vapor em equilíbrio, devido a formação de complexos de associação ou pela ocorrência de modificações na estrutura da fase líquida, com conseqüente alteração na atividade de ambos os solventes.

No cálculo do ELV de sistemas salinos é aplicado o critério da isofugacidade para os solventes:

$$f_n^V = f_n^L \quad (4.1)$$

A fugacidade do solvente n na fase vapor é dada por:

$$f_n^V = \varphi_n \cdot y_n \cdot P \quad (4.2)$$

onde:

φ_n - coeficiente de fugacidade do componente n ;

P - pressão total do sistema ;

A fugacidade do solvente n na fase líquida é dada por:

$$f_n^L = x_n \cdot \gamma_n \cdot f_n^0 \quad (4.3)$$

onde:

γ_n - coeficiente de atividade do solvente n;

f_n^0 - fugacidade de referência do solvente n;

A fugacidade de referência do solvente n puro, à temperatura T e pressão P do sistema, está relacionada com a fugacidade f_n^S no estado de saturação através da equação (Prausnitz et alli, 1986):

$$f_n^0 = f_n^S \cdot \text{POY} \quad (4.4)$$

onde a fugacidade do vapor saturado à temperatura T e pressão de saturação P_n^S e o termo de correção de Poynting é dado, respectivamente, por:

$$f_n^S = \varphi_n^S \cdot P_n^S \quad (4.5)$$

$$\text{POY} = \exp \int_{P_n^S}^P \frac{v_n^L \cdot dP}{R \cdot T} \quad \therefore \quad \text{POY} = \exp \frac{v_n^L \cdot (P - P_n^S)}{R \cdot T} \quad (4.6)$$

onde:

R - constante universal dos gases;

φ_n^S - coeficiente de fugacidade do solvente n no estado de saturação, calculado a partir de propriedades de pressão-volume-temperatura da fase vapor.

O termo de correção de Poynting é introduzido para corrigir a variação do volume molar do líquido v_n^L com a pressão. Esta compressão do líquido à pressão P pode ser desprezada para sistemas afastados das condições críticas. De acordo com Prausnitz et alli (1986), o termo de correção de Poynting, para diferenças de até 10 atm entre a pressão total P e a pressão de saturação de cada líquido, é bastante próximo da unidade.

A pressão de saturação P_n^S é calculada a partir da equação de Antoine:

$$\log P_n^S = \text{ANTA}_n - \frac{\text{ANTB}_n}{\text{ANTC}_n - t} \quad (4.7)$$

Os valores das constantes de Antoine estão relacionadas na tabela (4.1).

Tabela 4.1 - Constantes da Equação de Antoine.

	ANTA_n	ANTB_n	ANTC_n
Etanol	8,04494	1554,3	222,65
Água	7,96681	1668,2	228,00

É através do termo f_n^L que o efeito salino é representado matematicamente, em razão do sal não ser volatilizado ao longo da coluna, permanecendo inteiramente dissolvido na fase líquida, nas condições de operação da coluna.

Buscando maior clareza e simplicidade no equacionamento matemático do modelo adotado, foi introduzida a seguinte nomenclatura:

- o índice n refere-se a um determinado solvente;
- o índice m refere-se a todos os solventes
($m = 1, \dots, n, \dots, N_{\text{sol}}$, onde N_{sol} é o número total de solventes);
- o índice j refere-se a um determinado íon;
- o índice i refere-se a todos os íons
($i = 1, \dots, j, \dots, N_{\text{ion}}$, onde N_{ion} é o número total de íons);
- os índices k e l referem-se a todas as espécies químicas presentes, íons e solventes
($k, l = 1, \dots, n, \dots, j, \dots, N_{\text{sol}} + N_{\text{ion}}$);
- o índice s refere-se a um determinado sal;
- o índice t refere-se a todos os sais
($t = 1, \dots, s, \dots, N_{\text{sai}}$, onde N_{sai} é o número total de sais)

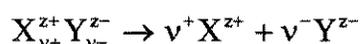
As equações fornecidas a seguir apresentam a fração molar da fase líquida de um dado componente k calculada em diferentes bases:

- x_k° - base livre de sal;
- x_k^* - sal não dissociado;
- x_k - sal totalmente dissociado.

As expressões para as diversas concentrações da fase líquida de sistemas salinos são apresentadas a seguir.

4.2.1. CONCENTRAÇÕES DA FASE LÍQUIDA DE SISTEMAS SALINOS

Seja um sistema salino líquido constituído por n_n moles de um solvente n e por n_s moles de um sal s . Admite-se como hipótese simplificadora que os sais estejam inteiramente dissociados na fase líquida, independentemente da proporção relativa entre os solventes, formando n_j moles do íon j , ou seja, para um determinado sal $X^{v+}Y^{z-}$ tem-se:



Deste modo, as composições da fase líquida para os solventes e para os íons, em termos de fração molar, são descritas de acordo com:

$$x_n = \frac{n_n}{\sum_m n_m + \sum_i n_i}$$

$$x_j = \frac{n_j}{\sum_m n_m + \sum_i n_i} \quad (4.8)$$

obs: x_n e x_j são as frações molares em base de total dissociação do sal.

É comum, também, utilizar-se a fração molar dos solventes constituintes de um sistema salino em base livre de sal, definida como:

$$x'_n = \frac{n_n}{\sum_m n_m} \quad (4.9)$$

A relação entre a fração molar do solvente em base de total dissociação do sal e sua fração molar em base livre de sal é dada através da equação:

$$x_n = x'_n \cdot \left(1 - \sum_i x_i\right) \quad (4.10)$$

Para os íons, outra escala de concentração normalmente empregada é a molalidade, em moles de soluto por quilograma de solvente, definida a seguir:

$$m_j = \frac{n_j}{\sum_m (n_m \cdot M_m)} \quad (4.11)$$

onde:

M_m - massa molecular do solvente m em [kg/mol]

A molalidade e a fração molar do íon j estão relacionadas por:

$$x_j = \frac{m_j}{\sum_i m_i + \frac{1}{\sum_m x'_m \cdot M_m}} \quad (4.12)$$

Para os sais, a fração molar e a molalidade são dados por:

$$x_s^* = \frac{n_s}{\sum_m n_m + \sum_t n_t}$$

$$m_s = \frac{n_s}{\sum_m (n_m \cdot M_m)} \quad (4.13)$$

Eles se relacionam através da equação:

$$m_s = \frac{x_s^*}{\left(1 - \sum_t x_t^*\right) \cdot \sum_m x_m' \cdot M_m} \quad (4.14)$$

4.2.2. CÁLCULO DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE DOS SOLVENTES

O coeficiente de atividade dos solventes em um sistema salino, proposto por Sander et alli (1986), é dado por:

$$\ln \gamma_n = \ln \gamma_n^{DH} + \ln \gamma_n^{UNI}$$

$$\ln \gamma_n = \ln \gamma_n^{DH} + \ln \gamma_n^C + \ln \gamma_n^R \quad (4.15)$$

O termo γ_n^{DH} representa o efeito das interações de longo alcance entre os íons sobre o coeficiente de atividade dos solventes, descrito pela equação de Debye-Hückel, para sistemas com mais de um solvente:

$$\ln \gamma_n^{DH} = \frac{2 \cdot M_n \cdot A}{b^3} \cdot \left[1 + b \cdot \sqrt{I} - \frac{1}{1 + b \cdot \sqrt{I}} - 2 \cdot \ln(1 + b \cdot \sqrt{I}) \right] \quad (4.16)$$

onde:

- A - parâmetro ajustável
- b - parâmetro ajustável;
- I - força iônica do meio, dada por:

$$I = 0,5 \cdot \sum_i m_i \cdot z_i^2 \quad (4.17)$$

onde:

- m_i - molalidade do íon i ;
- z_i - número de carga do íon i ;

A e b foram fixados em:

$$A = 2,0 \quad (\text{kg} / \text{mol})^{1/2}$$

$$b = 1,5 \quad (\text{kg} / \text{mol})^{1/2}$$

Em estudo posterior, Macedo et alli (1990) explicitaram esses parâmetros em função da constante dielétrica do meio líquido e da densidade da solução salina. Entretanto essa alteração não introduziu variações significativas no grau de predição do modelo, não justificando, assim, o aumento do esforço algébrico ocasionado por essa modificação. Por esse motivo, neste trabalho, A e b foram mantidos constantes nos valores acima.

O termo γ_n^{UNI} é dado por uma equação UNIQUAC modificada, correspondendo as interações de curto alcance entre todas as espécies presentes.

O modelo de composição local UNIQUAC para sistemas não-eletrolíticos, proposto por Abrams e Prausnitz (1975), é composto por um termo residual (γ_n^{R}), que descreve as interações energéticas entre as moléculas, e por um termo combinatorial (γ_n^{C}), que leva em consideração as diferenças de tamanho e forma das moléculas.

Para sistemas eletrolíticos, Sander (1986) introduziu no termo residual a dependência dos parâmetros de interação com relação a composição da fase líquida.

A contribuição residual para o coeficiente de atividade dos solventes é dada pela equação:

$$\ln \gamma_n^{\text{R}} = q_n \cdot \left[1 - \ln \left(\sum_k \theta_k \cdot \psi_{kn} \right) - \sum_i \frac{\theta_i \cdot \psi_{ni}}{\sum_k \theta_k \cdot \psi_{ki}} \right] - \frac{2 \cdot q_n}{T} \cdot \sum_i \sum_m \theta_i^2 \cdot \theta_m \cdot \sum_{j \neq i} \delta_{ij,m} \cdot \theta_j \cdot \left[\frac{\theta_i \cdot \psi_{ni}}{\sum_k \theta_k \cdot \psi_{ki}} + \frac{\theta_i \cdot \psi_{ni}}{\sum_k \theta_k \cdot \psi_{kl}} \right] \quad (4.18)$$

onde:

q_n - parâmetro de área superficial do componente n;

T - temperatura absoluta;

θ_k - fração de área superficial, dada por:

$$\theta_k = \frac{x_k \cdot q_k}{\sum_i x_i \cdot q_i} \quad (4.19)$$

obs: a fração molar $x_{k,l}$ dos componentes é calculada em base de total dissociação do sal, conforme a equação (4.8).

O termo ψ_{kl} é dado por:

$$\psi_{kl} = \exp\left(\frac{-a_{kl}}{T}\right) \quad (4.20)$$

onde:

a_{kl} - parâmetro de interação entre a espécie k e a espécie l, em Kelvin.

A dependência com relação à composição foi introduzida nos parâmetros de interação entre íons e solventes:

$$\begin{aligned} a_{im} &= a_{im}^* + \theta_i \cdot \sum_{j \neq i} \delta_{ij,m} \cdot \theta_j \\ a_{mi} &= a_{mi}^* + \theta_i \cdot \sum_{j \neq i} \delta_{ij,m} \cdot \theta_j \end{aligned} \quad (4.21)$$

onde:

a_{im}^* , a_{mi}^* - parâmetros de referência;

$\delta_{ij,m}$ - parâmetro de interação. Assume-se que $\delta_{ij,m} = \delta_{ji,m}$.

Para as interações solvente-solvente e íon-íon, temos:

$$\begin{aligned} a_{nm} &= a_{nm}^* \\ a_{nm} &= a_{nm}^* \end{aligned} \quad (4.22)$$

O termo combinatorial não sofreu modificações e é dado por:

$$\ln \gamma_n^C = \ln \frac{\phi_n}{X_n} + 1 - \frac{\phi_n}{X_n} - 0,5 \cdot q_n \cdot z \cdot \left[\ln \frac{\phi_n}{\theta_n} + 1 - \frac{\phi_n}{\theta_n} \right] \quad (4.23)$$

onde:

$z = 10$

ϕ_n - fração de volume dada por:

$$\phi_n = \frac{X_n \cdot r_n}{\sum_k X_k \cdot r_k} \quad (4.24)$$

onde r_k é o parâmetro de volume do componente k.

Os parâmetros de volume e de superfície, r_k e q_k , em relação aos solventes e ânions estão baseados em seus respectivos tamanhos. Para os cátions, esses parâmetros foram tratados como parâmetros ajustáveis a fim de melhorar a correlação dos dados experimentais. Os parâmetros de interação entre solvente-íon (a^*_{im} , a^*_{mi}), entre íon-íon (a^*_{ij}), e o parâmetro $\delta_{ij,m}$ foram obtidos a partir da correlação de dados experimentais de sistemas ternários de dois solventes e um sal, e de sistemas binários de um sal e um solvente. Os parâmetros de interação entre os solventes (a^*_{nm}) foram obtidos diretamente de dados publicados na literatura ou a partir de correlações de dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários. O modelo acima foi ajustado por Sander (1986), compondo-se num total de oito íons e cinco solventes:

- $\text{Li}^+; \text{Na}^+; \text{K}^+; \text{Ca}^{+2}$;
- $\text{Cl}^-; \text{Br}^-; \text{NO}_3^-; \text{CH}_3\text{COO}^-$
- ÁGUA, ETANOL, METANOL, 1-PROPANOL, 2-PROPANOL;

Os valores de r_k e q_k , dos parâmetros de interação de referência a^*_{kl} , em kelvin, e os parâmetros de interação $\delta_{ij,m}$, também em Kelvin, estão, respectivamente, nas tabelas (4.2) a (4.4).

Tabela 4.2 - Parâmetros UNIQUAC de superfície e de volume (Sander et alli, 1986).

	Li^+	Na^+	K^+	Ca^{+2}	Cl^-
r_k	1,0	3,0	3,0	1,0	0,9861
q_k	1,0	3,0	3,0	1,0	0,9917
	Br^-	NO_3^-	CH_3COO^-	H_2O	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
r_k	1,2331	1,64	2,05	0,92	2,1055
q_k	1,1510	1,60	1,90	1,40	1,9720

O número de parâmetros ajustáveis NPA necessários em função do número de componentes no sistema é dado por:

$$\text{NPA} = (\text{N}_{\text{ion}} + \text{N}_{\text{sol}}) \cdot (\text{N}_{\text{ion}} + \text{N}_{\text{sol}} - 1) + \text{N}_{\text{sol}} \cdot \text{N}_{\text{sal}} \quad (4.25)$$

O limite máximo da concentração de sal para o modelo de Sander (1986) é igual a 10 mol/kg para sais cuja proporção entre os coeficientes estequiométricos dos seus íons é de 1:1 e de 6,5 mol/kg para os sais cuja proporção é de 2:1.

Tabela 4.3 - Parâmetros de Interação a_{ij}^* (Sander et alli, 1986).

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺²	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	H ₂ O	C ₂ H ₆ O
Li ⁺	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-	-	-	-484,2	-445,5
Na ⁺	0,0	0,0	0,0	0,0	76,2	-362,1	0,0	-236,0	-209,4	86,0
K ⁺	0,0	0,0	0,0	0,0	-470,3	-63,1	0,0	-41,0	-220,7	424,5
Ca ⁺²	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,0	-	-593,7	735,9
Cl ⁻	0,0	-11,2	-60,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-524,9	901,2
Br ⁻	-	265,2	-210,0	-	0,0	0,0	0,0	0,0	-128,8	890,9
NO ₃ ⁻	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-219,3	600,7
C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	-	-627,7	531,9	-	0,0	0,0	0,0	0,0	-416,6	619,5
H ₂ O	-59,2	330,6	458,4	-956,9	-190,2	-43,5	140,3	-143,8	0,0	162,4
C ₂ H ₆ O	304,5	116,9	146,4	-386,8	374,8	913,9	620,7	107,2	-14,5	0,0

O desvio absoluto médio total dos valores de composição da fase vapor calculados em relação aos seus valores experimentais é igual a 0,012. Conforme Sander (1986), desvios maiores são obtidos na predição da temperatura e da pressão.

Tabela 3.4 - Parâmetros de Interação $d_{ij,m}$ (Sander et alli, 1986).

	Etanol				Água			
	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻
Li ⁺	25590	-	-	-	6548	-	-	-
Na ⁺	63557	-	-	4378	185	6624	-	3170
K ⁺	55142	41072	5848	4282	393	5668	230	1618
Ca ⁺²	1163	-	67145	-	10496	-	642	-

4.2.3. CÁLCULO DO EQUILÍBRIO DE FASES

A razão de equilíbrio de fases é definida como a razão entre a fração molar do solvente n na fase vapor e sua fração molar na fase líquida. A aplicação do critério de isofugacidade para os componentes voláteis na fase vapor e na fase líquida permite a obtenção da razão de equilíbrio K_n entre as fases. Através das equações (4.3) e (4.5), chegamos a seguinte relação:

$$K_n = \frac{y_n}{x_n} \quad (4.26)$$

$$K_n = \frac{\gamma_n \cdot f_n^0}{\phi_n \cdot P} \quad (4.27)$$

Admitindo a fase vapor como ideal e desprezando o termo de correção de Poynting, os termos ϕ_{nS} , ϕ_n e POY assumem então o valor unitário:

$$K_n = \frac{\gamma_n \cdot P_n^S}{P} \quad (4.28)$$

Para o cálculo da pressão de saturação, será utilizada a equação de Antoine, conforme seção anterior.

O procedimento iterativo para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas salinos, para cada estágio, quando a pressão total e a composição da fase líquida de cada um dos n solventes são especificadas, obedece a seguinte relação:

$$\sum_n y_n = \sum_n K_n \cdot x_n = 1 \quad (4.29)$$

Esta relação colocada em forma funcional apresenta-se como:

$$F(T) = \sum_n K_n \cdot x_n - 1 = 0 \quad (4.30)$$

Temos, então, que encontrar um valor de temperatura T_B que satisfaça a relação (4.30), o que é feito através do método de Newton-Raphson. A subrotina empregada para tal fim é a subrotina EQUIL, tendo como entrada o estágio k considerado, as variáveis de composição de cada solvente na fase líquida e a pressão total da coluna, considerada constante em todos os estágios. Ela faz uma chamada à subrotina GAMA, que retorna os valores dos coeficientes de atividade de cada solvente, no estágio em consideração. A subrotina EQUIL, finalmente, retorna os valores de temperatura T_k e os coeficientes de distribuição K_n para o estágio k .

4.3. MODELAGEM MATEMÁTICA DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO EM ESTADO ESTACIONÁRIO - MODELO DE ORDEM REDUZIDA

O desenvolvimento do modelo de ordem reduzida para a modelagem e simulação de uma coluna de destilação multicomponente em estado estacionário, com a aplicação do colocação ortogonal, se dará a partir das equações de balanço de massa aplicadas prato-a-

prato e as equações de equilíbrio líquido-vapor. Os trabalhos de Cho e Joseph (1983a, 1983b e 1984) e de Ravagnani (1988) serão tomados como base para o desenvolvimento desse tema. Iniciaremos com o modelo clássico no estado estacionário.

4.3.1. MODELO MATEMÁTICO CLÁSSICO NO ESTADO ESTACIONÁRIO

O modelo matemático que descreve a coluna de destilação em estado estacionário é derivado do sistema de equações formado pelas equações de balanço de massa e as equações de equilíbrio líquido-vapor. As seguintes hipóteses simplificadoras são admitidas para o equacionamento do modelo matemático.

- a) as vazões molares de líquido e vapor nas seções de coluna são consideradas constantes;
- b) a composição ao longo do prato é uniforme e igual à do líquido que verte para o prato localizado imediatamente abaixo;
- c) a alimentação é feita na forma de líquido saturado;
- d) condensador total e refeedor parcial;
- e) os efeitos térmicos de mistura são desprezíveis;
- f) pressão constante ao longo da coluna;

Diante das hipóteses simplificadoras a), c) e e), podemos considerar desnecessária a utilização do balanço energético no desenvolvimento matemático do modelo.

Considerando uma coluna de destilação com n pratos conforme representado pela figura (4.2) abaixo. Os índices atribuídos às composições de líquido e vapor que se cruzam em determinado prato são iguais, a fim de facilitar o emprego da colocação ortogonal, embora, na apresentação dos resultados, a notação tradicional será empregada, onde o refeedor é o estágio 1 e o condensador o estágio $n+2$.

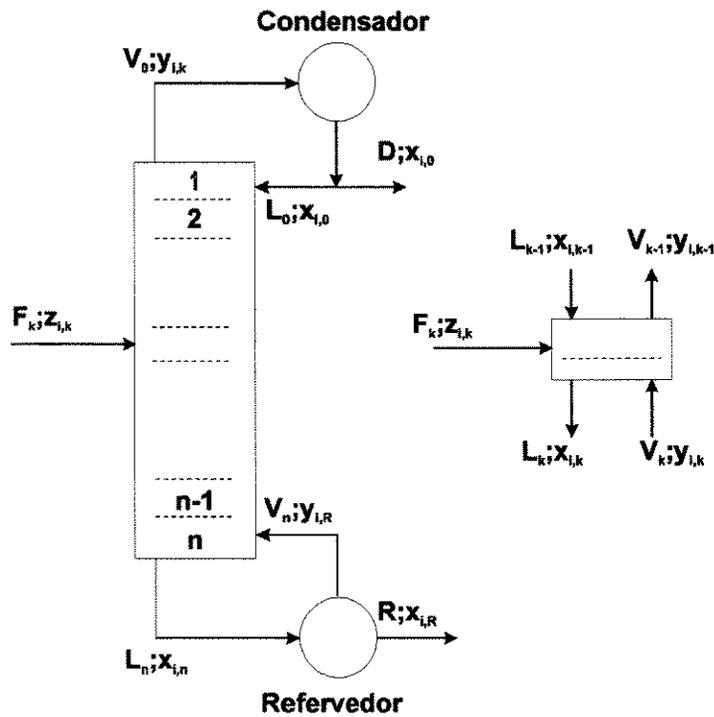


Figura 4.2 - Coluna de Destilação

Temos, então:

- Balanço de massa do componente i no prato k :

$$L_{k-1}x_{i,k-1} + V_k y_{i,k} + F_k z_{i,k} = L_k x_{i,k} + V_{k-1} y_{i,k-1} \quad (4.31)$$

- Balanço de massa do componente i no refeedor:

$$L_n x_{i,n} = R x_{i,r} + V_n y_{i,r} \quad (4.32)$$

- Balanço de massa global e do componente i no condensador:

$$\begin{aligned} V_0 &= L_0 + D \\ V_0 y_{i,0} &= L_0 x_{i,0} + D x_{i,0} \end{aligned} \quad (4.33)$$

ou seja:

$$y_{i,0} = x_{i,0} \quad (4.34)$$

Para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor do componente i que deixa o prato k será utilizada a equação de Eficiência de Murphree (King, 1980) :

$$E_{i,k}^m = \frac{y_{i,k-1} - y_{i,k}}{y_{i,k-1}^* - y_{i,k}} \quad (4.35)$$

com o valor de $y_{i,k-1}^*$ igual a:

$$y_{i,k-1}^* = k_{i,k} x_{i,k} \quad (4.36)$$

Combinando as equações (4.35) e (4.36) acima, temos:

$$y_{i,k-1} - y_{i,k} = E_{i,k}^m (k_{i,k} x_{i,k} - y_{i,k}) \quad (4.37)$$

Neste trabalho, a eficiência de Murphree será considerada constante ao longo da coluna, de modo que $E_{i,k}^m = E^m$. Assim, a equação para a constante de equilíbrio $K_{i,k}$ (Prausnitz, 1969), conforme demonstrado na seção anterior, é dada por :

$$K_{i,k} = \frac{y_{i,k-1}^*}{x_{i,k}} = \frac{\gamma_{i,k} P_{i,k}^{\text{sat}}}{P} \quad (4.28)$$

lembrando que a equação de Antoine e a equação UNIQUAC/Debye-Hückel proposta por Sander et alli (1986) foram utilizadas para o cálculo da pressão de saturação e coeficiente de atividade respectivamente, e que as seguintes hipóteses simplificadoras foram adotadas :

- a fase gasosa é considerada ideal;
- foi desprezada a correção de Poynting (Prausnitz, 1969);

A fim de garantir a conservação de massa do sistema envolvido, deve ser obedecida a restrição do somatório das frações molares ser igual a unidade:

$$\sum_{i=1}^{NC} x_{i,k} = 1 \quad \sum_{i=1}^{NC} y_{i,k} = 1 \quad (4.38)$$

$k = 1, \dots, n$

onde NC é o número de componentes da mistura e k o estágio considerado.

4.3.2. APLICAÇÃO DA COLOCAÇÃO ORTOGONAL

O modelo de ordem reduzida é desenvolvido para o caso de uma única alimentação na fase líquida e sem retiradas laterais. Entretanto, o procedimento pode ser estendido para o caso de múltiplas alimentações e retiradas laterais. O método consiste em dividir a coluna em duas seções, onde serão aplicadas, distintamente, a colocação ortogonal. Teremos então, a seção de enriquecimento, que compreende os estágios acima da alimentação, e a seção de esgotamento, composta pelos demais estágios. O objetivo desse procedimento é

contornar a descontinuidade nos perfis de vazão da coluna, provocada pela introdução da alimentação.

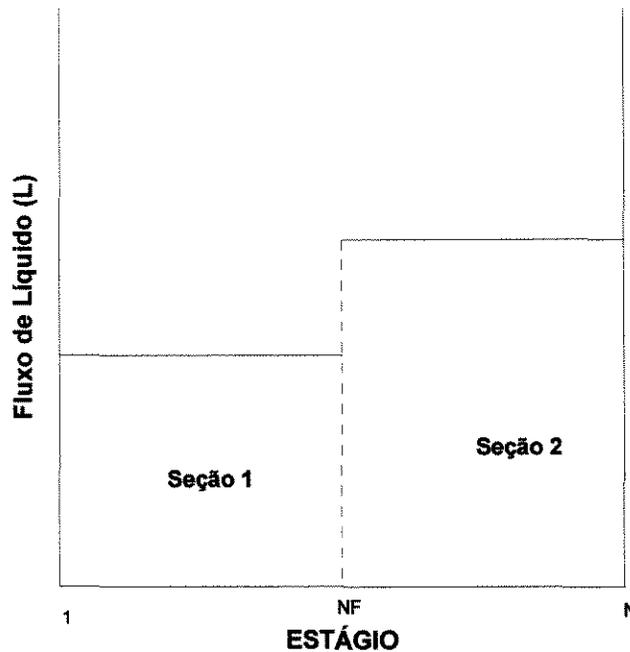


Figura 4.3 - Descontinuidade no Fluxo de Líquido Devido a Introdução da Alimentação Líquida no Estágio NF.

Os perfis de concentração das frações molares do líquido e vapor e de vazões serão, em cada seção, considerados como funções contínuas ao longo da coluna, aproximados por polinômios que são função da variável espacial z . Deste modo, podemos expandir as funções das frações molares através de uma série de Taylor em relação à variável espacial z , truncada nos termos de primeira ordem:

$$\begin{aligned}x_{i,k-1} &= x_{i,k} - \frac{\partial x_i}{\partial z} \Delta z \\y_{i,k-1} &= y_{i,k} - \frac{\partial y_i}{\partial z} \Delta z\end{aligned}\quad (4.39)$$

Definindo $u_{i,k}$ nas equações de balanço de massa por componente, teremos:

$$u_{i,k} = L_k x_{i,k} - V_k y_{i,k} \quad \text{para } k = 0, \dots, n \quad (4.40)$$

Substituindo as definições de $u_{i,k}$ na equação (4.31) temos:

$$u_{i,k-1} - u_{i,k} = 0 \quad k = 1, \dots, n \quad (4.41)$$

Ao expandirmos a função $u_{i,k}$ em uma série de Taylor e truncando nos termos de primeira ordem, temos:

$$u_{i,k-1} = u_{i,k} - \frac{\partial u_i}{\partial z} \Delta z \quad (4.42)$$

Substituindo (4.42) em (4.41) e (4.39) em (4.36), temos:

$$\frac{\partial u_i}{\partial z} = 0 \quad (4.43)$$

e

$$y_{i,k} = K_{i,k} x_{i,k} + \frac{\Delta z}{E^m} \frac{\partial y}{\partial z} \quad (4.44)$$

Com a utilização do polinômio de Jacobi, que é ortogonal no intervalo de 0 a 1, é necessário normalizar a variável z em cada seção da coluna de modo que, no topo da seção considerada, z seja igual a zero e na base, igual à unidade. Deste modo, Δz assume, para cada seção, o valor numérico do inverso do número de estágios da seção correspondente.

Empregando-se as técnicas de colocação ortogonal nas equações (4.43) e (4.44), as derivadas das grandezas de vazão e composição em relação à variável espacial z , em cada seção, serão substituídas por polinômios ortogonais, determinados pela escolha dos N pontos de colocação internos para cada seção. Temos, nos j pontos de colocação interno, de acordo com a equação (3.16), em cada seção:

$$\sum_{l=1}^{N+2} A_{j,l} u_{i,l} = 0 \quad , \quad j = 2, \dots, N+2$$

$$\sum_{l=1}^{N+2} A_{j,l} (L_l x_{i,l} - V_l y_{i,l}) = 0 \quad , \quad j = 2, \dots, N+2 \quad (4.45)$$

e

$$y_{i,j} - K_{i,j} x_{i,j} + \frac{\Delta z}{E^m} \sum_{l=1}^{N+2} A_{j,l} y_{i,l} = 0 \quad (4.46)$$

$$j = 1, \dots, N+1$$

Os coeficientes $A_{j,l}$ são determinados pela escolha do número de pontos de colocação e por suas localizações.

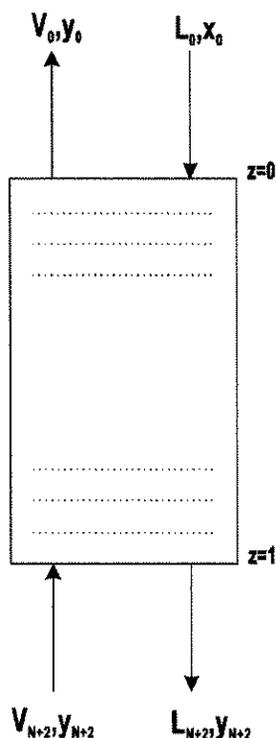


Figura 4.4 - Seção de Coluna

com N representando o número de pontos internos de colocação na seção considerada.

As equações (4.43) e (4.44) têm como condição de contorno, em cada seção, as frações molares de líquido e vapor dos componentes entrando nas respectivas seções. Com a aplicação da colocação ortogonal, elas são representadas da seguinte maneira:

$$\text{para } \begin{array}{l} z = 0 \quad , \quad x_i = x_{i,1} \\ z = 1 \quad , \quad y_i = y_{i,N+2} \end{array} \quad (4.47)$$

As duas seções se interligam através das equações de continuidade que compreendem as equações de balanço de massa global e as equações de balanço de massa por componente na alimentação. As equações (4.32) e (4.34) são obedecidas. Estando a alimentação no estado de líquido saturado, a fração molar de vapor do componente i na saída da seção de esgotamento e a que entra na seção de enriquecimento se igualam. Para facilitar o implemento do programa de computador, as variáveis receberam um índice a mais, a fim de distinguir a seção a que ela se refere. Essa dimensão terá, em nosso caso, apenas dois elementos, assumindo o valor 1, quando se tratar da seção de enriquecimento e o valor 2, para a seção de esgotamento.

Com o exposto acima, as equações (4.32) e (4.34) tomam a forma:

$$L_{2,N+2} \cdot x_{2,i,N+2} - V_{2,N+2} \cdot y_{2,i,N+2} - R \cdot x_{2,i,N+3} = 0 \quad (4.48)$$

$$y_{1,i,1} = x_{1,i,1} \quad (4.49)$$

com o índice N+3 representando o refeedor.

4.3.3. RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES OBTIDAS ATRAVÉS DA COLOCAÇÃO ORTOGONAL

Os dados da coluna a serem introduzidos para a determinação do perfil completo da coluna são:

- número de pratos da coluna;
- vazão de destilado;
- vazão, composição e localização da alimentação;
- pressão de operação da coluna;
- eficiência de Murphree;
- razão de refluxo;

As vazões de líquido e vapor ao longo da coluna e a vazão do produto de fundo são calculadas através das equações de balanço de massa global e razão de refluxo.

Com a aplicação da colocação ortogonal nas equações de balanço de massa e nas relações de equilíbrio, temos um sistema formado por $(N_1 + N_2 + 5)$ equações algébricas não lineares para NC-1 componentes da mistura e um número equivalente de incógnitas, que são os valores das frações molares de líquidos dos componentes da mistura considerados nos pontos de colocação de cada seção e no refeedor. As variáveis N_1 e N_2 correspondem aos pontos internos de colocação nas respectivas seções e NC representa o número total de componentes na coluna. O sistema será resolvido com a utilização do método de Broyden, conforme descrito no capítulo 3.

A estimativa do perfil inicial da coluna é feita com base na maior e menor temperatura de ebulição dos componentes da mistura, na pressão de operação da coluna. Essas temperaturas são determinadas através da equação de Antoine. Teremos então, na base da coluna, a maior temperatura de ebulição e no topo, a menor. A partir dessas temperaturas, são calculadas as frações molares de líquido de cada componente, no topo e na base:

$$\begin{aligned}
 X_{i,\text{base}} &= \frac{P}{(P^{\text{Sat}}_{i,\text{base}} - P)} \\
 X_{i,\text{topo}} &= \frac{P}{(P^{\text{Sat}}_{i,\text{topo}} - P)}
 \end{aligned}
 \tag{4.50}$$

Após as normalizações das frações molares, é admitido um perfil linear das composições molares de líquido e da temperatura ao longo da coluna. Determina-se a fração molar de vapor para cada componente na entrada da seção de esgotamento através do cálculo do ponto de bolha no refeedor:

$$Y_{2,i,N+2} = K_{2,i,N+3} \cdot X_{2,i,N+3} \tag{4.51}$$

Tendo já determinado o perfil inicial de temperatura e composição de líquido em cada seção, a constante de equilíbrio K em cada ponto de colocação e para cada componente é calculada através da subrotina EQUIL (cálculo de ponto de bolha) e as frações molares de vapor de cada componente nos pontos de colocação são avaliadas através da equação (4.46), primeiramente para a seção de esgotamento e em seguida para a seção de enriquecimento, com a utilização do método de Eliminação de Gauss descrito no capítulo 2. Com esses valores, em conjunto com o perfil de vazões, é calculado o jacobiano do sistema de equações dado, que compreendem as equações (4.45), (4.48), (4.49) e as equações de balanço de massa por componente na alimentação, para NC-1 componentes, simultaneamente, para as duas seções, através do método de Broyden. É feito a normalização das frações molares de líquido, atendendo a equação (4.38).

O cálculo da matriz jacobiana desse sistema será feito através de derivadas numéricas, conforme:

$$f_{i,j}(x) = \frac{f_i(x_j + \Delta x_j) - f_i(x_j)}{\Delta x_j} \tag{4.52}$$

sendo $\Delta x_j = 0,001x_j$

Deste modo, ao se aplicar o método de Newton-Raphson, novos valores de fração molar de líquido são calculados e o procedimento é repetido até que o seguinte critério de convergência seja atingido:

$$\left[\sum_{\text{sec}=1}^2 \sum_{i=1}^{\text{NC}-1} \sum_{j=2}^{\text{N}_{\text{sec}}+2} \Delta X^2_{\text{sec},i,j} \right]^{1/2} < 0,001 \left(\sum_{\text{sec}=1}^2 \text{N}_{\text{sec}} + 2 \right) \cdot \text{NCO} \tag{4.53}$$

A recomposição do perfil prato-a-prato da coluna a partir dos resultados da colocação, conforme salientado por Ravagnani (1988), se dará através da interpolação linear, através de:

$$y(z) = y_1 + \frac{y_1 - y_2}{z_1 - z_2}(z - z_1) \quad (4.54)$$

onde $z_1 < z < z_2$.

A seguir, apresentaremos uma breve descrição do programa SALTCOL, desenvolvido conforme os procedimentos acima descritos:

- Programa principal, responsável pelos seguintes procedimentos:
 - ⇒ entrada das condições de operação da coluna e das propriedades termodinâmicas dos componentes;
 - ⇒ valores iniciais das vazões de líquido e vapor, e perfil inicial de temperatura e composição;
 - ⇒ avaliação da matriz jacobiana do sistema de equações;
 - ⇒ cálculo dos valores de x_{K+1} pelo método de Broyden;
 - ⇒ teste do critério de convergência;
 - ⇒ recomposição do perfil prato-a-prato da coluna;
 - ⇒ apresentação dos resultados;
- EQUIL: calcula a constante de equilíbrio K através da equação (4.28) utilizando o método de Newton-Raphson;
- CALC_Y: calcula e normaliza as frações molares de vapor através da equação (4.45);
- GAMA: calcula os coeficientes de atividade por intermédio do modelo termodinâmico UNIQUAC/Debye-Hückel (Sander, 1986);
- JACOBI: monta a matriz jacobiana do sistema de equações;
- NORMAX: calcula a fração molar do líquido do $NC_{\text{ésimo}}$ componente e normaliza as frações molares de líquido dos componentes se estes estiverem fora da faixa 0 a 1.
- VALOR: calcula o valor da equação (4.44) nos diversos pontos de colocação;
- GAUSS: resolve o sistema de equações algébricas lineares através do método da eliminação de Gauss;

A figura (4.5) apresenta um diagrama simplificado do programa SATCOL e suas chamadas às subrotinas.

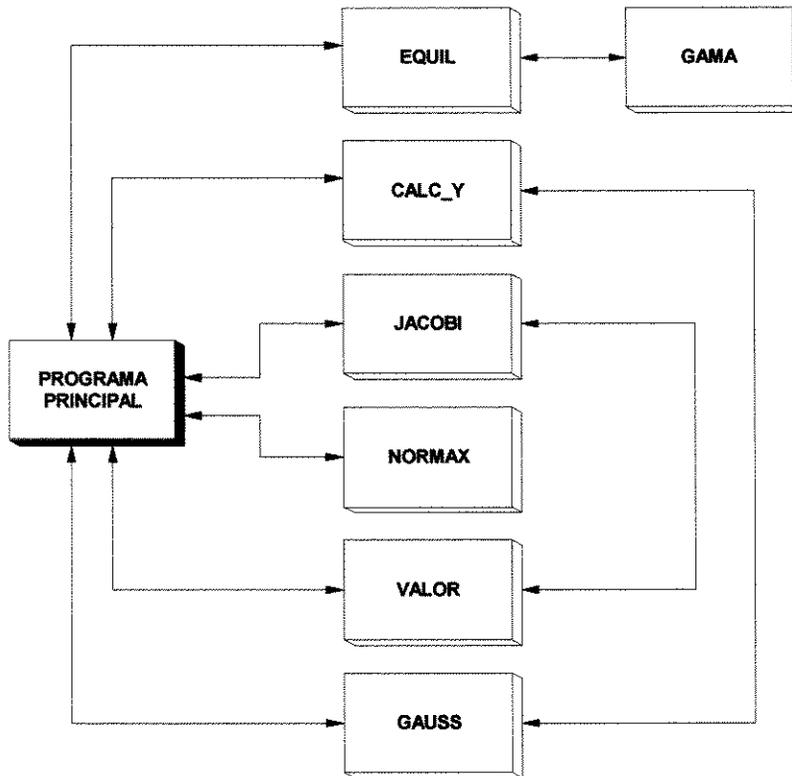


Figura 4.5 - Diagrama de Bloco Simplificado do Programa SALTCOL.

No capítulo seguinte será apresentado os resultados das simulações realizadas através do programa desenvolvido para uma coluna de destilação com o sistema Etanol-Água e sais, conforme modelagem exposta neste capítulo

SIMULAÇÕES DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO EM ORDEM REDUZIDA

5.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo será apresentada a simulação de uma coluna de destilação extrativa salina, em estado estacionário, para o sistema Etanol/Água/Sais, com a aplicação da colocação ortogonal para a redução do modelo.

A escolha de um sal como agente de separação é influenciada por vários fatores, em particular, a intensidade do efeito do sal no equilíbrio líquido-vapor do sistema. Esse critério, denominado “salting-out”, ocorre, de um modo geral, em relação ao solvente no qual o sal apresenta menor afinidade, onde ele é menos solúvel. Tan (1987) propôs um método para a seleção de sais através do critério de “salting-out”, aplicando-o a diversos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para sistemas salinos Etanol/Água. Dentre os sais apresentados na literatura, foram utilizados neste trabalho o cloreto de cálcio e o acetato de potássio por serem reconhecidos experimentalmente como eficientes agentes de separação, e o cloreto de lítio, em função do critério utilizado por Tan (1987).

Nestas simulações serão feitas variações no número e localização dos pontos de colocação, como também na vazão de sal empregada na coluna. Os resultados serão interpretados em função da precisão em relação ao modelo prato-a-prato (Jiménez, 1995).

5.2. CONFIGURAÇÃO DA COLUNA DE FRACIONAMENTO

O fluxograma utilizado neste trabalho é aquele no qual o sal isento do produto de fundo é dissolvido na corrente de refluxo; no topo da coluna de fracionamento é obtido o Etanol anidro isento de sal; a solução aquosa salina retirada no fundo da coluna é enviada a um sistema de evaporação e secagem do sal. Há somente uma corrente de alimentação de Etanol diluído em um prato intermediário da coluna e que está em estado de líquido saturado. Não há retiradas laterais de líquido ou vapor e o sal é alimentado unicamente na corrente de refluxo. A tabela (5.1) apresenta as condições gerais de operação da coluna, tanto para as operações livre de sal como para as operações empregando os três sais nas diversas vazões. O número de estágios da coluna e a posição do prato de alimentação foram escolhidos em função do perfil de composição ao longo da coluna no modelo prato-a-prato. A Eficiência de Murphree foi arbitrariamente fixada em 70% para todos os pratos.

A pressão de operação foi fixada em 1,0 atmosfera. Todas as simulações operam à razão externa de refluxo igual a 6,0 e as vazões foram dadas em kmol/h.

Tabela 5.1 - Condições de Operação da Coluna

N ^o de pratos = 30	Razão de Refluxo = 6,0
Prato da Alimentação = 10	Vazão da Alimentação = 100
Pressão = 1,0 atm	Eficiência de Murphree = 0,7
Composição da Alimentação :	
Etanol = 0,20	Água = 0,80

As vazões de sal na corrente de refluxo foram alteradas progressivamente, partindo-se primeiramente de uma coluna isenta de sal até uma coluna operando a uma vazão de sal de 1,5 kmol/h, em incrementos de 0,5 kmol/h. Com isso, as concentrações de sal em cada simulação estão bem abaixo dos limites máximos impostos pelo modelo termodinâmico (Sander et alli, 1986). As vazões de destilado foram determinadas levando-se em consideração o grau de pureza da corrente do destilado, que é função da concentração de sal alimentada na coluna. A colocação ortogonal, na determinação da composição em um determinado ponto de colocação, leva em consideração a composição de todos os demais pontos, sendo necessária certa coerência entre os valores estipulados para as vazões de alimentação de cada componente e as respectivas vazões de destilado, em função de seu grau de pureza, sob pena de não se alcançar a convergência do sistema ou a obtenção de um perfil de composição incoerente ao longo da coluna, com um fechamento do balanço de massa de todos os componentes bem acima de 1,0 %.

Nos resultados da aplicação do modelo reduzido, DXS representa a média dos desvios absolutos das frações molares dos componentes da mistura de solventes no topo e na base em relação ao modelo prato-a-prato (Jiménez, 1995). DT e DB são a média dos desvios absolutos das frações molares dos componentes da mistura de solventes, respectivamente, no topo e na base da coluna. Os desvios absolutos médios dos perfis de concentração e temperatura entre a solução aproximada e o método prato-a-prato (Jiménez, 1995) são representados, respectivamente, por DXM e DXT. Em todas as simulações efetuadas neste trabalho apresentaremos somente os resultados cujo fechamento do balanço de massa de todos os componentes ficar abaixo de 1,0 %. O número e localização dos pontos de colocação nos gráficos e tabelas foram escolhidos

aleatoriamente. O microcomputador utilizado para a realização das simulações foi um do tipo 586 DX 100.

5.2.1. SIMULAÇÃO DA COLUNA DE DESTILAÇÃO ISENTA DE SAL

Inicialmente apresentaremos, através da tabela (5.2), os resultados da simulação para uma coluna isenta de sal. O tempo de processamento do modelo prato-a-prato foi da ordem de 0,65 s. A vazão de destilado foi fixada em 22,5 kmol/h para se obter uma concentração de Etanol da ordem de 0,871.

Tabela 5.2a - Resultados para o Sistema Etanol/Água Livre de Sal

Seção 1			Seção 2			Desvios			N ^o	TCPU
Ptos	α/β	DT	Ptos	α/β	DB	DXS	DXM	DTM	IT	[s]
2	1	-0,0005	5	4	-0,0003	0,0004	0,0322	0,24	1	0,22
3	1	0,0003	9	4	0,0008	0,0005	0,0391	0,39	2	0,49
2	1	0,0013	3	1	-0,0005	0,0009	0,0179	0,26	1	0,16
4	3	0,0012	6	4	0,0005	0,0009	0,0533	0,32	2	0,38
3	1	0,0011	6	3	0,0009	0,0010	0,0263	0,30	1	0,22
2	1	-0,0020	5	1	0,0005	0,0012	0,0187	0,24	1	0,22
2	1	0,0017	3	2	-0,0010	0,0014	0,0242	0,40	1	0,16
4	5	0,0004	3	0	0,0025	0,0014	0,0447	0,44	2	0,33
4	1	0,0008	4	0	0,0020	0,0014	0,0141	0,29	1	0,27
4	3	-0,0011	4	0	0,0018	0,0014	0,0461	0,34	2	0,33
4	5	0,0024	6	4	0,0004	0,0014	0,0656	0,32	3	0,49
3	1	-0,0007	3	0	0,0023	0,0015	0,0174	0,38	1	0,16
3	1	0,0025	6	4	0,0005	0,0015	0,0306	0,28	1	0,22
3	1	0,0033	5	1	-0,0001	0,0017	0,0190	0,21	1	0,22
3	0	-0,0004	9	1	0,0031	0,0017	0,0218	0,34	1	0,33
4	1	-0,0007	7	1	0,0026	0,0017	0,0151	0,30	1	0,32
3	0	0,0013	3	0	0,0024	0,0018	0,0151	0,39	1	0,16
6	1	-0,0201	3	1	0,0033	0,0117	0,0227	0,45	1	0,27

A tabela (5.2a) nos mostra que o número e localização dos pontos de colocação têm grande influência no resultado da simulação. Na tabela (5.2a), para 2(1,1) na seção de enriquecimento e 3(1,1) na seção de esgotamento, a diferença nos valores de composição nas saídas da coluna foi de 0,0009 enquanto para 6(1,1) na seção de enriquecimento e 3(1,1) na seção de esgotamento, a diferença subiu para 0,0117. A tabela (5.2b) vem demonstrar com mais clareza esse comportamento.

Tabela 5.2b - Resultados para Dois Pontos na Seção 1 e Dois Pontos na Seção 2

Seção 1		Seção 2		Desvios			Nº	TCPU
α/β	DT	α/β	DB	DXS	DXM	DTM	IT	[s]
1,1	-0,0002	0,6	0,0000	0,0001	0,0222	0,35	1	0,16
1,2	0,0003	0,6	0,0000	0,0002	0,0229	0,35	1	0,16
0,5	0,0006	0,4	-0,0001	0,0003	0,0733	0,59	2	0,16
1,3	0,0006	0,6	0,0000	0,0003	0,0243	0,35	1	0,16
1,0	-0,0008	0,6	0,0000	0,0004	0,0226	0,35	1	0,16
1,2	0,0002	-0,9	0,0010	0,0006	0,0344	0,74	1	0,16
1,3	-0,0005	0,7	0,0007	0,0006	0,0191	0,31	1	0,16
0,9	-0,0013	0,6	0,0000	0,0007	0,0246	0,36	1	0,16
0,6	-0,0014	0,6	-0,0002	0,0008	0,0404	0,44	1	0,16
1,2	-0,0009	0,7	0,0007	0,0008	0,0177	0,30	1	0,16
1,3	-0,0004	1,6	0,0014	0,0009	0,0134	0,36	1	0,16
1,3	-0,0008	0,8	0,0009	0,0009	0,0171	0,31	1	0,16
1,1	-0,0008	-0,9	0,0010	0,0009	0,0334	0,74	1	0,16
1,3	-0,0005	1,5	0,0013	0,0009	0,0132	0,35	1	0,16
0,8	-0,0018	0,6	0,0000	0,0009	0,0275	0,37	1	0,16
1,3	-0,0006	1,4	0,0013	0,0010	0,0134	0,34	1	0,16
1,3	-0,0009	0,9	0,0011	0,0010	0,0158	0,31	1	0,16
1,3	-0,0007	1,3	0,0013	0,0010	0,0137	0,33	1	0,16
0,7	-0,0020	0,6	-0,0001	0,0010	0,0319	0,39	1	0,16
1,3	-0,0008	1,2	0,0012	0,0010	0,0140	0,33	1	0,16
1,3	-0,0009	1,0	0,0012	0,0010	0,0150	0,32	1	0,16

As simulações da coluna para o sistema livre de sal apresentaram bons resultados em comparação ao modelo prato-a-prato. O gráfico (5.1a) apresenta o perfil de composição do Etanol para o sistema em estudo sem a presença de sal e o gráfico (5.1b) apresenta o perfil de temperatura.

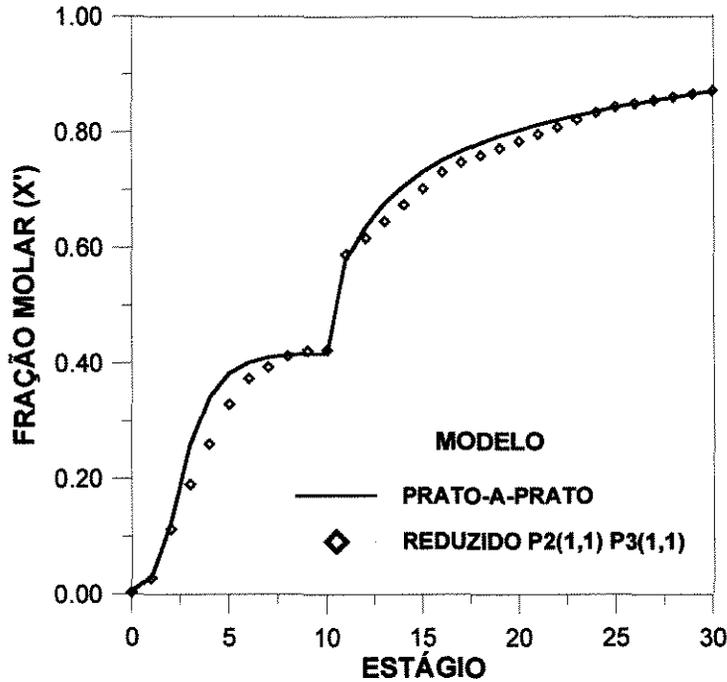


Gráfico 5.1a - Perfil de composição do Etanol para o sistema Etanol/Água livre de sal

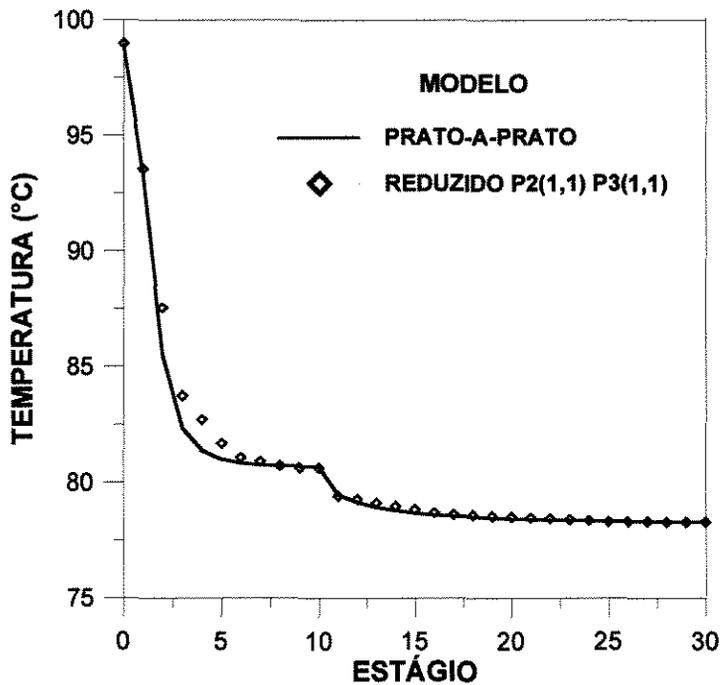


Gráfico 5.1b - Perfil de temperatura para o sistema Etanol/Água livre de sal

5.2.2. SIMULAÇÃO DA COLUNA DE DESTILAÇÃO COM CLORETO DE CÁLCIO

5.2.2.1. VAZÃO DE SAL ALIMENTADO NA COLUNA IGUAL A 0,5 KMOL/h

O tempo de processamento do modelo prato-a-prato foi da ordem de 0,71s. A vazão de destilado foi fixada em 22,0 kmol/h para se obter uma concentração de Etanol da ordem de 0,904.

Tabela 5.3a - Resultados para o Sistema Etanol/Água/CaCl₂ - 0,5 kmol/h

Seção 1			Seção 2			Desvios			N ^o	TCPU
Ptos	α/β	DT	Ptos	α/β	DB	DXS	DXM	DTM	IT	[s]
6	1	0,0000	3	2	0,0000	0,0000	0,0275	0,24	1	0,27
4	1	-0,0001	3	1	-0,0003	0,0002	0,0232	0,28	1	0,16
3	1	0,0007	4	0	-0,0002	0,0004	0,0245	0,23	1	0,22
3	1	0,0005	5	0	-0,0002	0,0004	0,0317	0,36	1	0,22
4	1	0,0006	3	1	-0,0003	0,0004	0,0248	0,30	1	0,16
6	1	-0,0004	7	2	-0,0004	0,0004	0,0453	0,66	2	0,44
4	1	0,0006	8	1	-0,0006	0,0006	0,0210	0,40	1	0,33
6	1	-0,0012	3	2	0,0000	0,0006	0,0346	0,25	2	0,33
6	1	0,0004	3	3	0,0009	0,0006	0,0290	0,30	1	0,27
8	1	-0,0001	2	5	0,0011	0,0006	0,0294	0,33	1	0,27
8	1	0,0008	4	5	-0,0004	0,0006	0,0362	0,33	1	0,33
4	1	-0,0009	5	1	0,0005	0,0007	0,0173	0,30	1	0,27
6	1	0,0009	5	2	-0,0005	0,0007	0,0353	0,52	1	0,27
6	1	0,0006	5	2	0,0009	0,0007	0,0692	0,82	2	0,33
7	1	0,0010	4	4	0,0005	0,0007	0,0419	0,43	1	0,33
5	1	-0,0009	6	2	-0,0008	0,0008	0,0537	0,76	2	0,38
6	1	-0,0010	5	2	0,0007	0,0008	0,0616	0,75	2	0,33
6	1	0,0011	6	3	0,0005	0,0008	0,0192	0,29	1	0,33
3	1	0,0012	2	0	-0,0005	0,0009	0,0275	0,27	1	0,16
5	1	-0,0013	6	1	0,0006	0,0009	0,0183	0,33	1	0,27

Tabela 5.3b - Resultados para Dois Pontos na Seção 1 e Dois Pontos na Seção 2

Seção 1		Seção 2		Desvios			Nº	TCPU
α/β	DT	α/β	DB	DXS	DXM	DTM	IT	[s]
0,3	0,0003	-0,6	0,0003	0,0003	0,0561	0,49	1	0,16
1,4	-0,0001	0,3	0,0007	0,0004	0,0561	0,37	1	0,16
1,8	-0,0008	-0,7	0,0000	0,0004	0,0454	0,53	1	0,16
0,3	0,0008	-0,7	0,0001	0,0005	0,0543	0,53	1	0,16
0,7	0,0000	-0,5	0,0010	0,0005	0,0553	0,57	2	0,16
1,8	0,0005	0,0	0,0006	0,0005	0,0408	0,30	1	0,16
1,0	0,0002	-0,5	0,0010	0,0006	0,0432	0,53	1	0,16
0,9	-0,0002	-0,5	0,0010	0,0006	0,0453	0,53	1	0,16
1,2	-0,0005	0,3	0,0007	0,0006	0,0527	0,37	1	0,16
0,3	0,0011	-0,8	0,0001	0,0006	0,0532	0,53	1	0,16
0,8	-0,0004	-0,5	0,0010	0,0007	0,0489	0,54	2	0,16
1,3	0,0008	0,3	0,0007	0,0008	0,0527	0,37	1	0,16
1,8	-0,0015	-0,8	0,0000	0,0008	0,0437	0,53	2	0,16
0,8	0,0013	-0,6	0,0003	0,0008	0,0427	0,52	2	0,16
0,3	0,0007	0,0	0,0010	0,0009	0,0599	0,32	1	0,16
0,9	0,0014	-0,6	0,0003	0,0009	0,0393	0,51	2	0,16
1,1	0,0008	-0,5	0,0010	0,0009	0,0431	0,52	1	0,16
0,7	0,0016	-0,6	0,0003	0,0010	0,0490	0,54	1	0,16
1,8	0,0017	-0,6	0,0003	0,0010	0,0427	0,50	2	0,16
0,3	-0,0013	-0,5	0,0008	0,0010	0,0606	0,49	1	0,16
0,3	0,0015	-0,1	0,0006	0,0010	0,0650	0,34	2	0,16
1,0	0,0018	-0,6	0,0003	0,0011	0,0377	0,50	2	0,16
0,7	0,0016	-0,1	0,0006	0,0011	0,0378	0,33	1	0,16
0,8	0,0021	-0,7	0,0000	0,0011	0,0399	0,55	1	0,16
-0,4	0,0016	0,2	0,0006	0,0011	0,0901	0,32	1	0,16
0,9	0,0022	-0,7	0,0000	0,0011	0,0366	0,54	1	0,16
0,8	0,0017	-0,1	0,0006	0,0012	0,0336	0,31	1	0,16

As simulações da coluna para o sistema com vazão de CaCl_2 na corrente de refluxo de 0,5 kmol/h apresentaram bons resultados, com bom ajuste ao modelo prato-a-prato. Os gráficos (5.2a) e (5.2b) apresentam, respectivamente, o perfil de composição do Etanol e o perfil de temperatura para o sistema em estudo com uma vazão de 0,5 kmol/h de sal.

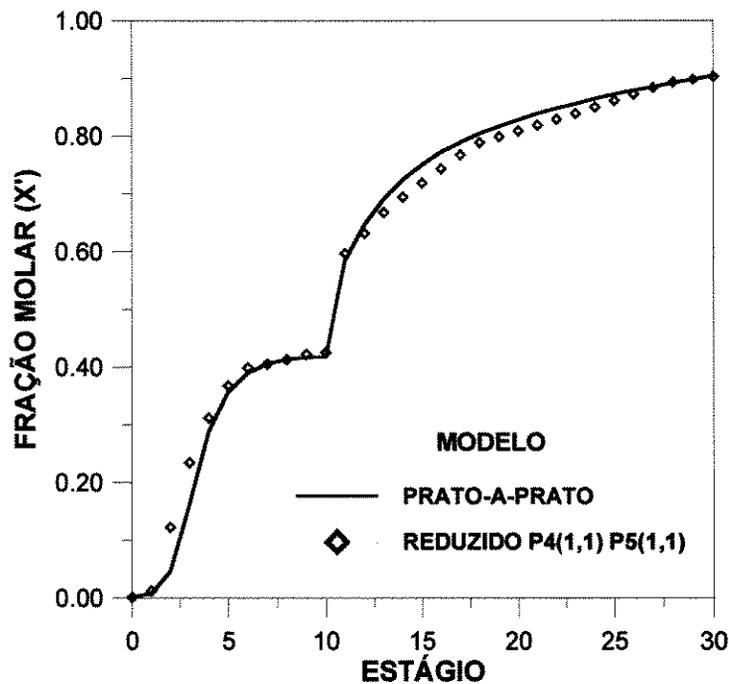


Gráfico 5.2a - Perfil de composição do Etanol para o sistema Etanol/Água/ CaCl_2 0,5 kmol/h

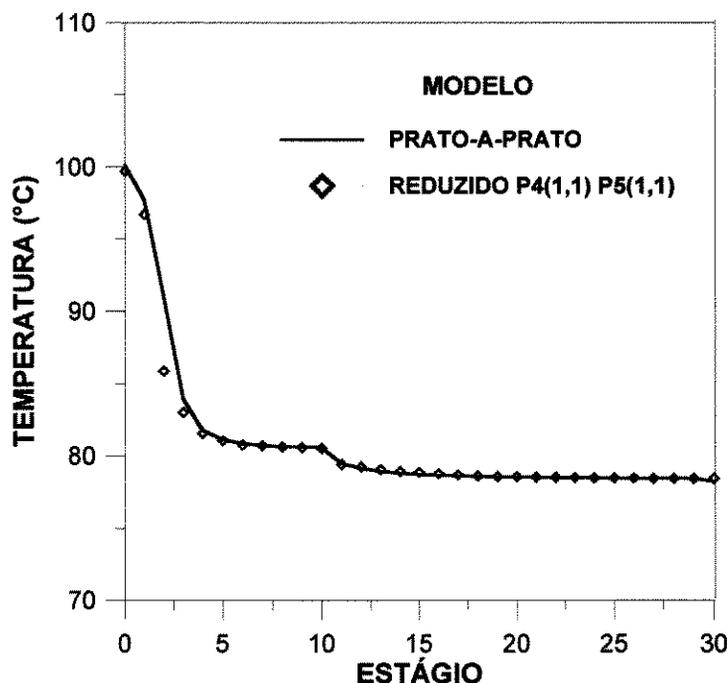


Gráfico 5.2b - Perfil de temperatura para o sistema Etanol/Água/ CaCl_2 0,5 kmol/h

5.2.2.2. VAZÃO DE SAL ALIMENTADO NA COLUNA IGUAL A 1,0 KMOL/h

O tempo de processamento do modelo prato-a-prato foi da ordem de 0,65 s. A vazão de destilado foi fixada em 21,0 kmol/h para se obter uma concentração de Etanol da ordem de 0,934.

Tabela 5.4a - Resultados para o Sistema Etanol/Água/CaCl₂ - 1,0 kmol/h

Seção 1			Seção 2			Desvios			N ^o	TCPU
Ptos	α/β	DT	Ptos	α/β	DB	DXS	DXM	DTM	IT	[s]
7	1	-0,0001	4	0	0,0000	0,0000	0,0309	0,20	1	0,33
7	1	0,0003	4	3	-0,0002	0,0002	0,0371	0,23	1	0,33
2	5	0,0008	2	1	-0,0006	0,0007	0,0354	0,31	1	0,16
2	2	-0,0006	6	1	-0,0007	0,0007	0,0326	0,22	1	0,22
7	1	-0,0008	7	1	0,0006	0,0007	0,0226	0,15	1	0,38
7	1	0,0011	6	3	-0,0006	0,0008	0,0299	0,22	1	0,33
8	1	0,0013	4	3	0,0004	0,0008	0,0625	0,36	1	0,33
9	1	0,0013	3	0	-0,0003	0,0008	0,0364	0,98	2	0,38
2	4	0,0003	5	5	0,0015	0,0009	0,0543	0,24	1	0,22
6	1	-0,0011	5	1	-0,0006	0,0009	0,0298	0,21	2	0,38
6	4	-0,0001	5	0	0,0017	0,0009	0,0543	0,23	1	0,33
8	1	0,0018	5	1	0,0001	0,0009	0,0517	0,36	1	0,38
6	1	-0,0016	6	4	-0,0004	0,0010	0,0414	0,25	1	0,33
6	1	-0,0019	6	3	-0,0003	0,0011	0,0404	0,27	1	0,33
6	5	0,0006	6	5	0,0015	0,0011	0,0579	0,20	1	0,33
2	4	0,0018	3	2	-0,0008	0,0013	0,0472	0,35	1	0,16
4	1	0,0003	2	1	-0,0024	0,0013	0,0248	0,49	2	0,22
6	1	-0,0026	4	3	0,0001	0,0013	0,0441	0,25	1	0,33
7	1	0,0013	3	0	-0,0014	0,0014	0,0366	1,02	2	0,33
7	1	0,0020	9	1	-0,0007	0,0014	0,0266	0,19	1	0,38
2	1	-0,0007	2	1	-0,0023	0,0015	0,0237	0,49	2	0,22
2	1	0,0005	3	3	-0,0024	0,0015	0,0308	0,63	1	0,16
2	2	0,0018	5	5	-0,0012	0,0015	0,0506	0,29	1	0,22

Tabela 5.4b - Resultados para Dois Pontos na Seção 1 e Dois Pontos na Seção 2

Seção 1		Seção 2		Desvios			N ^o	TCPU
α/β	DT	α/β	DB	DXS	DXM	DTM	IT	[s]
0,7	0,0002	0,6	0,0012	0,0007	0,0433	0,51	1	0,16
0,6	0,0006	0,6	0,0011	0,0009	0,0540	0,54	1	0,16
0,8	0,0007	0,6	0,0013	0,0010	0,0379	0,49	1	0,16
1,0	0,0004	0,4	0,0016	0,0010	0,0334	0,46	1	0,16
0,9	0,0003	0,7	0,0019	0,0011	0,0299	0,48	1	0,16
0,9	-0,0002	0,8	0,0021	0,0011	0,0275	0,48	1	0,16
0,6	0,0001	-0,9	0,0023	0,0012	0,0657	0,95	1	0,16
0,6	-0,0007	0,7	0,0017	0,0012	0,0496	0,53	1	0,16
0,8	-0,0006	0,7	0,0018	0,0012	0,0332	0,48	1	0,16
0,9	-0,0009	0,4	0,0016	0,0013	0,0359	0,46	1	0,16
0,8	-0,0002	-0,9	0,0023	0,0013	0,0495	0,91	1	0,16
0,9	-0,0004	0,9	0,0022	0,0013	0,0262	0,49	1	0,16
-0,5	-0,0008	0,4	0,0018	0,0013	0,0292	0,48	1	0,16
0,9	-0,0005	1,0	0,0023	0,0014	0,0253	0,50	1	0,16
-0,8	0,0007	0,7	0,0020	0,0014	0,0254	0,51	1	0,16
0,9	-0,0005	1,1	0,0023	0,0014	0,0247	0,50	1	0,16
0,7	-0,0005	-0,9	0,0023	0,0014	0,0546	0,92	1	0,16
0,9	-0,0005	1,2	0,0024	0,0014	0,0243	0,51	1	0,16
0,9	0,0016	0,6	0,0013	0,0014	0,0347	0,49	1	0,16
0,9	-0,0005	1,3	0,0024	0,0014	0,0239	0,52	1	0,16
0,9	-0,0005	1,4	0,0024	0,0014	0,0236	0,52	1	0,16
0,7	-0,0011	0,7	0,0018	0,0014	0,0387	0,50	1	0,16
1,5	-0,0012	0,4	0,0017	0,0014	0,0463	0,47	1	0,16
0,9	-0,0004	1,5	0,0025	0,0015	0,0233	0,53	1	0,16
1,8	-0,0008	-0,9	0,0022	0,0015	0,0465	0,91	2	0,16
0,9	-0,0005	1,6	0,0025	0,0015	0,0230	0,54	1	0,16
0,9	0,0006	-0,9	0,0024	0,0015	0,0466	0,90	1	0,16
1,0	0,0007	1,0	0,0023	0,0015	0,0237	0,49	1	0,16

As simulações da coluna para o sistema em estudo com vazão de CaCl_2 na corrente de refluxo de 1,0 kmol/h também apresentaram bons resultados em comparação ao modelo prato-a-prato. O gráfico (5.3a) apresenta o perfil de composição do Etanol para o sistema com essa vazão de sal e o gráfico (5.3b) apresenta o perfil de temperatura.

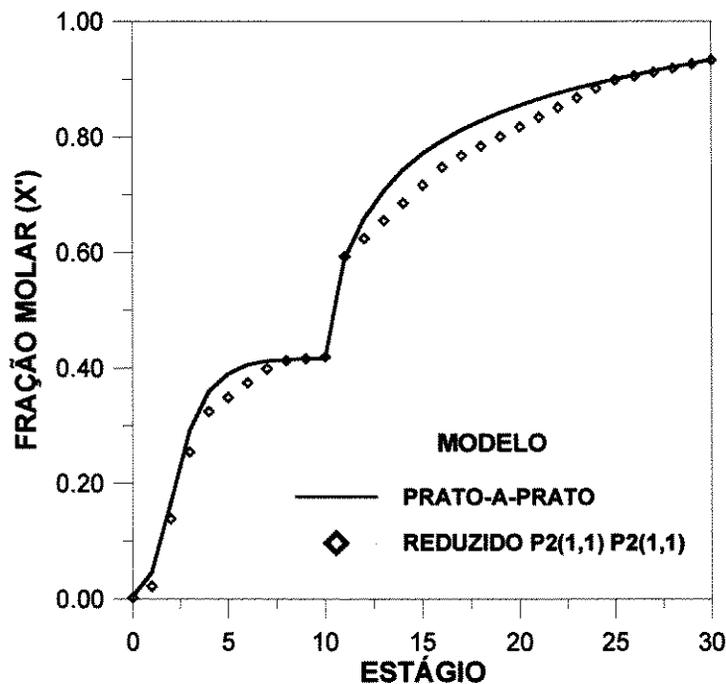


Gráfico 5.3a - Perfil de composição do Etanol para o sistema Etanol/Água/ CaCl_2 1,0 kmol/h

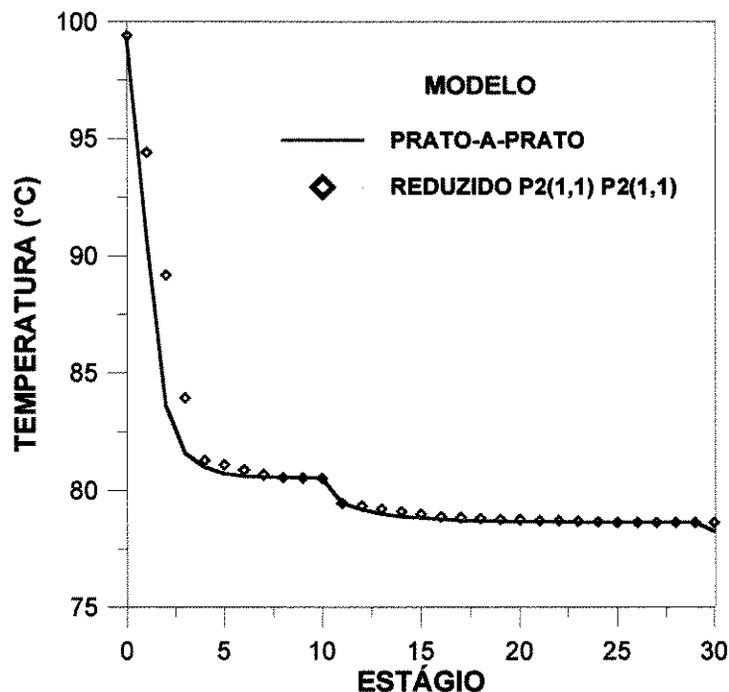


Gráfico 5.3b - Perfil de temperatura para o sistema Etanol/Água/ CaCl_2 1,0 kmol/h

5.2.2.3. VAZÃO DE SAL ALIMENTADO NA COLUNA IGUAL A 1,5 KMOL/h

O tempo de processamento do modelo prato-a-prato foi da ordem de 0,65 s. A vazão de destilado foi fixada em 20,5 kmol/h para se obter uma concentração de Etanol da ordem de 0,957.

Tabela 5.5a - Resultados para o Sistema Etanol/Água/CaCl₂ - 1,5 kmol/h

Seção 1			Seção 2			Desvios			N ^o	TCPU
Ptos	α/β	DT	Ptos	α/β	DB	DXS	DXM	DTM	IT	[s]
2	0	0,0002	4	0	0,0007	0,0005	0,0294	0,17	9	0,27
2	5	0,0010	3	1	0,0001	0,0006	0,0399	0,28	1	0,16
3	0	-0,0008	7	1	0,0009	0,0008	0,0207	0,15	6	0,38
3	0	-0,0006	7	5	0,0010	0,0008	0,0256	0,20	3	0,33
6	5	0,0001	6	5	0,0015	0,0008	0,0606	0,18	1	0,33
9	1	-0,0002	6	4	-0,0014	0,0008	0,0443	0,24	1	0,38
2	5	0,0016	4	3	-0,0002	0,0009	0,0583	0,28	1	0,16
6	4	0,0005	5	0	0,0013	0,0009	0,0545	0,18	1	0,33
9	1	-0,0003	5	1	-0,0015	0,0009	0,0304	0,23	1	0,38
4	3	0,0017	4	4	0,0003	0,0010	0,0537	0,22	1	0,27
8	0	0,0000	6	5	0,0020	0,0010	0,0571	0,23	2	0,55
9	1	-0,0015	5	4	-0,0005	0,0010	0,0495	0,29	1	0,38
9	1	-0,0011	6	3	-0,0008	0,0010	0,0381	0,26	1	0,38
4	5	-0,0009	7	1	0,0014	0,0011	0,0393	0,15	1	0,33
9	1	-0,0020	4	3	-0,0003	0,0011	0,0405	0,25	1	0,33
9	1	0,0010	9	5	-0,0015	0,0012	0,0365	0,25	1	0,49
3	1	0,0000	2	1	-0,0026	0,0013	0,0243	0,53	2	0,16
3	1	0,0000	5	4	-0,0026	0,0013	0,0259	0,30	1	0,22
4	4	0,0009	5	1	-0,0018	0,0013	0,0939	0,35	1	0,27
7	1	0,0000	9	4	-0,0026	0,0013	0,0393	0,29	1	0,38
2	1	-0,0002	3	3	-0,0026	0,0014	0,0338	0,66	1	0,16
2	2	0,0002	5	5	-0,0027	0,0014	0,0494	0,43	1	0,22

Tabela 5.5b - Resultados para Dois Pontos na Seção 1 e Dois Pontos na Seção 2

Seção 1		Seção 2		Desvios			Nº	TCPU
α/β	DT	α/β	DB	DXS	DXM	DTM	IT	[s]
1.9	0.0005	1.6	0.0000	0.0003	0.0405	0.34	4	0.16
-0.7	0.0000	0.6	0.0017	0.0008	0.0306	0.55	1	0.16
0.9	0.0001	0.4	0.0017	0.0009	0.0396	0.50	1	0.16
0.6	-0.0001	0.7	0.0019	0.0010	0.0528	0.56	1	0.16
0.8	0.0002	0.7	0.0020	0.0011	0.0364	0.52	1	0.16
0.7	0.0008	0.6	0.0014	0.0011	0.0466	0.54	1	0.16
0.7	-0.0004	0.7	0.0020	0.0012	0.0419	0.53	1	0.16
0.6	0.0011	0.6	0.0013	0.0012	0.0572	0.57	1	0.16
0.8	-0.0002	0.8	0.0022	0.0012	0.0342	0.53	1	0.16
0.6	-0.0005	0.8	0.0021	0.0013	0.0507	0.57	1	0.16
-0.5	-0.0008	-0.7	-0.0019	0.0013	0.0416	0.28	3	0.16
0.7	-0.0001	-0.9	0.0026	0.0014	0.0588	0.94	1	0.16
0.8	-0.0004	0.9	0.0024	0.0014	0.0328	0.53	1	0.16
0.8	-0.0012	0.4	0.0017	0.0014	0.0430	0.51	1	0.16
0.8	0.0014	0.6	0.0015	0.0014	0.0412	0.53	1	0.16
0.6	-0.0007	0.9	0.0022	0.0015	0.0494	0.57	1	0.16
0.8	-0.0005	1.0	0.0024	0.0015	0.0320	0.54	1	0.16
0.6	0.0004	-0.9	0.0025	0.0015	0.0698	0.96	1	0.16
0.8	0.0003	-0.9	0.0026	0.0015	0.0536	0.93	1	0.16
0.8	-0.0005	1.1	0.0025	0.0015	0.0314	0.55	1	0.16
0.9	0.0005	1.0	0.0024	0.0015	0.0288	0.53	1	0.16
0.9	0.0005	1.1	0.0025	0.0015	0.0282	0.54	1	0.16
0.9	0.0006	0.9	0.0024	0.0015	0.0296	0.53	1	0.16
0.8	-0.0005	1.2	0.0025	0.0015	0.0310	0.55	1	0.16
0.8	-0.0005	1.4	0.0025	0.0015	0.0302	0.57	1	0.16
0.8	-0.0005	1.3	0.0025	0.0015	0.0306	0.56	1	0.16
0.8	-0.0004	1.5	0.0026	0.0015	0.0300	0.58	1	0.16
0.9	0.0005	1.2	0.0025	0.0015	0.0278	0.55	1	0.16

Como era esperado, novamente as simulações da coluna para o sistema com vazão de CaCl_2 na corrente de refluxo de 1,5 kmol/h apresentaram bons resultados, com bom ajuste ao modelo prato-a-prato. Os gráficos (5.4a) e (5.4b) apresentam o perfil de composição do Etanol e o perfil de temperatura, respectivamente.

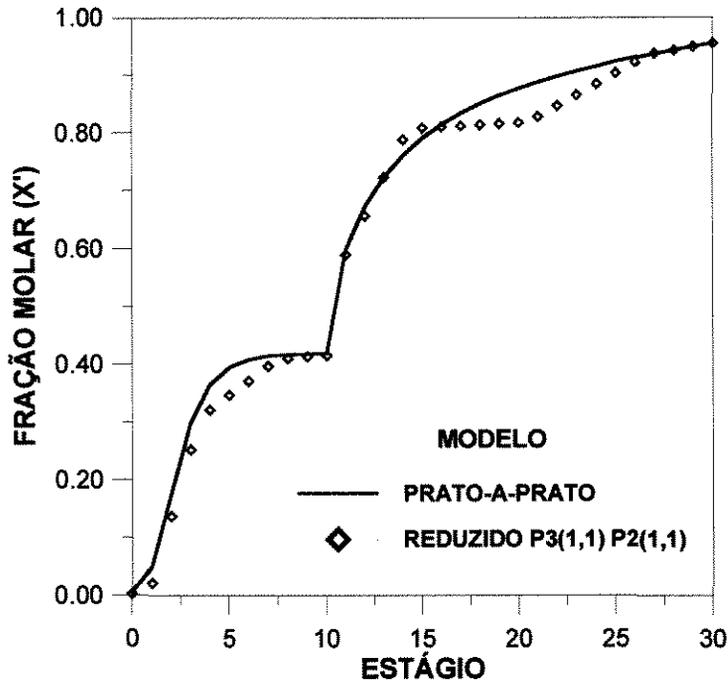


Gráfico 5.4a- Perfil de composição do Etanol para o sistema Etanol/Água/ CaCl_2
1,5 kmol/h

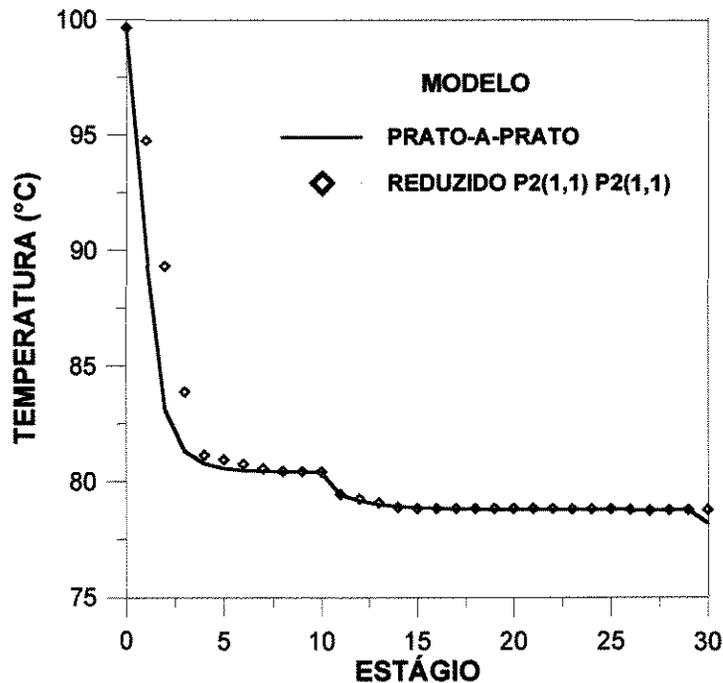


Gráfico 5.4b - Perfil de temperatura para o sistema Etanol/Água/ CaCl_2
1,5 kmol/h

5.2.3. SIMULAÇÃO DA COLUNA DE DESTILAÇÃO COM CLORETO DE LÍTIU

5.2.3.1. VAZÃO DE SAL ALIMENTADO NA COLUNA IGUAL A 0,5 KMOL/h

O tempo de processamento do modelo prato-a-prato foi da ordem de 0,65 s. A vazão de destilado foi fixada em 22,0 kmol/h para se obter uma concentração de Etanol da ordem de 0,886.

Tabela 5.6a - Resultados para o Sistema Etanol/Água/LiCl - 0,5 kmol/h

Seção 1			Seção 2			Desvios			Nº	TCPU
Ptos	α/β	DT	Ptos	α/β	DB	DXS	DXM	DTM	IT	[s]
4	1	0,0001	7	1	0,0006	0,0004	0,0144	0,18	2	0,38
2	3	0,0001	5	1	-0,0012	0,0006	0,0411	0,17	1	0,16
3	1	-0,0010	7	1	0,0003	0,0006	0,0157	0,16	2	0,33
2	1	-0,0006	9	4	-0,0008	0,0007	0,0269	0,28	1	0,33
3	1	0,0013	3	0	0,0002	0,0007	0,0209	0,40	2	0,22
2	1	-0,0006	4	3	-0,0011	0,0009	0,0298	0,21	1	0,16
4	1	0,0017	4	0	-0,0001	0,0009	0,0132	0,16	2	0,27
2	1	0,0005	5	1	-0,0016	0,0010	0,0174	0,19	2	0,27
4	1	0,0023	3	0	0,0003	0,0013	0,0150	0,39	2	0,27
2	1	-0,0017	6	3	-0,0011	0,0014	0,0234	0,22	1	0,22
4	1	-0,0016	9	1	0,0013	0,0014	0,0141	0,20	2	0,44
5	1	-0,0002	5	0	0,0026	0,0014	0,0225	0,30	2	0,33
2	5	0,0024	5	1	0,0006	0,0015	0,0460	0,22	1	0,16
8	0	0,0003	6	5	0,0030	0,0016	0,0580	0,38	2	0,44
3	1	0,0023	9	4	-0,0012	0,0017	0,0370	0,31	1	0,33
2	1	-0,0023	6	4	-0,0014	0,0018	0,0236	0,22	1	0,22
2	4	-0,0030	5	3	0,0011	0,0020	0,0552	0,30	1	0,16
3	1	-0,0030	9	1	0,0010	0,0020	0,0165	0,19	2	0,38
4	3	0,0032	6	3	0,0008	0,0020	0,0692	0,41	1	0,27
6	4	0,0028	5	0	0,0013	0,0021	0,0531	0,31	1	0,27

Tabela 5.6b - Resultados para Três Pontos na Seção 1 e Três Pontos na Seção 2

Seção 1		Seção 2		Desvios			N ^o IT	TCPU [s]
α/β	DT	α/β	DB	DXS	DXM	DTM		
0,9	0,0009	0,0000	-0,0002	0,0006	0,0237	0,40	1	0,16
1,0	-0,0013	0,0000	-0,0002	0,0007	0,0209	0,40	1	0,16
1,1	-0,0008	-0,9000	-0,0011	0,0009	0,0267	1,03	1	0,16
1,0	0,0013	-0,9000	-0,0011	0,0012	0,0280	1,04	1	0,16
1,1	-0,0033	0,0000	-0,0002	0,0018	0,0198	0,40	1	0,16
0,0	-0,0025	-0,9000	-0,0012	0,0018	0,0250	1,02	1	0,16
0,1	-0,0025	-0,9000	-0,0012	0,0018	0,0267	1,03	1	0,16
-0,1	-0,0026	-0,9000	-0,0011	0,0019	0,0248	1,02	1	0,16
0,2	-0,0026	-0,9000	-0,0012	0,0019	0,0297	1,05	1	0,16
-0,2	-0,0028	-0,9000	-0,0011	0,0019	0,0253	1,02	1	0,16
-0,3	-0,0030	-0,9000	-0,0011	0,0021	0,0265	1,03	1	0,16
1,2	-0,0032	-0,9000	-0,0011	0,0022	0,0264	1,03	1	0,16
0,3	-0,0031	-0,9000	-0,0013	0,0022	0,0360	1,08	1	0,16
-0,4	-0,0033	-0,9000	-0,0011	0,0022	0,0280	1,03	1	0,16
0,9	0,0035	-0,9000	-0,0011	0,0023	0,0312	1,05	1	0,16
-0,5	-0,0037	-0,9000	-0,0011	0,0024	0,0298	1,04	1	0,16
-0,6	-0,0041	-0,9000	-0,0011	0,0026	0,0311	1,04	1	0,16
0,8	0,0051	0,0000	-0,0002	0,0026	0,0310	0,42	1	0,16
0,0	-0,0050	0,0000	-0,0003	0,0026	0,0198	0,40	1	0,16
0,9	-0,0036	0,3000	0,0017	0,0027	0,0289	0,52	1	0,16
0,1	-0,0050	0,0000	-0,0003	0,0027	0,0224	0,42	1	0,16
-0,1	-0,0051	0,0000	-0,0002	0,0027	0,0189	0,39	1	0,16
0,2	-0,0052	0,0000	-0,0003	0,0028	0,0265	0,45	1	0,16
-0,2	-0,0053	0,0000	-0,0002	0,0028	0,0194	0,39	1	0,16
-0,7	-0,0045	-0,9000	-0,0011	0,0028	0,0317	1,05	1	0,16
0,9	-0,0037	-0,1000	0,0019	0,0028	0,0261	0,55	1	0,16
-0,3	-0,0056	0,0000	-0,0002	0,0029	0,0207	0,39	1	0,16
-0,4	-0,0059	0,0000	-0,0002	0,0030	0,0222	0,39	1	0,16

Aqui também, as simulações da coluna para o sistema com vazão de LiCl na corrente de refluxo de 0,5 kmol/h apresentaram bons resultados, com bom ajuste ao modelo prato-a-prato. O gráfico (5.5a) apresenta o perfil de composição do Etanol para o sistema com essa concentração de sal e o gráfico (5.5b) apresenta o perfil de temperatura.

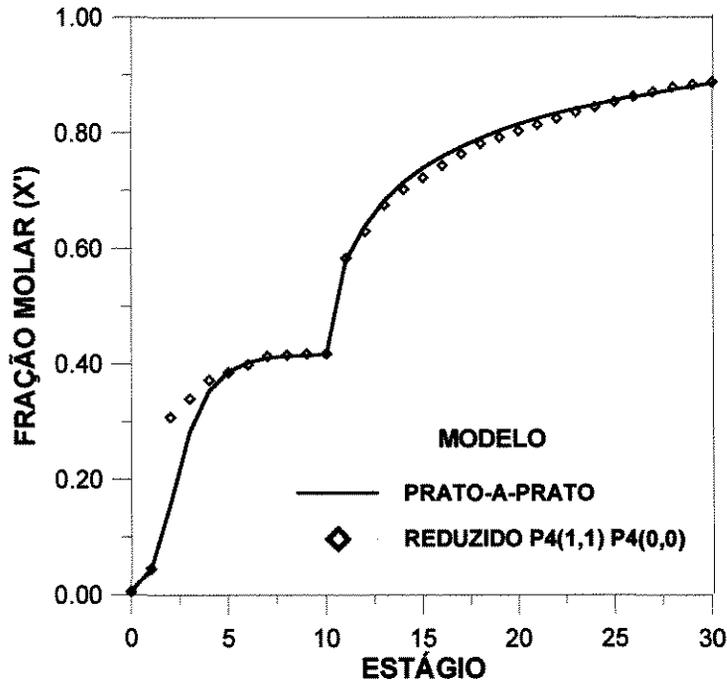


Gráfico 5.5a - Perfil de composição do Etanol para o sistema Etanol/Água /LiCl
0,5 kmol/h

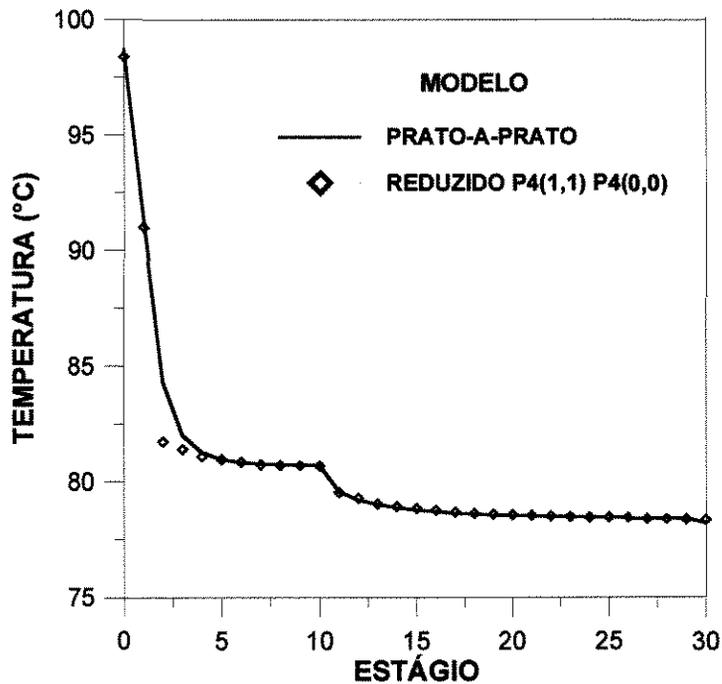


Gráfico 5.5b - Perfil de temperatura para o sistema Etanol/Água /LiCl
0,5 kmol/h

5.2.3.2. VAZÃO DE SAL ALIMENTADO NA COLUNA

IGUAL A 1,0 KMOL/h

O tempo de processamento do modelo prato-a-prato foi da ordem de 0,65 s. A vazão de destilado foi fixada em 21,8 kmol/h para se obter uma concentração de Etanol da ordem de 0,900.

Tabela 5.7a - Resultados para o Sistema Etanol/Água/LiCl - 1,0 kmol/h

Seção 1			Seção 2			Desvios			Nº	TCPU
Ptos	α/β	DT	Ptos	α/β	DB	DXS	DXM	DTM	IT	[s]
3	1	0,0004	5	1	-0,0002	0,0003	0,0195	0,20	2	0,27
3	1	-0,0003	6	4	0,0004	0,0004	0,0313	0,24	1	0,27
4	1	-0,0007	6	4	0,0006	0,0007	0,0227	0,23	1	0,27
2	1	0,0006	2	1	-0,0011	0,0008	0,0166	0,37	2	0,22
2	1	0,0001	3	0	-0,0015	0,0008	0,0160	0,27	2	0,22
2	1	-0,0012	3	1	-0,0005	0,0008	0,0222	0,33	2	0,22
2	1	0,0003	5	5	-0,0014	0,0008	0,0325	0,31	1	0,22
2	1	-0,0008	3	2	-0,0010	0,0009	0,0267	0,45	1	0,16
5	1	0,0000	3	0	0,0018	0,0009	0,0199	0,37	2	0,27
5	1	0,0001	4	0	0,0016	0,0009	0,0235	0,27	2	0,27
5	1	0,0006	9	4	0,0014	0,0010	0,0301	0,35	1	0,38
5	1	0,0010	9	5	0,0012	0,0011	0,0270	0,32	1	0,38
3	0	0,0000	7	1	0,0024	0,0012	0,0228	0,29	2	0,33
4	1	0,0017	7	5	-0,0006	0,0012	0,0347	0,32	1	0,27
5	1	0,0015	4	3	0,0009	0,0012	0,0334	0,24	1	0,22
3	0	0,0003	3	0	0,0023	0,0013	0,0168	0,41	3	0,27
3	1	-0,0018	6	3	0,0008	0,0013	0,0272	0,26	1	0,27
4	1	-0,0016	4	3	0,0010	0,0013	0,0331	0,25	1	0,22
5	1	0,0016	7	1	0,0009	0,0013	0,0197	0,23	1	0,38
2	1	0,0016	3	3	-0,0012	0,0014	0,0266	0,53	1	0,16
3	1	-0,0020	9	4	0,0007	0,0014	0,0389	0,34	1	0,33
2	1	-0,0028	5	4	-0,0003	0,0015	0,0343	0,25	1	0,22

Tabela 5.7b - Resultados para Três Pontos na Seção 1 e Três Pontos na Seção 2

Seção 1		Seção 2		Desvios			N ^o IT	TCPU [s]
α/β	DT	α/β	DB	DXS	DXM	DTM		
1,0	-0,0011	-0,1	-0,0001	0,0006	0,0213	0,48	1	0,16
0,9	0,0013	-0,1	0,0000	0,0006	0,0247	0,48	1	0,16
1,0	-0,0011	0,3	-0,0002	0,0007	0,0236	0,45	1	0,16
0,9	0,0014	0,3	-0,0002	0,0008	0,0272	0,46	1	0,16
0,9	-0,0008	-0,3	0,0013	0,0010	0,0337	0,37	2	0,22
0,1	-0,0002	0,0	-0,0023	0,0012	0,0196	0,43	1	0,16
0,0	-0,0003	0,0	-0,0023	0,0013	0,0168	0,41	1	0,16
0,2	-0,0003	0,0	-0,0024	0,0013	0,0237	0,45	1	0,16
-0,1	-0,0004	0,0	-0,0022	0,0013	0,0156	0,39	1	0,16
0,9	-0,0009	0,6	0,0019	0,0014	0,0230	0,23	1	0,16
-0,2	-0,0007	0,0	-0,0022	0,0014	0,0159	0,39	1	0,16
0,0	-0,0020	0,5	-0,0010	0,0015	0,0440	0,29	2	0,22
0,3	-0,0006	0,0	-0,0025	0,0016	0,0316	0,51	1	0,16
-0,7	0,0001	-0,9	-0,0030	0,0016	0,0286	1,09	1	0,16
1,2	-0,0010	0,0	-0,0022	0,0016	0,0184	0,40	1	0,16
-0,3	-0,0010	0,0	-0,0021	0,0016	0,0166	0,38	1	0,16
1,1	-0,0033	-0,1	-0,0001	0,0017	0,0201	0,47	1	0,16
-0,8	-0,0004	-0,9	-0,0030	0,0017	0,0284	1,09	1	0,16
-0,4	-0,0014	0,0	-0,0021	0,0018	0,0181	0,38	1	0,16
-0,6	0,0005	-0,9	-0,0031	0,0018	0,0282	1,08	1	0,16
1,1	-0,0035	0,3	-0,0002	0,0019	0,0219	0,45	1	0,16
1,1	0,0017	0,0	-0,0022	0,0019	0,0189	0,40	1	0,16
-0,5	-0,0018	0,0	-0,0021	0,0019	0,0193	0,38	1	0,16
-0,9	-0,0009	-0,9	-0,0030	0,0020	0,0277	1,09	1	0,16
0,9	-0,0024	-0,6	0,0016	0,0020	0,0283	0,46	1	0,16
-0,5	0,0010	-0,9	-0,0031	0,0020	0,0269	1,08	1	0,16
0,4	0,0006	-0,9	-0,0035	0,0020	0,0528	1,24	1	0,16
0,4	-0,0014	0,0	-0,0028	0,0021	0,0539	0,69	1	0,16

Como era de se esperar, as simulações da coluna para o sistema com vazão de LiCl na corrente de refluxo de 1,0 kmol/h apresentaram novamente bons resultados em comparação ao modelo prato-a-prato. O gráfico (5.6a) apresenta o perfil de composição do Etanol e o gráfico (5.6b) apresenta o perfil de temperatura.

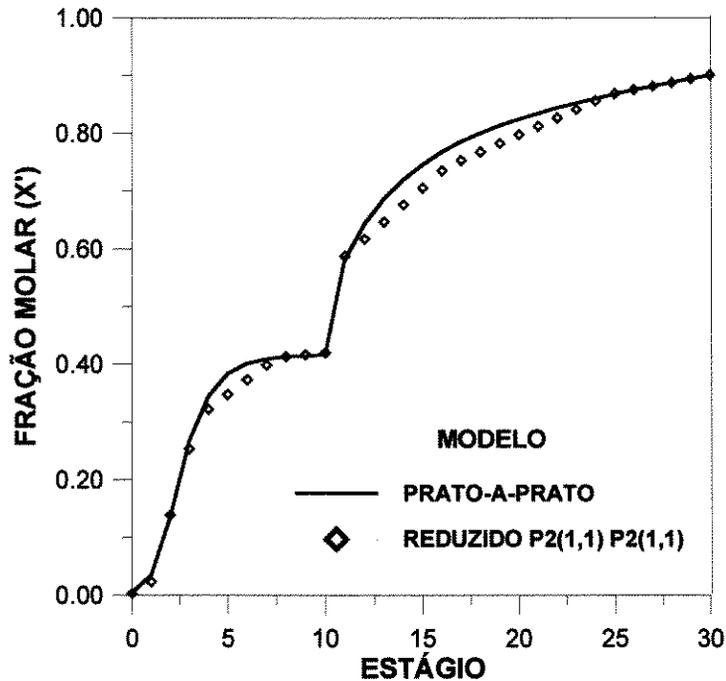


Gráfico 5.6a - Perfil de composição do Etanol para o sistema Etanol/Água/LiCl
1,0 kmol

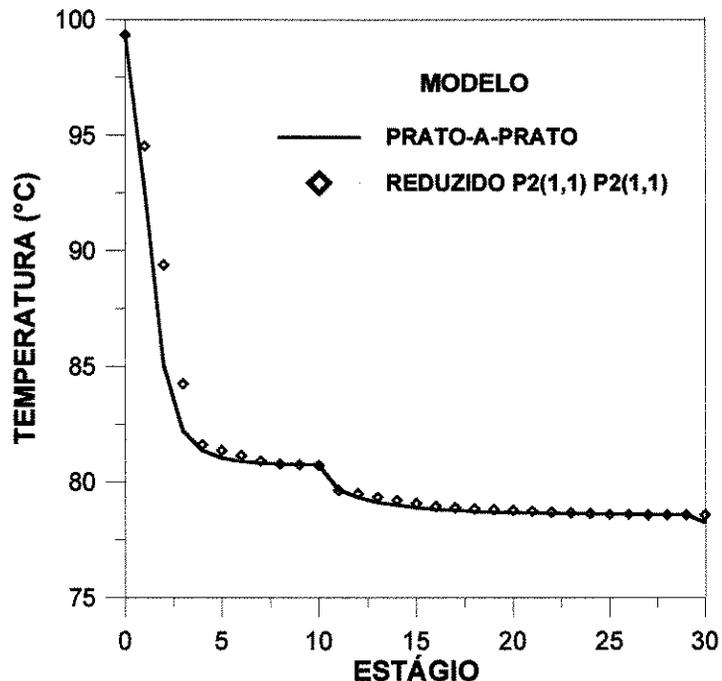


Gráfico 5.6b - Perfil de temperatura para o sistema Etanol/Água/LiCl
1,0 kmol

5.2.3.3. VAZÃO DE SAL ALIMENTADO NA COLUNA IGUAL A 1,5 KMOL/h

O tempo de processamento do modelo prato-a-prato foi da ordem de 0,65 s. A vazão de destilado foi fixada em 21,5 kmol/h para se obter uma concentração de Etanol da ordem de 0,913.

Tabela 5.8a - Resultados para o Sistema Etanol/Água/LiCl- 1,5 kmol/h

Seção 1			Seção 2			Desvios			Nº	TCPU
Ptos	α/β	DT	Ptos	α/β	DB	DXS	DXM	DTM	IT	[s]
5	1	0,0006	5	1	0,0002	0,0004	0,0182	0,19	1	0,27
3	1	-0,0008	5	1	-0,0002	0,0005	0,0204	0,22	1	0,22
4	1	0,0002	7	5	-0,0007	0,0005	0,0362	0,34	2	0,33
2	1	-0,0005	2	1	-0,0011	0,0008	0,0184	0,40	1	0,16
2	1	0,0006	3	3	-0,0012	0,0009	0,0277	0,56	2	0,22
5	1	-0,0009	4	3	0,0009	0,0009	0,0349	0,24	1	0,27
5	1	-0,0009	7	1	0,0009	0,0009	0,0213	0,24	1	0,33
2	1	-0,0006	5	5	-0,0014	0,0010	0,0339	0,32	1	0,22
3	1	-0,0015	6	4	0,0004	0,0010	0,0320	0,24	1	0,27
2	1	0,0010	2	5	-0,0015	0,0012	0,0334	0,66	1	0,16
3	0	-0,0003	3	0	0,0022	0,0012	0,0173	0,41	1	0,22
5	1	-0,0013	9	5	0,0011	0,0012	0,0285	0,32	1	0,33
6	1	0,0004	9	5	0,0020	0,0012	0,0411	0,43	1	0,38
2	1	-0,0012	3	0	-0,0014	0,0013	0,0181	0,28	1	0,16
2	0	0,0004	4	0	0,0023	0,0013	0,0400	0,31	2	0,33
2	1	-0,0023	3	1	-0,0004	0,0014	0,0244	0,35	1	0,16
6	1	0,0017	4	3	0,0011	0,0014	0,0416	0,29	1	0,27
2	1	-0,0020	3	2	-0,0009	0,0015	0,0282	0,46	1	0,16
3	0	-0,0006	7	1	0,0024	0,0015	0,0228	0,29	1	0,27
5	1	-0,0017	9	4	0,0013	0,0015	0,0317	0,35	1	0,33
6	1	0,0020	6	3	0,0010	0,0015	0,0364	0,33	1	0,33
4	1	-0,0027	6	4	0,0006	0,0016	0,0247	0,23	1	0,27

Tabela 5.8b - Resultados para Três Pontos na Seção 1 e Três Pontos na Seção 2

Seção 1		Seção 2		Desvios			N ^o IT	TCPU [s]
α/β	DT	α/β	DB	DXS	DXM	DTM		
1,0	0,0001	-0,1	0,0000	0,0001	0,0224	0,50	1	0,16
1,0	0,0002	0,3	-0,0002	0,0002	0,0245	0,48	1	0,16
0,9	0,0005	-0,3	0,0012	0,0009	0,0350	0,39	2	0,22
-0,1	0,0000	0,0	-0,0022	0,0011	0,0158	0,40	1	0,16
1,1	-0,0022	-0,1	-0,0001	0,0011	0,0212	0,50	1	0,16
1,2	0,0001	0,0	-0,0022	0,0011	0,0193	0,41	1	0,16
-0,2	-0,0003	0,0	-0,0022	0,0012	0,0157	0,39	1	0,16
0,0	0,0003	0,0	-0,0022	0,0012	0,0173	0,41	1	0,16
0,3	0,0000	0,0	-0,0025	0,0013	0,0325	0,52	1	0,16
1,1	-0,0023	0,3	-0,0002	0,0013	0,0228	0,47	1	0,16
0,9	0,0026	-0,1	0,0000	0,0013	0,0260	0,51	1	0,16
0,9	-0,0011	-0,6	0,0015	0,0013	0,0293	0,48	1	0,16
0,1	0,0004	0,0	-0,0023	0,0013	0,0201	0,43	1	0,16
0,2	0,0003	0,0	-0,0024	0,0013	0,0244	0,46	1	0,16
-0,3	-0,0007	0,0	-0,0021	0,0014	0,0161	0,39	1	0,16
0,9	-0,0012	-0,7	0,0016	0,0014	0,0313	0,57	1	0,16
0,9	0,0028	0,3	-0,0002	0,0015	0,0284	0,49	1	0,16
-0,8	-0,0001	-0,9	-0,0030	0,0016	0,0275	1,11	1	0,16
-0,4	-0,0011	0,0	-0,0021	0,0016	0,0171	0,39	1	0,16
1,0	-0,0020	-0,3	0,0012	0,0016	0,0321	0,38	2	0,22
-0,7	0,0004	-0,9	-0,0030	0,0017	0,0280	1,11	1	0,16
0,4	-0,0008	0,0	-0,0028	0,0018	0,0556	0,70	1	0,16
0,9	-0,0018	-0,5	0,0018	0,0018	0,0294	0,43	1	0,16
-0,9	-0,0006	-0,9	-0,0030	0,0018	0,0266	1,11	1	0,16
-0,5	-0,0016	0,0	-0,0020	0,0018	0,0181	0,38	1	0,16
1,0	-0,0020	0,6	0,0019	0,0019	0,0266	0,24	1	0,16
-0,6	0,0009	-0,9	-0,0031	0,0020	0,0277	1,10	1	0,16
-0,6	-0,0021	0,0	-0,0020	0,0021	0,0195	0,39	1	0,16

As simulações da coluna para o sistema com vazão de LiCl na corrente de refluxo de 1,5 kmol/h apresentaram novamente bons resultados, com bom ajuste ao modelo prato-a-prato. O gráfico (5.7a) apresenta o perfil de composição do Etanol para o sistema com essa vazão de sal e o gráfico (5.7b), apresenta o perfil de temperatura.

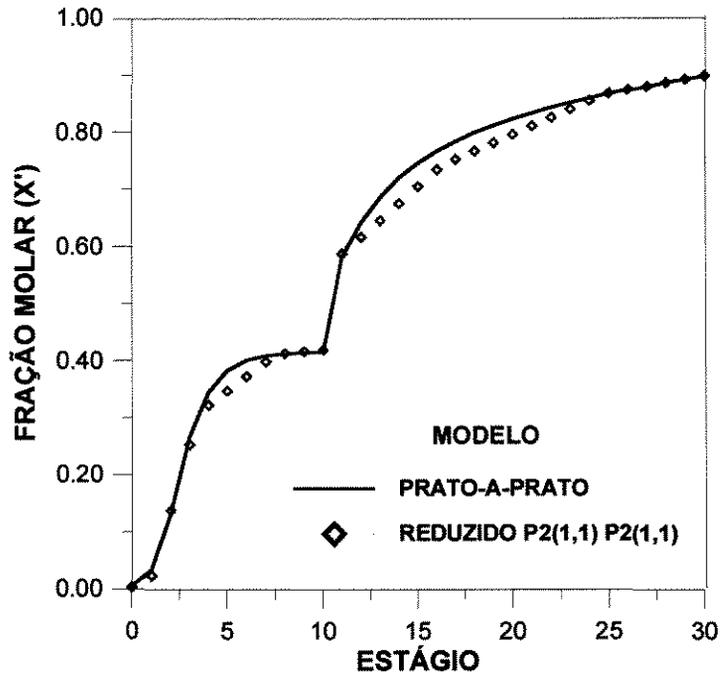


Gráfico 5.7a - Perfil de composição do Etanol para o sistema Etanol/Água/LiCl
1,5 kmol/h

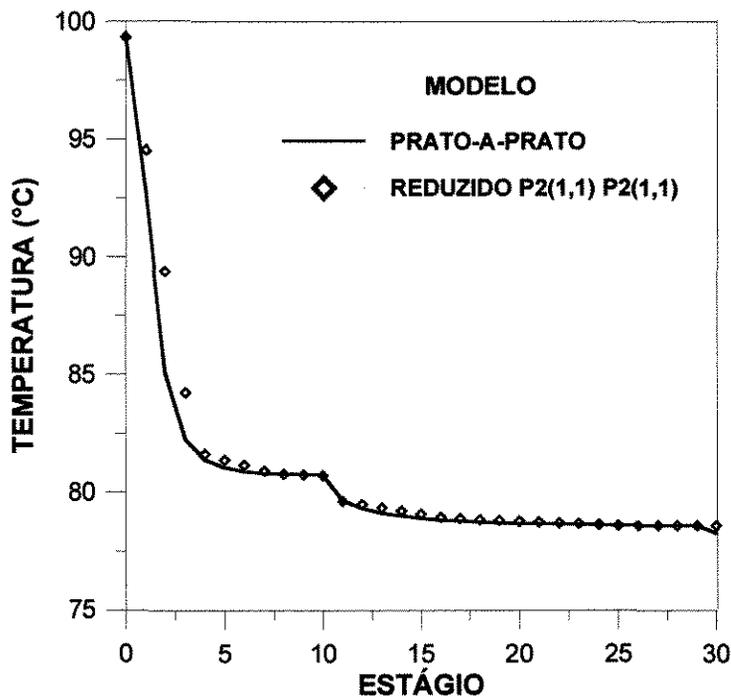


Gráfico 5.7b - Perfil de temperatura para o sistema Etanol/Água/LiCl
1,5 kmol/h

5.2.4. SIMULAÇÃO DA COLUNA DE DESTILAÇÃO COM ACETATO DE POTÁSSIO

5.2.4.1. VAZÃO DE SAL ALIMENTADO NA COLUNA IGUAL A 0,5 KMOL/h

O tempo de processamento do modelo prato-a-prato foi da ordem de 0,65 s. A vazão de destilado foi fixada em 22,0 kmol/h para se obter uma concentração de Etanol da ordem de 0,889.

Tabela 5.9a - Resultados para o Sistema Etanol/Água/ $KC_2O_2H_3$ - 0,5 kmol/h

Seção 1			Seção 2			Desvios			Nº	TCPU
Ptos	α/β	DT	Ptos	α/β	DB	DXS	DXM	DTM	IT	[s]
3	1	0,0003	9	4	-0,0003	0,0003	0,0374	0,31	1	0,33
3	1	0,0008	6	3	-0,0002	0,0005	0,0259	0,21	1	0,22
4	1	0,0014	4	3	0,0001	0,0007	0,0306	0,20	1	0,22
2	1	-0,0004	5	4	-0,0013	0,0008	0,0323	0,24	1	0,22
4	1	-0,0003	3	0	0,0014	0,0008	0,0141	0,37	2	0,16
4	1	-0,0007	4	0	0,0010	0,0008	0,0146	0,21	2	0,27
2	5	-0,0004	5	1	0,0016	0,0010	0,0459	0,26	1	0,22
2	1	-0,0019	5	1	-0,0006	0,0012	0,0188	0,18	2	0,27
3	1	-0,0012	3	0	0,0012	0,0012	0,0194	0,37	2	0,22
4	3	0,0007	6	3	0,0018	0,0012	0,0688	0,45	1	0,27
2	1	-0,0025	9	4	0,0001	0,0013	0,0285	0,29	1	0,33
4	1	0,0023	6	4	-0,0003	0,0013	0,0210	0,18	1	0,27
6	4	0,0003	5	0	0,0023	0,0013	0,0525	0,35	1	0,27
2	1	0,0013	3	1	-0,0015	0,0014	0,0221	0,35	2	0,22
3	1	0,0022	6	4	-0,0005	0,0014	0,0303	0,21	1	0,22
2	1	-0,0030	4	3	-0,0001	0,0015	0,0316	0,19	1	0,22
5	1	0,0015	9	1	0,0016	0,0015	0,0167	0,22	1	0,38
4	2	0,0027	4	4	0,0007	0,0017	0,1192	0,98	1	0,22
2	1	0,0017	3	2	-0,0020	0,0018	0,0266	0,48	1	0,16
4	5	-0,0016	3	0	0,0023	0,0019	0,0539	0,62	1	0,16

Tabela 5.9b - Resultados para Dois Pontos na Seção 1 e Dois Pontos na Seção 2

Seção 1		Seção 2		Desvios			Nº	TCPU
α/β	DT	α/β	DB	DXS	DXM	DTM	IT	[s]
0,5	0,0000	0,40	0,0009	0,0004	0,0791	0,65	2	0,16
1,1	0,0000	0,60	0,0010	0,0005	0,0261	0,41	1	0,16
1,2	0,0008	0,60	0,0010	0,0009	0,0270	0,41	1	0,16
1,0	-0,0008	0,60	0,0010	0,0009	0,0266	0,42	1	0,16
1,3	0,0002	0,70	0,0017	0,0009	0,0233	0,40	1	0,16
1,3	-0,0001	0,80	0,0019	0,0010	0,0208	0,40	1	0,16
1,2	-0,0005	0,70	0,0016	0,0011	0,0215	0,40	1	0,16
1,3	0,0014	0,60	0,0010	0,0012	0,0287	0,42	1	0,16
-0,7	-0,0008	0,40	0,0017	0,0012	0,0303	0,43	1	0,16
1,1	-0,0005	-0,90	0,0019	0,0012	0,0379	0,84	1	0,16
0,9	-0,0016	0,60	0,0009	0,0013	0,0287	0,42	1	0,16
0,6	-0,0020	0,60	0,0008	0,0014	0,0457	0,49	1	0,16
1,2	-0,0009	0,80	0,0019	0,0014	0,0190	0,40	1	0,16
1,1	-0,0014	0,70	0,0016	0,0015	0,0206	0,40	1	0,16
0,8	-0,0022	0,60	0,0009	0,0016	0,0318	0,43	1	0,16
1,3	-0,0016	0,40	0,0015	0,0016	0,0268	0,39	1	0,16
1,2	-0,0011	0,90	0,0020	0,0016	0,0176	0,40	1	0,16
1,2	-0,0012	1,00	0,0021	0,0016	0,0167	0,41	1	0,16
1,2	-0,0018	0,40	0,0015	0,0016	0,0251	0,38	1	0,16
1,2	-0,0012	1,10	0,0022	0,0017	0,0161	0,41	1	0,16
1,2	-0,0011	1,20	0,0022	0,0017	0,0157	0,42	1	0,16
0,7	-0,0025	0,60	0,0009	0,0017	0,0366	0,45	1	0,16
1,0	-0,0015	-0,90	0,0019	0,0017	0,0376	0,84	1	0,16
1,1	-0,0018	0,80	0,0019	0,0019	0,0182	0,40	1	0,16
1,0	-0,0022	0,70	0,0016	0,0019	0,0214	0,40	1	0,16
1,1	-0,0025	0,40	0,0015	0,0020	0,0248	0,38	1	0,16
1,1	-0,0020	0,90	0,0020	0,0020	0,0167	0,40	1	0,16

Aqui também, as simulações da coluna para o sistema com vazão de $KC_2O_2H_3$ na corrente de refluxo de 0,5 kmol/h apresentaram bons resultados, com bom ajuste ao modelo prato-a-prato. O gráfico (5.8a) apresenta o perfil de composição do Etanol para o sistema com essa vazão de sal e o gráfico (5.8b) apresenta o perfil de temperatura.

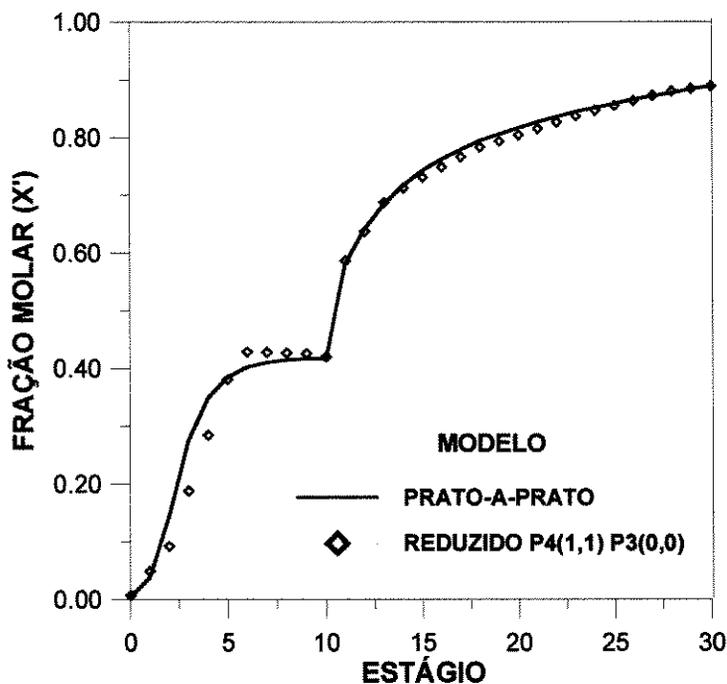


Gráfico 5.8a - Perfil de composição do Etanol para o sistema Etanol/Água/ $KC_2O_2H_3$ 0,5 kmol/h

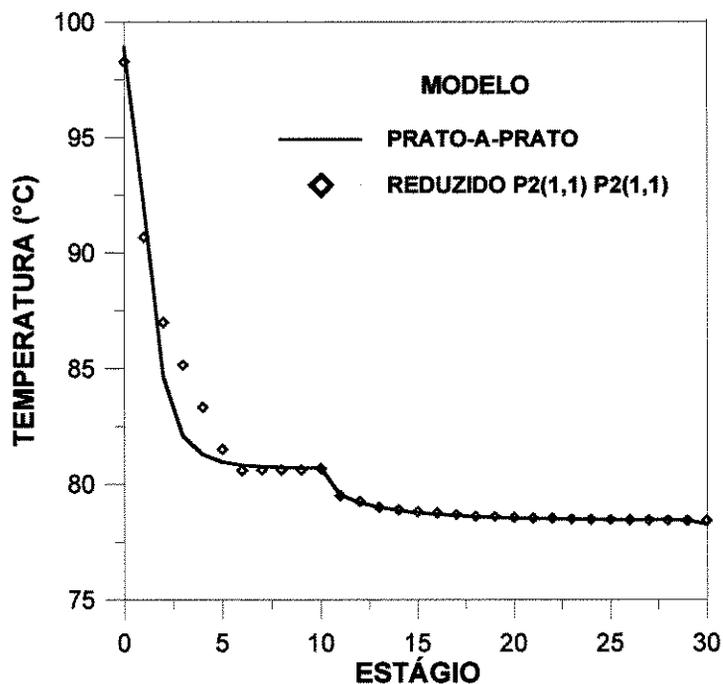


Gráfico 5.8b - Perfil de temperatura para o sistema Etanol/Água/ $KC_2O_2H_3$ 0,5 kmol/h

5.2.4.2. VAZÃO DE SAL ALIMENTADO NA COLUNA IGUAL A 1,0 KMOL/h

O tempo de processamento do modelo prato-a-prato foi da ordem de 0,65 s. A vazão de destilado foi fixada em 21,8 kmol/h para se obter uma concentração de Etanol da ordem de 0,905.

Tabela 5.10a - Resultados para o Sistema Etanol/Água/ $KC_2O_2H_3$ - 1,0 kmol/h

Seção 1			Seção 2			Desvios			Nº	TCPU
Ptos	α/β	DT	Ptos	α/β	DB	DXS	DXM	DTM	IT	[s]
3	1	-0,0001	2	1	-0,0003	0,0002	0,0140	0,26	1	0,16
4	1	-0,0001	3	3	-0,0004	0,0002	0,0296	0,68	2	0,16
3	1	-0,0002	5	4	-0,0003	0,0003	0,0251	0,18	1	0,22
4	1	0,0004	2	1	-0,0002	0,0003	0,0152	0,26	1	0,16
2	4	-0,0002	3	3	0,0010	0,0006	0,0474	0,37	6	0,49
5	1	-0,0003	3	0	0,0012	0,0007	0,0184	0,27	1	0,22
2	4	-0,0007	3	2	0,0009	0,0008	0,0493	0,32	5	0,49
3	1	0,0009	2	5	-0,0007	0,0008	0,0247	0,51	1	0,16
3	1	0,0009	4	1	-0,0007	0,0008	0,0135	0,15	1	0,22
3	0	0,0002	6	4	0,0015	0,0008	0,0248	0,34	1	0,27
2	1	-0,0006	6	1	-0,0013	0,0009	0,0159	0,17	1	0,27
5	0	0,0007	4	3	0,0011	0,0009	0,1015	0,48	2	0,33
3	1	0,0013	4	5	-0,0006	0,0010	0,0332	0,45	1	0,22
3	0	0,0001	6	3	0,0019	0,0010	0,0256	0,37	1	0,27
4	1	0,0013	2	5	-0,0006	0,0010	0,0281	0,52	1	0,16
2	0	0,0007	6	4	0,0015	0,0011	0,0447	0,37	1	0,27
4	1	-0,0020	7	5	0,0003	0,0011	0,0378	0,36	2	0,33
2	1	-0,0017	2	5	-0,0006	0,0012	0,0324	0,54	1	0,16
2	1	-0,0021	3	3	-0,0003	0,0012	0,0255	0,45	2	0,22
5	1	-0,0010	5	1	0,0013	0,0012	0,0198	0,30	1	0,27
4	1	0,0016	6	0	-0,0010	0,0013	0,0282	0,33	1	0,27
6	1	0,0004	4	3	0,0022	0,0013	0,0430	0,41	1	0,27

Tabela 5.10b - Resultados para Dois Pontos na Seção 1 e Dois Pontos na Seção 2

Seção 1		Seção 2		Desvios			N ^o IT	TCPU [s]
α/β	DT	α/β	DB	DXS	DXM	DTM		
0,7	0,0005	0,4	-0,0006	0,0005	0,0353	0,35	1	0,16
0,7	0,0000	1,9	0,0011	0,0006	0,0430	0,52	1	0,16
0,6	0,0006	0,4	-0,0007	0,0006	0,0444	0,39	1	0,16
0,3	0,0012	-0,9	0,0003	0,0007	0,0572	0,75	1	0,16
0,7	0,0013	1,0	0,0001	0,0007	0,0265	0,30	1	0,16
0,8	0,0003	1,9	0,0011	0,0007	0,0394	0,51	1	0,16
0,7	0,0013	1,1	0,0001	0,0007	0,0260	0,31	1	0,16
0,7	0,0014	0,9	0,0000	0,0007	0,0271	0,30	1	0,16
0,7	0,0013	1,2	0,0002	0,0007	0,0256	0,31	1	0,16
0,7	0,0013	1,3	0,0002	0,0007	0,0255	0,32	1	0,16
0,7	0,0013	1,4	0,0002	0,0008	0,0253	0,33	1	0,16
0,7	0,0009	1,8	0,0006	0,0008	0,0281	0,41	1	0,16
0,7	0,0013	1,5	0,0003	0,0008	0,0251	0,34	1	0,16
0,6	0,0005	1,9	0,0011	0,0008	0,0513	0,55	1	0,16
0,8	0,0011	0,4	-0,0005	0,0008	0,0307	0,33	1	0,16
0,3	-0,0011	0,6	-0,0005	0,0008	0,0453	0,37	1	0,16
0,7	0,0012	1,7	0,0004	0,0008	0,0255	0,37	1	0,16
0,7	0,0013	1,6	0,0003	0,0008	0,0249	0,35	1	0,16
0,6	0,0005	-0,3	0,0012	0,0009	0,1319	2,07	2	0,16
0,7	0,0016	0,8	-0,0001	0,0009	0,0279	0,31	1	0,16
0,8	0,0016	1,0	0,0001	0,0009	0,0216	0,29	1	0,16
0,8	0,0016	1,1	0,0002	0,0009	0,0211	0,29	1	0,16
0,8	0,0017	0,9	0,0000	0,0009	0,0223	0,29	1	0,16
0,8	0,0016	1,2	0,0002	0,0009	0,0207	0,30	1	0,16
0,8	0,0016	1,3	0,0002	0,0009	0,0206	0,30	1	0,16
0,8	0,0016	1,4	0,0003	0,0009	0,0205	0,31	1	0,16
0,8	0,0012	1,8	0,0006	0,0009	0,0237	0,39	1	0,16
0,6	0,0019	1,0	0,0000	0,0009	0,0367	0,34	1	0,16

As simulações da coluna para o sistema em estudo com vazão de $\text{KC}_2\text{O}_2\text{H}_3$ na corrente de refluxo de 1,0 kmol/h apresentaram, como esperado, bons resultados em comparação ao modelo prato-a-prato. O gráfico (5.9a) apresenta o perfil de composição do Etanol e o gráfico (5.9b) apresenta o perfil de temperatura.

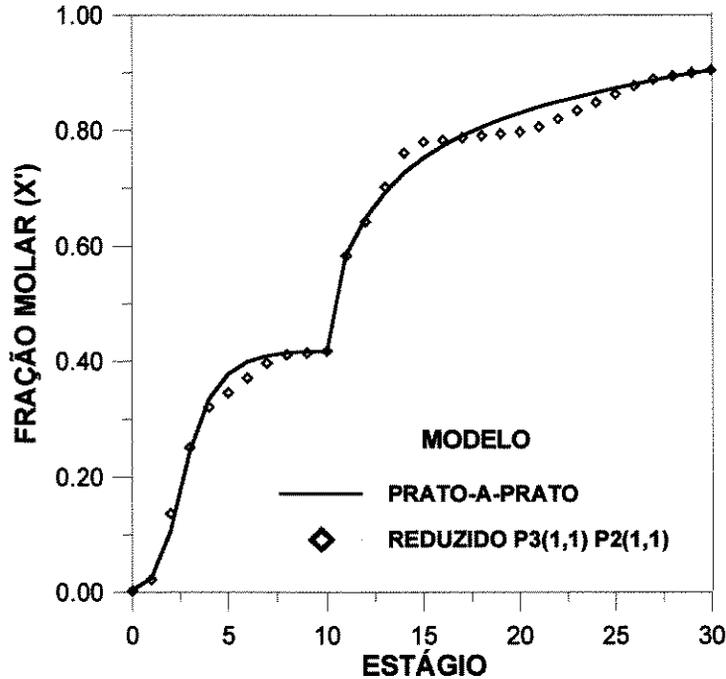


Gráfico 5.9a - Perfil de composição do Etanol para o sistema Etanol/Água/ $\text{KC}_2\text{O}_2\text{H}_3$
1,0 kmol/h

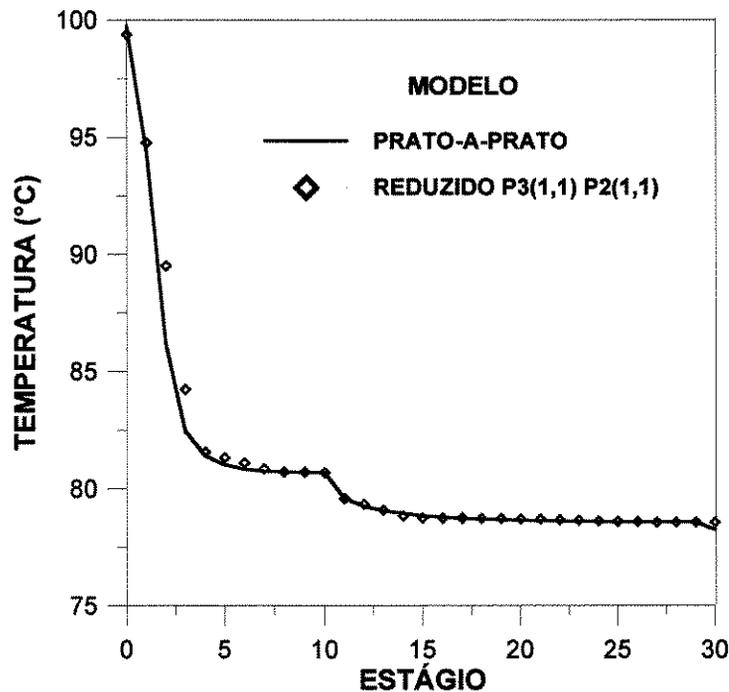


Gráfico 5.9b - Perfil de temperatura para o sistema Etanol/Água/ $\text{KC}_2\text{O}_2\text{H}_3$
1,0 kmol/h

5.2.4.3. VAZÃO DE SAL ALIMENTADO NA COLUNA IGUAL A 1,5 KMOL/h

O tempo de processamento do modelo prato-a-prato foi da ordem de 0,65 s. A vazão de destilado foi fixada em 21,5 kmol/h para se obter uma concentração de Etanol da ordem de 0,920.

Tabela 5.11a - Resultados para o Sistema Etanol/Água/ $KC_2O_2H_3$ - 1,5 kmol/h

Seção 1			Seção 2			Desvios			Nº	TCPU
Ptos	α/β	DT	Ptos	α/β	DB	DXS	DXM	DTM	IT	[s]
6	1	0,0001	2	1	-0,0001	0,0001	0,0234	0,28	1	0,22
8	1	-0,0003	7	2	0,0000	0,0002	0,1023	1,47	2	0,49
8	1	-0,0006	2	5	0,0003	0,0005	0,0575	0,64	2	0,38
3	1	-0,0001	4	4	-0,0011	0,0006	0,0342	0,48	1	0,22
5	1	-0,0003	2	5	-0,0008	0,0006	0,0258	0,50	1	0,22
6	1	0,0003	5	2	-0,0009	0,0006	0,0656	0,57	2	0,38
2	5	0,0007	3	2	0,0007	0,0007	0,0501	0,35	7	0,44
3	1	-0,0001	4	3	-0,0014	0,0007	0,0353	0,48	1	0,22
3	0	-0,0001	9	4	0,0013	0,0007	0,0368	0,48	2	0,44
6	1	0,0009	2	5	-0,0005	0,0007	0,0361	0,52	1	0,27
3	1	0,0000	6	1	-0,0015	0,0008	0,0140	0,14	1	0,27
5	1	-0,0012	2	1	-0,0004	0,0008	0,0187	0,28	1	0,22
7	1	0,0005	5	1	0,0011	0,0008	0,0249	0,34	1	0,33
7	1	0,0003	6	4	0,0013	0,0008	0,0414	0,41	1	0,33
8	1	-0,0015	2	4	0,0000	0,0008	0,0583	0,63	3	0,44
2	0	0,0000	6	3	0,0018	0,0009	0,0355	0,41	1	0,27
4	1	-0,0005	5	1	-0,0014	0,0009	0,0169	0,19	1	0,27
5	1	0,0006	3	3	-0,0012	0,0009	0,0350	0,50	1	0,22
5	1	-0,0008	5	2	-0,0011	0,0009	0,0560	0,52	2	0,33
4	1	-0,0008	6	1	-0,0013	0,0010	0,0180	0,15	1	0,27
6	4	-0,0003	4	3	0,0017	0,0010	0,0701	0,42	2	0,38
3	1	-0,0011	5	5	-0,0011	0,0011	0,0261	0,19	1	0,22

Tabela 5.11b - Resultados para Dois Pontos na Seção 1 e Dois Pontos na Seção 2

Seção 1		Seção 2		Desvios			N ^o IT	TCPU [s]
α/β	DT	α/β	DB	DXS	DXM	DTM		
0,3	-0,0002	0,7	0,0001	0,0002	0,0419	0,29	1	0,16
0,3	0,0000	1,5	0,0007	0,0004	0,0422	0,32	1	0,16
0,3	0,0001	1,6	0,0007	0,0004	0,0437	0,34	1	0,16
0,3	-0,0002	1,4	0,0007	0,0005	0,0412	0,31	1	0,16
-0,9	0,0009	0,8	0,0001	0,0005	0,0215	0,33	1	0,16
0,3	-0,0004	1,3	0,0007	0,0005	0,0406	0,31	1	0,16
0,3	-0,0007	0,8	0,0004	0,0005	0,0409	0,28	1	0,16
0,3	0,0003	1,7	0,0008	0,0006	0,0463	0,36	1	0,16
0,3	-0,0005	1,2	0,0006	0,0006	0,0405	0,30	1	0,16
0,3	0,0000	-0,2	0,0012	0,0006	0,0759	0,57	2	0,16
0,3	-0,0007	1,1	0,0006	0,0006	0,0406	0,30	1	0,16
0,3	-0,0008	0,9	0,0005	0,0006	0,0407	0,29	1	0,16
0,3	0,0004	1,8	0,0010	0,0007	0,0519	0,41	1	0,16
0,3	-0,0008	1,0	0,0006	0,0007	0,0406	0,29	1	0,16
0,3	-0,0002	1,9	0,0014	0,0008	0,0700	0,53	2	0,16
0,3	0,0014	0,6	-0,0005	0,0009	0,0448	0,38	1	0,16
-0,9	0,0020	0,7	-0,0001	0,0011	0,0238	0,36	1	0,16
1,0	-0,0001	-0,7	0,0021	0,0011	0,0351	0,48	2	0,16
1,0	-0,0001	-0,8	0,0021	0,0011	0,0351	0,55	2	0,16
0,7	-0,0001	0,0	0,0023	0,0012	0,0308	0,38	1	0,16
0,6	-0,0001	-0,1	0,0024	0,0012	0,0450	0,44	1	0,16
0,8	0,0002	0,0	0,0023	0,0013	0,0254	0,37	1	0,16
0,6	0,0001	-0,6	0,0025	0,0013	0,0649	0,54	2	0,16
0,9	0,0000	-0,1	0,0025	0,0013	0,0274	0,39	1	0,16
0,7	-0,0005	-0,7	0,0021	0,0013	0,0478	0,51	2	0,16
0,7	-0,0005	-0,8	0,0021	0,0013	0,0477	0,59	2	0,16
0,9	-0,0006	-0,7	0,0021	0,0014	0,0374	0,49	2	0,16

Aqui novamente, as simulações da coluna para o sistema com vazão de $\text{KC}_2\text{O}_2\text{H}_3$ na corrente de refluxo de 1,5 kmol/h apresentaram bons resultados, com bom ajuste ao modelo prato-a-prato. O gráfico (5.10a) apresenta o perfil de composição do Etanol para o sistema com essa concentração de sal e o gráfico (5.10b) apresenta o perfil de temperatura.

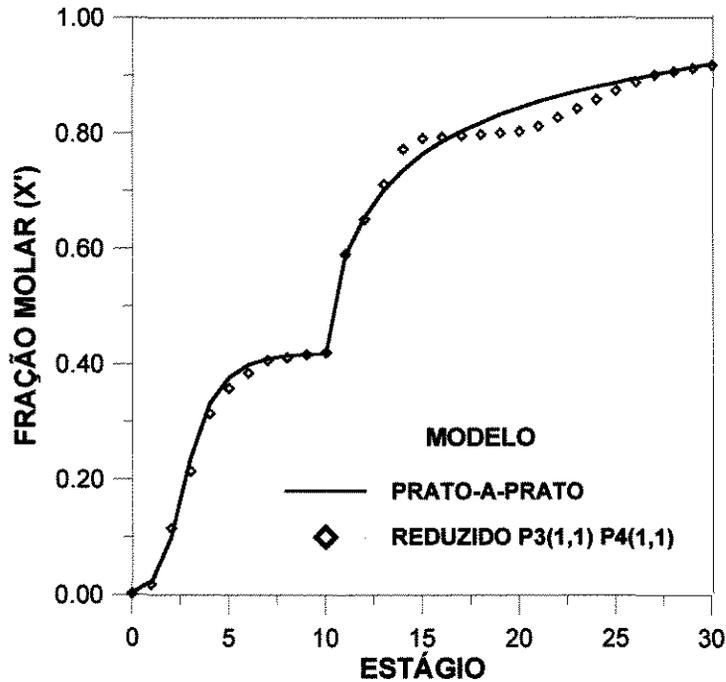


Gráfico 5.10a - Perfil de composição do Etanol para o sistema Etanol/Água/ $\text{KC}_2\text{O}_2\text{H}_3$ 1,5 kmol/h

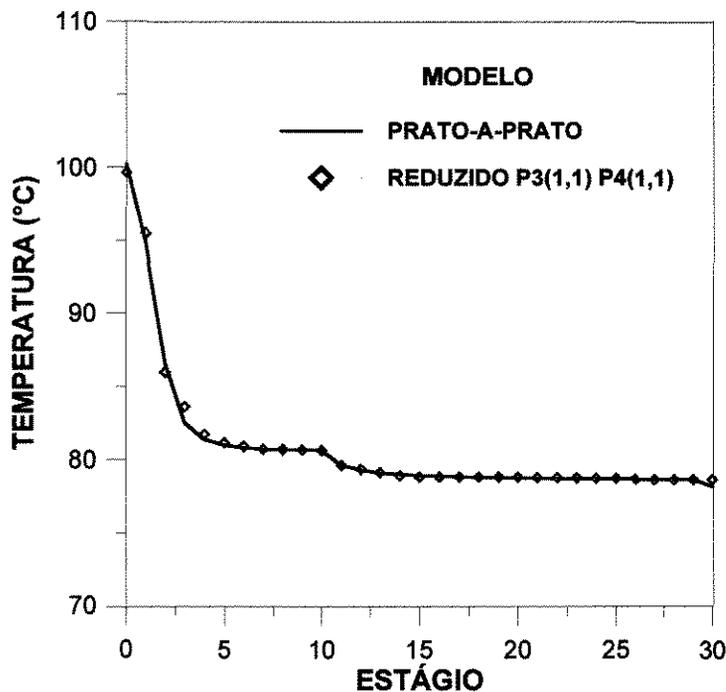


Gráfico 5.10b - Perfil de temperatura para o sistema Etanol/Água/ $\text{KC}_2\text{O}_2\text{H}_3$ 1,5 kmol/h

5.3. CONCLUSÃO

Em todas as simulações realizadas neste trabalho, um bom ajuste, a nível de precisão dos equipamentos de análise, foi obtido em relação ao modelo prato-a-prato.

Foi constatada também uma significativa redução no tempo de processamento para a obtenção da resposta dos perfis da coluna.

Como podemos observar pelos gráficos apresentados, a metodologia de se dividir a coluna em seções apresentou bons resultados, em especial, de representar adequadamente o perfil de temperatura e composição ao longo da coluna. Esse fato não era observado quando a coluna era tratada por um único polinômio interpolador (Ravagnani, 1988).

Outro aspecto a ser observado é que a troca da correlação para o cálculo do coeficiente de atividade não alterou a convergência do método de resolução das equações obtidas através da colocação ortogonal, uma vez que Ravagnani (1988) utilizou as correlações de Wilson e Chao-Seader e neste trabalho foi a de UNIQUAC/Debye-Hückel.

RESULTADOS E RECOMENDAÇÕES

6.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo será feita uma breve exposição das conclusões obtidas durante o desenvolvimento da simulação de uma coluna de destilação extrativa salina para o sistema Etanol/Água/Sais, em estado estacionário, através da aplicação da colocação ortogonal, utilizando uma metodologia em que a coluna de destilação é dividida em seções, delimitadas pelas descontinuidades nos perfis de vazão ocasionadas pela introdução das alimentações, onde são aplicados polinômios interpoladores distintos em cada seção.

6.2 CONCLUSÕES

Os resultados das simulações realizadas neste trabalho demonstram a viabilidade da aplicação da colocação ortogonal na simulação de uma coluna de destilação extrativa salina, apresentando um bom ajuste na concentração, a nível de precisão dos instrumentos de análise, em relação ao modelo prato-a-prato.

Em todos os exemplos simulados neste trabalho, ficou demonstrado que a escolha do número e localização dos pontos de colocação são de extrema importância para a representação do comportamento da coluna. Não existe ainda uma metodologia adequada que permita determinar o número de pontos de colocação e os parâmetros alfa e beta dos polinômios interpoladores de forma a obter uma solução otimizada em relação a precisão dos resultados e o tempo de processamento. Ficou constatado que nem sempre um aumento no número de pontos de colocação resultou em um aumento na precisão alcançada. Em muitos casos, a escolha de um número baixo de pontos de colocação por seção, além de apresentar uma redução significativa no tempo de processamento, resultou em uma melhor precisão, não só a nível das correntes de saída da coluna, como também em relação aos perfis de composição ao longo da coluna, com um desvio médio de composições inferior ao daquele com um número de pontos de colocação mais elevado. Como exemplo podemos citar, para uma condição onde a coluna opera com uma alimentação de Cloreto de Cálcio na corrente de refluxo de 0,5 kmol/h :

Seção 1			Seção 2			Desvios			N ^o	TCPU
Ptos	α/β	DT	Ptos	α/β	DB	DXS	DXM	DTM	IT	[s]
3	1,0	0,0012	2	0,0	-0,0005	0,0009	0,0275	0,27	1	0,16
9	5,0	0,0028	9	0,0	0,0018	0,0023	0,0748	0,76	1	0,50

Podemos concluir então, que a localização dos pontos de colocação no espaço adimensionalizado z é quem determina um bom ajuste do modelo e esta localização é função, não somente do número de pontos de colocação mas também dos coeficientes alfa e beta dos polinômios interpoladores.

A aplicação da colocação ortogonal contribuiu para uma redução expressiva no tempo de processamento necessário para a resolução dos cálculos da coluna. Em quase todos os exemplos simulados, um pequeno número de pontos de colocação por seção foi suficiente para alcançarmos uma boa precisão em relação ao modelo prato-a-prato. Em muitos casos, a redução no tempo de processamento foi da ordem de 75%. Assim sendo, torna-se útil a aplicação da colocação ortogonal em casos de otimização e controle de processos, onde é importante o conhecimento das correntes de entrada e saída dos vários módulos envolvidos e o tempo de processamento, já que o cálculo da coluna é realizado centenas de vezes e a obtenção de uma redução no tempo de processamento se torna mais expressiva.

A metodologia de se dividir a coluna em seções delimitadas pelas descontinuidades nos perfis de vazão da coluna mostrou-se vantajosa em relação a metodologia apresentada por Cho e Joseph (1984) onde as descontinuidades introduzidas pelas alimentações e/ou retiradas laterais são parcialmente removidas através de uma redefinição das variáveis de vazão, pois permite uma maior flexibilidade na determinação do número de pontos de colocação e coeficientes alfa e beta dos polinômios e Jacobi, para cada seção, que melhor contribuam para a obtenção de uma melhor representação dos perfis da coluna.

Em relação às correntes de saída da coluna, alguns resultados, em determinadas combinações de número de pontos de colocação e coeficientes alfa e beta, apresentaram uma concordância absoluta entre o modelo reduzido e o modelo prato-a-prato. Como exemplo podemos citar, para uma condição onde a coluna opera com uma alimentação de Cloreto de Cálcio na corrente de refluxo de 0,5 kmol/h, com seis pontos internos de

colocação na seção de enriquecimento, α e β iguais a 1 e três pontos internos de colocação na seção de esgotamento, com α e β iguais a 2.

Devemos ter em mente que o método da colocação ortogonal é um método de aproximação, o que, dependendo do caso, pode trazer dificuldades em sua aplicação.

Dos três sais testados, o cloreto de cálcio mostrou ser o mais eficiente agente de separação. O modelo termodinâmico UNIQUAC/Debye-Hückel (Sander, 1986), empregado para o cálculo dos coeficientes de atividade dos solventes na mistura sal/solvente, mostrou-se de fácil implementação computacional.

6.3 SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

1. A aplicação da colocação ortogonal a uma coluna de destilação extrativa salina empregando outros tipos de polinômios ortogonais, o que possibilitaria um estudo comparativo dos modelos em relação aos desvios da composição e tempos computacionais.
2. Estender o estudo da destilação extrativa salina em ordem reduzida para o estado transiente e outros sistemas que não o Etanol/Água, com vistas a verificar a abrangência do modelo empregado.
3. O estudo da influência da adição de mais de um sal na corrente de refluxo na pureza do destilado
4. A inclusão do método de redução do modelo por colocação ortogonal em malhas de controle em sistemas de colunas de destilação a fim de verificar sua aplicabilidade.
5. A utilização de outros modelos termodinâmicos, como os modelos baseados nas equações de Wilson e NRTL. Desta forma, um estudo comparativo dos modelos utilizados poderia ser realizado.
6. A inclusão de uma etapa de evaporação e secagem do sal a coluna, e mecanismos de alimentação e transporte do sal, proporcionando uma análise da viabilidade econômica de uma coluna extrativa salina.
7. Um estudo em escala laboratorial ou escala piloto de uma coluna de destilação extrativa salina.

-
8. A inclusão de técnicas de sequenciamento, integração energética e otimização na modelagem da coluna de destilação extrativa salina e demais etapas do processo.
 9. Um estudo sobre as características hidrodinâmicas e eficiência dos pratos de uma coluna de destilação que envolva sais como agente de separação.

PROGRAMA SALTCOL


```

*          ENTRADA DAS COMPOSICOES NA ALIMENTACAO          *
READ (8,*) (X(1,I,NTP(1)+1),I=1,NCOMP)
DO I=1,NCOMP
  X(1,I,NTP(1)+1) = X(1,I,NTP(1)+1)/100
END DO

*          ENTRADA DOS DADOS TERMODINAMICOS          *
READ (9,*) ((CANT(I,J),J = 1,3),I=1,NCOMP)
READ (9,(30A2)) (XOME(I),I = 1,30)

*          ENTRADA DOS DADOS MODELO RIGOROSO          *
DO IK=1,NPRA
  READ(10,*) K,TE(K),(XE(NI,K),NI=1,NCOMP)
END DO

***** ENTRADA DOS PARAMETROS DE SANDER *****

*          PESOS MOLECULARES:          *
DO M=1,NCOMP
  READ(9,*) PM(M)
END DO

*  PARAMETROS AREA SUPERFICIAL (Q) E VOLUME (R):          *
NTCO=NCOMP+2
DO K=1,NTCO
  READ(9,*) Q(K),R(K)
  WRITE(IMP,1) Q(K),R(K)
1  FORMAT(/,3X,'PAR./Q/R ',2F15.5)
END DO

*  PARAMETROS DE INTERACAO DE REFERENCIA (UNIQUAC): A*(KL)  *
DO K=1,NTCO
  READ(9,*) (AW(K,L),L=1,NTCO)
  WRITE(IMP,2) (AW(K,L),L=1,NTCO)
2  FORMAT(3X,'PAR.REF. A*(K,L)',5(1X,F7.2))
END DO

*          PARAMETROS D(IJ,M): D(IJ,M)=D(JI,M)          *
DO I=3,4
  DO J=3,4
    READ(9,*) (D(I,J,M),M=1,NCOMP)
    WRITE(IMP,3) (D(I,J,M),M=1,NCOMP)
3  FORMAT(3X,'PAR. DELT(I,J,M)',5(1X,F9.2))
  END DO
END DO

```

```

*          NUMERO DE CARGA DO IONS: Z(I)          *
DO I=3,4
  READ(9,*) COES(I),Z(I)
END DO
CLOSE(8)
CLOSE(9)
CLOSE(10)

*          APRESENTACAO DOS DADOS DE ENTRADA      *
WRITE (*,4)
4  FORMAT (//,3X,'DE A VAZAO DE SAL [XMOL]:')
  READ (*,*) XMOL
  DO IS=1,2
    WRITE (IMP,5)IS, NTP(IS), ALF(IS), BET(IS)
5  FORMAT (//,3X,'SECAO DE COLUNA ',I2,/,3X,I2,' PONTOS DE COLOCACAO
* NA SECAO ',/,3X,'ALFA = ',F6.4,3X,'BETA = ',F6.4)
  WRITE (IMP,6)
6  FORMAT (/,3X,'PONTOS DE COLOCACAO :')
  WRITE (IMP,(6(1X,F11.8))) (ZP(IS,J),J = 1,NTP(IS))
  WRITE (IMP,(/))
END DO
WRITE (IMP,*) (XOME(I),I = 1,30)
WRITE (IMP,7) NCOMP,NPRA,NPFD,EMPH,PCOL
7  FORMAT(/,3X,'DADOS DA COLUNA ',/,3X,'NCOMP =',I1,3X,'NPRATO =',
*,I2,3X,'ALIMENTACAO NO PRATO= ',I2,3X,
*EF. MURPHREE = ',F9.3,3X,'PCOL = ',F10.4)
  WRITE (IMP,8) RZRF,DEST,FOOD
8  FORMAT (/,3X,'RR = ',F8.3,3X,'DEST = ',F8.3,3X,'F = ',F10.2,/)
  WRITE(IMP,9) (I,X(I,I,NTP(1)+1),I=1,NCOMP)
9  FORMAT(3X,'VALORES DE COMPOSICAO NA ALIMENTACAO',I2,2X,F7.4,/)

***** PERFIL INICIAL DA COLUNA *****

RESD=FOOD-DEST
VL(1)=DEST*RZRF
VL(2)=VL(1)+FOOD
VV(1)=VL(1)+DEST
VV(2)=VV(1)
DZ(1)=1.0/FLOAT(NPRA-NPFD)
DZ(2)=1.0/FLOAT(NPFD)
DO IS=1,2
  NF=NTP(IS)
  DO J=1,NF
    DO I=1,NF
      AX(IS,J,I)=AC(IS,J,I)*DZ(IS)/EMPH
      IF (J.EQ.I) AX(IS,J,I)=AC(IS,J,I) - 1.0
    END DO
  END DO
END DO

```

```

*      PERFIL INICIAL DE TEMPERATURA E COMPOSICOES      *
DO NI=1,NCOMP
  TB(NI)=(273.15-CANT(NI,3)-CANT(NI,2)/(DLOG10(PCOL*760.0)-
*    CANT(NI,1)))
END DO
TBMAX=0.0
TBMIN=1000.0
DO NI=1,NCOMP
  TBMAX=DMAX1(TBMAX,TB(NI))
  TBMIN=DMIN1(TBMIN,TB(NI))
END DO
T(1,1)= 273.15 + (TBMIN-273.15)
T(2,NTP(2)+1)= 273.15 + (TBMAX-273.15)
DELT=(T(2,NTP(2)+1)-T(1,1))
TMAX=T(2,NTP(2)+1)
T(2,1)=(TMAX*NPRA-DELT*(NPRA-NPFD))/(NPRA)
T(1,NTP(1))=(TMAX*NPRA-DELT*(NPRA-NPFD+1))/(NPRA)
T(2,NTP(2))=(TMAX*NPRA-DELT)/(NPRA)
DO IS=1,2
  NF=NTP(IS)
  DELT=T(IS,1)-T(IS,NTP(IS))
  DO J=2,NF-1
    T(IS,J)=T(IS,1)-DELT*ZP(IS,J)
  END DO
END DO
DO IS=1,2
  NF=NTP(IS)
  DO IK=0,1
    NJ=NTP(IS)**IK
    DO NI=1,NCOMP
      PCOM(NI)=10.0**(CANT(NI,1)-CANT(NI,2))/(CANT(NI,3)+T(IS,NJ)
*        -273.15 )/760.0
    END DO
    S=0.0
    DO NI=1,NCOMP
*      X(IS,NI,NJ)= 1.0/(PCOM(NI)/PCOL-1.0)
      S=S+DABS(X(IS,NI,NJ))
    END DO
    DO NI=1,NCOMP
      X(IS,NI,NJ)=DABS(X(IS,NI,NJ))/S
    END DO
    DO NI=1,NCO
      DX=X(IS,NI,NTP(IS))-X(IS,NI,1)
      DO NJ=2,NF
        X(IS,NI,NJ)=X(IS,NI,1)+DX*ZP(IS,NJ)
      END DO
      X(2,NI,NTP(IS)+1)=X(2,NI,NTP(IS))*0.5
    END DO
  END DO
END DO

```

```

DO IS=1,2
  NF=NTP(IS)+1
  DO NJ=1,NF
    CALL NORMAX(IS,NJ)
  END DO
END DO
WRITE(IMP,10)
10  FORMAT(/,3X,'PERFIL INICIAL DE : T - VL - VV '/')
DO IS=1,2
  NF=NTP(IS)
  DO NJ=1,NF
    TEC=T(IS,NJ)-273.15
    WRITE(IMP,11) NJ,TEC,VL(IS),VV(IS)
11  FORMAT(3X,I2,3X,F6.2,2(3X,F8.3))
  END DO
  DO NI=1,NCO
    WRITE(IMP,12) NI
12  FORMAT(/,3X,'PERFIL INICIAL - COMPONENTE ',I1,' :')
    WRITE(IMP,13) (NJ,X(IS,NI,NJ),NJ=1,NF)
13  FORMAT (5(3X,'X(',I1,')' =',F6.4))
  END DO
END DO

***** PROCEDIMENTO DE CÁLCULO *****

ITMAX = 10
ITR = 0
NTE =(NTP(1)+NTP(2)) * NCO
NTE1=NTE + 1
SCLIM = 0.01 * NTE
PI = 0.001
111 ICL=0
NJ = 0
SF0=0.0
SF1=0.0
DO IS=1,2
  CALL EQUIL(IS,NJ)
END DO
CALL CALC_Y
DO IS=1,2
  NF=NTP(IS)
  DO NJ=1,NF+1
    DO NI=1,NCOMP
      IF (IS.EQ.1) X(1,NI,1)=Y(1,NI,1)
      XA (IS,NI,NJ)=X (IS,NI,NJ)
      XKA(IS,NI,NJ)=XK(IS,NI,NJ)
    END DO
  END DO
END DO
CALL JACOBI (A,DX,ICL,SF0)
DO NI=1,NCO

```


* TESTE DO INCREMENTO EM X PARA AMORTECIMENTO *

```

SK = 1.0
NJ = 0
ICL = 0
DO IS=1,2
  CALL EQUIL(IS,NJ)
END DO
CALL CALC_Y
DO NI=1,NCOMP
  X(1,NI,1)=Y(1,NI,1)
END DO
CALL JACOBI (A,DX,ICL,SF1)
SF0 = DSQRT(SF0)
SF1 = DSQRT(SF1)
IF (SF1.GT.SF0) THEN
  ETA = SF1 * SF1 / (SF0*SF0)
  SK = (DSQRT(1.0+6.0*ETA)-1.0) / (3.0*ETA)
  IP = 0
  DO NI=1,NCO
    DO IS=1,2
      IK=2
      NF=NTP(IS)
      IF (IS.EQ.2) THEN
        IK=1
        NF=NF+1
      END IF
      DO NJ=IK,NF
        IP = IP + 1
        X(IS,NI,NJ) = XA(IS,NI,NJ) + SK * A(IP,NTE1)
        IF (NI.EQ.NCO) CALL NORMAX(IS,NJ)
      END DO
    END DO
  END DO
END DO

```

* TESTE DE CONVERGENCIA COM SK (AMORTECIMENTO) *

```

SCON = 0.0
DO NI=1,NCO
  DO IS=1,2
    NF=NTP(IS)
    IF (IS.EQ.2) NF=NF+1
    DO NJ=1,NF
      SCON = SCON+(XA(IS,NI,NJ) - X(IS,NI,NJ))*
*      (XA(IS,NI,NJ) - X(IS,NI,NJ))
    END DO
  END DO
END DO
SCON = DSQRT(SCON)
END IF
WRITE (IMP,14) ITR, SK, SCON

```

```

14  FORMAT (3X,IT : ',I2,3X,'SK = ',F7.5,3X,'SCON = ',F8.4)
    IF (SCON.LE.SCLIM) GO TO 112
    ITR = ITR + 1
    IF (ITR.LT.ITMAX) GO TO 111
    WRITE (IMP,15) ITMAX
15  FORMAT (///,3X,'ATINGIU LIMITE MAXIMO DE ITERACOES : ',I3,/)

*           SAIDA DA ROTINA DE CALCULOS           *

112  NJ = 0
     ICL = 0
     SFF = 0.0
     DO IS=1,2
       CALL EQUIL(IS,NJ)
     END DO
     CALL CALC_Y
     DO I=1,NCOMP
       X(1,I,1)=Y(1,I,1)
     END DO
     CALL JACOBI (A,DX,ICL,SFF)
     WRITE (IMP,16) ITR
16  FORMAT (/,3X,'SAIDA DA RESOLV NA ITERACAO : ',I2)
     SFF = DSQRT(SFF)
     WRITE (IMP,17) SCLIM, SCON, SFF
17  FORMAT(3X,'SLMT = ',F7.4,3X,'SCON = ',F7.4,3X,'SOMA F = ',E11.4)
     WRITE(IMP,18)
18  FORMAT(/,3X,'BALANCO DE MASSA .)
     DO I=1,NCOMP
       DF=(FOOD*X(1,I,NTP(1)+1)-X(1,I,1)*DEST-X(2,I,NTP(2)+1)*RESD)
*         *100.0/(FOOD*X(1,I,NTP(1)+1))
       WRITE(IMP,19) I,DF
19  FORMAT(3X,'PARA COMPONENTE ',I1,' = ',F7.2,'%')
     END DO
     DO IS=1,2
       WRITE(IMP,20) IS
20  FORMAT (///,3X,'PERFIL FINAL DA COLUNA NA SECAO ',I2,' :',/,
*         12X,'T - VL - VV ')
       NF=NTP(IS)
       IF (IS.EQ.2) NF=NF+1
       DO NJ=1,NF
         T(IS,NJ)=T(IS,NJ)-273.15
         WRITE(IMP,21) NJ,T(IS,NJ),VL(IS),VV(IS)
21  FORMAT(3X,I2,3X,F6.2,2(3X,F8.3))
       END DO
     END DO
     DO IS=1,2
       NF=NTP(IS)
       IF (IS.EQ.2) NF=NF+1
       DO NI=1,NCOMP
         WRITE(IMP,22) IS,NI
22  FORMAT(/,3X,'SECAO : ',I1,' - COMPONENTE ',I1,' :')

```

```

        WRITE (IMP,23) (NJ,X(IS,NI,NJ),Y(IS,NI,NJ),XK(IS,NI,NJ),
*
*           NJ = 1,NF)
23      FORMAT (3X,I = ',I2,3X,X = ',F6.4,3X,Y = ',F6.4,
*
*           'K = ',F8.4)
        END DO
        END DO

***** RECOMPOSICAO DO PERFIL DA COLUNA - PRATO-A-PRATO *****
NPSEC(1) = NPRA - NPDF
NPTOP(1) = NPRA
NPSEC(2) = NPDF
NPTOP(2) = NPDF
DO IS=1,2
    IZ=1
    DO J = 1, NPSEC(IS)-2
        ZPCOL = FLOAT(J) / FLOAT(NPSEC(IS)-1)
        IF (ZPCOL.GT.ZP(IS,IZ+1)) IZ = IZ + 1
        TCOL(NPTOP(IS)-J) = T(IS,IZ)+(T(IS,IZ)-T(IS,IZ+1))/(ZP(IS,IZ)
*
*           - ZP(IS,IZ+1))*(ZPCOL - ZP(IS,IZ))
        DO I = 1, NCOMP
            XCOL(I,NPTOP(IS)-J) = X(IS,I,IZ)+(X(IS,I,IZ)-X(IS,I,IZ+1))/
*
*           (ZP(IS,IZ)-ZP(IS,IZ+1))*(ZPCOL - ZP(IS,IZ))
            YCOL(I,NPTOP(IS)-J) = Y(IS,I,IZ)+(Y(IS,I,IZ)-Y(IS,I,IZ+1))/
*
*           (ZP(IS,IZ)-ZP(IS,IZ+1))*(ZPCOL - ZP(IS,IZ))
        END DO
    END DO
END DO
END DO
END DO
TCOL(NPRA) = T(1,1)
TCOL(NPDF+1) = T(1,NTP(1))
TCOL(NPDF) = T(2,1)
TCOL(1) = T(2,NTP(2))
TCOL(0) = T(2,NTP(2)+1)
DO I = 1, NCOMP
    XCOL(I,NPRA) = X(1,I,1)
    XCOL(I,NPDF+1) = X(1,I,NTP(1))
    XCOL(I,NPDF) = X(2,I,1)
    XCOL(I,1) = X(2,I,NTP(2))
    XCOL(I,0) = X(2,I,NTP(2)+1)
    YCOL(I,0) = 0.0
    YCOL(I,NPRA) = Y(1,I,1)
    YCOL(I,NPDF+1) = Y(1,I,NTP(1))
    YCOL(I,NPDF) = Y(2,I,1)
    YCOL(I,1) = Y(2,I,NTP(2))
    YCOL(I,0) = 0.0
END DO
SOMAEX = 0.0
SOMRSD = 0.0
SOMAET = 0.0
ERTMAX = 0.0
ERXMAX = 0.0

```



```

DO NJ=2,NF
  IP=IP+1
  CALL VALOR(IS,NJ,NI,F)
  IF(ICL.EQ.0) A(IP,NTE1)=-F
  IF(ICL.NE.0) A(IP,ICL)=(F+A(IP,NTE1))/DX
  SF=SF+F*F
END DO
END DO
F1=X(1,NI,NTP(1))*VL(1)+FOOD*X(1,NI,NTP(1)+1)-VL(2)*X(2,NI,1)
F2=VL(2)*X(2,NI,NTP(2))-RESD*X(2,NI,NTP(2)+1)-VV(2)*Y(2,NI,N
*      TP(2))
IF(ICL.EQ.0) THEN
  IP=IP+1
  A(IP,NTE1)=-F1
  IP=IP+1
  A(IP,NTE1)=-F2
  SF=SF+F1*F1+F2*F2
END IF
IF(ICL.NE.0) THEN
  IP=IP+1
  A(IP,ICL)=(F1+A(IP,NTE1))/DX
  IP=IP+1
  A(IP,ICL)=(F2+A(IP,NTE1))/DX
END IF
END DO
RETURN
END

```

SUBROUTINE VALOR(IS,NJ,NI,F)

* SUBROTINA PARA CALCULO DA EQUACAO DE BALANCO DE MAS *

* DO COMPONENTE NI PARA O CALCULO DO JACOBIANO *

IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)

COMMON /OP1/ NCOMP,NTP(2),VL(2),VV(2),FOOD,RESD,XMOL

COMMON /OP2/ X(2,5,13),Y(2,5,12),XK(2,5,13),T(2,13),PCOL

COMMON /OP3/ AX(2,12,12),AC(2,12,12)

F = 0.0

NF=NTP(IS)

DO J = 1, NF

F = F + AC(IS,NJ,J)*(VV(IS)*Y(IS,NI,J)-VL(IS)*X(IS,NI,J))

END DO

RETURN

END

SUBROUTINE NORMAX(IS,NJ)

* SUBROTINA PARA CALCULAR A FRACAO MOLAR DE X(IS,NI,NJ) *

IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)

COMMON /OP1/ NCOMP,NTP(2),VL(2),VV(2),FOOD,RESD,XMOL

COMMON /OP2/ X(2,5,13),Y(2,5,12),XK(2,5,13),T(2,13),PCOL

NCO = NCOMP - 1

IER = 0

S = 0.0

DO NI = 1, NCO

S = S + X(IS,NI,NJ)

END DO

X(IS,NCOMP,NJ) = 1.0 - S

* TESTE DOS VALORES DE X(IS,NI,NJ) *

* SE OS VALORES DE X(IS,NI,NJ) ESTIVEREM FORA DA FAIXA 0-1, *

* SERA FEITA UMA NORMALIZACAO *

S = 0.0

DO NI = 1, NCOMP

XA = X(IS,NI,NJ)

IF (XA.LT.0.0) IER = 1

IF (XA.GT.1.0) IER = 1

X(IS,NI,NJ) = DABS(X(IS,NI,NJ))

S = S + X(IS,NI,NJ)

END DO

IF (IER.EQ.0) RETURN

* NORMALIZACAO DOS X(IS,NI,NJ) *

DO NI = 1, NCOMP

X(IS,NI,NJ) = X(IS,NI,NJ) / S

END DO

RETURN

END

SUBROUTINE CALC_Y

* SUBROTINA PARA CALCULO DA FRACAO MOLAR DO VAPOR *

IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)

DOUBLE PRECISION A(60,61)

COMMON /OP1/ NCOMP,NTP(2),VL(2),VV(2),FOOD,RESD,XMOL

COMMON /OP2/ X(2,5,13),Y(2,5,12),XK(2,5,13),T(2,13),PCOL

COMMON /OP3/ AX(2,12,12),AC(2,12,12)

DO IS = 2,1,-1

NT = NTP(IS)

NI1 = NT - 1

NI1 = NT + 1


```

NF = NTP(IS)
IF (IS.EQ.2) NF=NF+1
IF (NJ.NE.0) THEN
  NC = NJ
  NF = NJ
END IF
DO KJ = NC, NF
  ICONT = 0
  TA = T(IS,KJ)
  CALL NORMAX(IS,KJ)
10  TGAM = TA
  CALL GAMA(TGAM,GAM,XS,IS,KJ)
  TSAT = TA
  F = 0.0
  DO NI= 1, NCOMP
    PS(NI)=10**((CANT(NI,1)-CANT(NI,2))/(TSAT-273.15+
*      CANT(NI,3)))/760.0
    F = F + XS(IS,NI,KJ) * GAM(NI) * PS(NI)
  END DO
  ICONT = ICONT + 1
  SY = 0.0
  DO NI= 1, NCOMP
    SY = SY + XS(IS,NI,KJ) * GAM(NI) * PS(NI) / PCOL
  END DO
  SY = SY - 1.0
  IF (DABS(SY).GT.0.0001) THEN
    IF (ICONT.GT.50) THEN
      ELSE
        F = F - PCOL
        TSAT = TA * 1.001
        TGAM = TSAT
        CALL GAMA(TGAM,GAM,XS,IS,KJ)
        F1 = 0.0
        DO NI= 1, NCOMP
          PS(NI)=10**((CANT(NI,1)-CANT(NI,2))/(TSAT-273.15+
*      CANT(NI,3)))/760.0
          F1 = F1 + XS(IS,NI,KJ) * GAM(NI) * PS(NI)
        END DO
        F1 = F1 - PCOL
        FL = (F1-F) / TA / 0.001
        TN = TA - F / FL
        TSAT = TN
        TA = TN
        GO TO 10
      END IF
    END IF
    TGAM = TSAT
    CALL GAMA(TGAM,GAM,XS,IS,KJ)
    DO NI= 1, NCOMP
      PS(NI)=10**((CANT(NI,1)-CANT(NI,2))/(TSAT-273.15+

```

```

*          CANT(NI,3))/760.0
  XK(IS,NI,KJ) = PS(NI)*GAM(NI)*XS(IS,NI,KJ)/PCOL/
*          X(IS,NI,KJ)
  END DO
  T(IS,KJ) = TSAT
END DO
RETURN
END

*****
SUBROUTINE GAUSS(N,NS,A)
*****
* GAUSS RESOLVE SISTEMA DE EQUACOES ALGEBRICAS PELO METODO DE ELI-
* MINACAO DE GAUSS. PARA RESOLVER O PROBLEMA QX=U ONDE Q (N X N)
* E U (N X NS), O PROGRAMA USA UMA MATRIZ A QUE E FORMADA POR Q
* NAS SUAS PRIMEIRAS N COLUNAS E POR U NAS SEGUINTE NS COLUNAS.
* A SOLUCAO RETORNA NA POSICAO DE U NA MATRIZ A.
DOUBLE PRECISION A(60,61),X
N1 = N + 1
NT = N + NS
IF (N.NE.1) THEN
  DO 50 I = 2, N
    IP = I - 1
    I1 = IP
    X = DABS(A(I1,I1))
    DO 10 J = 1, N
      IF (DABS(A(J,I1)).GE.X) THEN
        X = DABS(A(J,I1))
        IP = J
      END IF
10    CONTINUE
    IF (IP.NE.I1) THEN
      DO 20 J = I1, NT
        X = A(I1,J)
        A(I1,J) = A(IP,J)
        A(IP,J) = X
20    CONTINUE
      END IF
      DO 40 J = 1, N
        X = A(J,I1) / A(I1,I1)
        DO 30 K = I, NT
          A(J,K) = A(J,K) - X * A(I1,K)
30    CONTINUE
40    CONTINUE
50    CONTINUE
    END IF
    DO 80 IP = 1, N
      I = N1 - IP
      DO 70 K = N1, NT

```

```

A(I,K) = A(I,K) / A(I,I)
IF (I.NE.1) THEN
  I1 = I - 1
  DO 60 J = 1, I1
    A(J,K) = A(J,K) - A(I,K) * A(J,I)
60  CONTINUE
  END IF
70  CONTINUE
80  CONTINUE
RETURN
END

```

```
*****
```

```
SUBROUTINE GAMA(TGAM,GAM,XS,IS,NJ)
```

```
*****
```

```

IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
REAL*8 ML
DIMENSION A(4,4)
DIMENSION PSI(4,4),XS(2,5,13),GDH(2),GCB(2),GRS(2)
DIMENSION GAM(5), ML(3:4), SOMADT(3:4,2),FI(2),VS(2)
COMMON /OP1/ NCOMP,NTP(2),VL(2),VV(2),FOOD,RESD,XMOL
COMMON /OP2/ X(2,5,13),Y(2,5,12),XK(2,5,13),T(2,13),PCOL
COMMON /GAM/ R(4),Q(4),AW(4,4),D(3:4,3:4,2),Z(3:4),COES(3:4),
*   TETA(4),PM(2)
DO I=1,4
  DO L=1,4
    A(I,L)=AW(I,L)
  END DO
END DO
VS(1) = XMOL
VS(2) = VS(1)

```

```
*           CALCULO DA FRACAO MOLAR DO ION J:           *
```

```

SOMAZVS = 0.0
DO I = 3, 4
  SOMAZVS = SOMAZVS + ABS(Z(I)) * VS(IS)
END DO
DO J = 3, 4
  IJ=7-J
  XS(IS,J,NJ) = ABS(Z(IJ)) * VS(IS) / (SOMAZVS+VL(IS))
END DO

```

```
*           CALCULO DA FRACAO MOLAR DO SOLVENTE C/ SAL           *
```

```

SOMAXI = 0.0
DO I = 3, 4
  SOMAXI = SOMAXI + XS(IS,I,NJ)
END DO
DO N = 1, 2
  XS(IS,N,NJ) = X(IS,N,NJ) * (1.0-SOMAXI)

```

```

END DO

*          CALCULO DA MOLIDADE DO ION J:          *
SOMANPM = 0.0
DO M = 1, 2
  SOMANPM = SOMANPM + VL(IS) * X(IS,M,NJ) * PM(M) / 1000.0
END DO
DO J = 3, 4
  IJ=7-J
  ML(J) = ABS(Z(IJ)) * VS(IS) / SOMANPM
END DO

*          CALCULO DA FRACAO DE AREA SUPERFICIAL TETA(K): *
*          DADOS DE ENTRADA - X(IS,K,ESTAGIO)          *
SOMAXQ = 0.0
DO L = 1, 4
  SOMAXQ = SOMAXQ + XS(IS,L,NJ) * Q(L)
END DO
DO K = 1, 4
  TETA(K) = XS(IS,K,NJ) * Q(K) / SOMAXQ
END DO

*          CALCULO DA FRACAO VOLUMETRICA FI(N):          *
*          DADOS DE ENTRADA - X(IS,N,ESTAGIO)          *
SOMAXR = 0.0
DO L = 1, 4
  SOMAXR = SOMAXR + XS(IS,L,NJ) * R(L)
END DO
DO N = 1, 2
  FI(N) = XS(IS,N,NJ) * R(N) / SOMAXR
END DO

*          CALCULO DE A(IM),A(MI):          *
DO I = 3, 4
  DO M = 1, 2
    SOMADT(I,M) = 0.0
    DO J = 3, 4
      IF(I.NE.J) SOMADT(I,M) = SOMADT(I,M) + D(I,J,M) * TETA(J)
    END DO
    A(I,M) = AW(I,M) + TETA(I) * SOMADT(I,M)
    A(M,I) = AW(M,I) + TETA(I) * SOMADT(I,M)
  END DO
END DO

*          CALCULO DE PSI(KL):          *
DO L = 1, 4
  DO K = 1, 4
    PSI(K,L) = EXP(-A(K,L)/TGAM)
  
```

```

      END DO
    END DO

*          CALCULO TERMO DEBYE-HUCKEL - GDH(N):          *
*  NOTACAO: Z(I) - NUMERO DA CARGA DO ION I          *
*  B  - PARAMETRO D-H (KG/MOL)^1/2          *
*  ADH - PARAMETRO D-H (KG/MOL)^1/2          *
*  PI  - PODER IONICO          *
      B = 1.5
      ADH = 2.0
      SOMAMZ = 0.0
      DO I = 3, 4
        SOMAMZ = SOMAMZ + ML(I) * Z(I) * Z(I)
      END DO
      PI = SOMAMZ / 2.0
      AUX = 1.0 + B * DSQRT(PI)
      DO N = 1, 2
        GDH(N) = (PM(N)/1000.0) * (2. * ADH / (B * B)) * (AUX - 1. / AUX - 2. *
*          LOG(AUX))
      END DO

*          CALCULO DO TERMO COMBINATORIAL: GCB(N)          *
      DO N = 1, 2
        GCB(N) = LOG(FI(N)/XS(IS,N,NJ)) + 1.0 - FI(N) / XS(IS,N,NJ)
*      - 5.0 * Q(N) * (LOG(FI(N)/TETA(N)) + 1.0 - FI(N)/TETA(N))
      END DO
*  CALCULO DO TERMO RESIDUAL: GRS(N)
      DO N = 1, 2
        S1 = 0.0
        DO K = 1, 4
          S1 = S1 + TETA(K) * PSI(K,N)
        END DO
        S2 = 0.0
        DO L = 1, 4
          S3 = 0.0
          DO K = 1, 4
            S3 = S3 + TETA(K) * PSI(K,L)
          END DO
          S2 = S2 + TETA(L) * PSI(N,L) / S3
        END DO
        S4 = 0.0
        DO I = 3, 4
          S5 = 0.0
          DO M = 1, 2
            S6 = 0.0
            S7 = 0.0
            DO K = 1, 4
              S6 = S6 + TETA(K) * PSI(K,I)
              S7 = S7 + TETA(K) * PSI(K,M)
            END DO
          END DO
        END DO
      END DO

```

```
END DO
S5 = S5 + TETA(I) * TETA(I) * TETA(M) * SOMADT(L,M) *
* (PSI(M,I)/S6+PSI(L,M)/S7)
END DO
S4 = S4 + S5
END DO
GRS(N) = Q(N) * (1.0-LOG(S1)-S2) - 2.0 * Q(N) / TGAM * S4
* COEFICIENTE DE ATIVIDADE DO COMP. N NO PONTO COLOC. NJ: *
GAM(N) = GDH(N) + GCB(N) + GRS(N)
GAM(N) = EXP(GAM(N))
END DO
RETURN
END
```

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abrams, D.S. e Prausnitz, J.M. (1975), "Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems", AICHE Journal, 21 (1) : 116 - 127.
- Anderson, T.F. e Prausnitz, J.M. (1978), "Application of the UNIQUAC Equation to Calculation of Multicomponent Phase Equilibria. 1. Vapor-Liquid Equilibria", Industrial Engineering Chemical Process Design and Development, 17 (4) : 552 - 561.
- Barba, D., Brandani, V. e Di Giacomo, G. (1984), "Salting-out Effect in the Separation of Water-Alcohol Systems", La Chimica e L'Industria, 66 (5) : 319 - 327.
- Benallou, A., Seborg, D.E. and Mellichamp, D.A. (1986), "Dynamic Compartmental Models for Separation Processes", AICHE Journal, 32(7) : 1067.
- Black, C. (1980), "Distillation Modeling of Ethanol Recovery and Dehydration Processes for Ethanol and Gasohol", Chemical Engineering Progress, 76 (9) : 78 - 85.
- Broyden, C.G.A.(1965), "A Class of Methods for Solving Non-Linear Simultaneous Equations", Mathematics of Computation, 19 : 577-93
- Carnahan, B. et alli (1969), Applied Numerical Methods, New York, John Wiley & Sons, Inc.
- Chen, C.C., Brit, H.I., Boston, J.F. e Evans, L.B. (1982), "Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems", AICHE Journal, 28 (4) : 588 - 596.
- Chen, C.C. e Evans, L.B. (1986), "A Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems", AICHE Journal, 32 (3) : 444 - 454.
- Cho, Y.S. and Joseph, B. (1983a), "Reduced-Order Steady-State and Dynamic Models for Separation Processes, Part I. Development of the Model Reduction Procedure, AICHE Journal, 29(2) : 261-9.
- Cho, Y.S. and Joseph, B. (1983b), "Reduced-Order Steady-State and Dynamic Models for Separation Processes, Part II. Applications to Nonlinear Multicomponent Systems, AICHE Journal, 29(2) : 270-6.
- Cho, Y.S. and Joseph, B. (1984), "Reduced-Order Models for Separation Columns - III. Applications to Columns with Multiple Feeds and Sidestreams, Computers & Chemical Engineering, 8(2) : 81-90.
- Christensen, C., Sander, B., Fredenslund, Aa. e Rasmussen, P. (1983), "Towards the Extension of UNIFAC to Mixtures with Electrolytes", Fluid Phase Equilibria, 13 : 297 - 309.
- Eduljee, H.E. (1975), "Equations Replace Gilliland Plot", Hydrocar. Proc., 54(9) : 120.
- España, M. and Landau, I.D. (1978), "Reduced Order Bilinear Models for Distillation Columns", Automatica, 14, 345.

- Finlayson, B.A. (1980), Nonlinear Analysis in Chemical Engineering, New York, McGraw-Hill, Inc.
- Fredenslund, Aa., Gmehling, J. e Rasmussen, P. (1977), Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC: A Group-Contribution Method, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
- Furter, W.F. e Cook, R.A. (1967), "Salt Effect in Distillation: A Literature Review", International Journal of Heat and Mass Transfer, 10 : 23 - 26.
- Furter, W.F. (1972), "Extractive Distillation by Salt Effect", Advances in Chemistry Series, 115 : 35 - 45.
- Furter, W.F. (1977), "Salt Effect in Distillation: A Literature Review II", The Canadian Journal of Chemical Engineering, 55 (3) : 229 - 239.
- Galindez, H.R. e Fredenslund, Aa. (1987), "Distillation Using Salt Effects", Institution of Chemical Engineers Symposium Series, 104 (1) : A397 - A411.
- Gmehling, J. e Onken, U. (1979), Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Dechema Chemistry Data Series, Frankfurt.
- Hála, E. (1983), "Vapor-Liquid Equilibria of Strong Electrolytes in Systems Containing Mixed Solvents", Fluid Phase Equilibria, 13 : 311 - 319.
- Heidemann, R.A. e Fredenslund, Aa. (1989), "Vapour-Liquid Equilibria in Complex Mixtures", Chemical Engineering Research and Design, 67 (2) : 145 - 158.
- Jansson, L.J. e Furzer, I.A. (1989), "A Comparison of Thermodynamic Models for VLE Data in Electrolyte Systems", AIChE Journal, 35 (6) : 1044 - 1048.
- Jaques, D. e Furter, W.F. (1972), "Prediction of Vapor Composition in Isobaric Vapor-Liquid Systems Containing Salts at Saturation", Advances in Chemistry Series, 115 : 159 - 168.
- Jaques, D. e Furter, W.F. (1974), "Effect of a Dissolved Salt on Vapor-Liquid Equilibrium with Liquid Composition Held Constant", Industrial Engineering Chemical Fundamentals, 13 (3) : 238 - 241.
- Jiménez, A.P.C. (1995), "Modelagem e Simulação de Colunas de Destilação Extrativa Salina", Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas.
- Johnson, A.I. e Furter, W.F. (1960), "Salt Effect in Vapor-Liquid Equilibrium, Part II", The Canadian Journal of Chemical Engineering, 38 (3) : 78 - 87.
- Kikic, I., Fermeglia, M. e Rasmussen, P. (1991), "UNIFAC Prediction of Vapor-Liquid Equilibria in Mixed Solvent-Salt Systems", Chemical Engineering Science, 46 (11) : 2775 - 2780.
- King, J.C. (1980), Separation Processes, New York, McGraw-Hill, Inc.

- Kumagae, Y., Mishima, K., Hongo, M., Kusunoki, M. e Arai, Y. (1992), "Effect of Calcium Chloride on Vapor-Liquid Equilibria of Alcohol-Alcohol and Alcohol-Water Binary Systems", The Canadian Journal of Chemical Engineering, 70 (6) : 1180 - 1185.
- Kumagae, Y. e Arai, Y. (1993), "Extension of Hala's Model to Correlate Isobaric Vapor-Liquid Equilibria Containing Calcium Chloride", The Canadian Journal of Chemical Engineering, 71 (6), 986-987.
- Long, F.A. e McDevit, W.F. (1952), "Activity Coefficients of Nonelectrolyte Solutes in Aqueous Salt Solutions", Chemical Reviews, 51 (1) : 119 - 169.
- Macedo, E.A., Skovborg, P. e Rasmussen, P. (1990), "Calculation of Phase Equilibria for Solutions of Strong Electrolytes in Solvent-Water Mixtures", Chemical Engineering Science, 45 (4) : 875 - 882.
- Maurer, G. (1983), "Electrolyte Solutions", Fluid Phase Equilibria, 13 : 269 - 296.
- Meranda, D. e Furter, W.F. (1966), "Vapor-Liquid Equilibrium Data for System: Ethanol-Water Saturated with Potassium Acetate", The Canadian Journal of Chemical Engineering, 44 (5) : 298 - 300.
- Meranda, D. e Furter, W.F. (1971), "Vapor-Liquid Equilibrium in Alcohol-Water Systems Containing Dissolved Acetate Salts", AICHE Journal, 17 (1) : 38 - 42.
- Meranda, D. e Furter, W.F. (1972), "Vapor-Liquid Equilibrium in Alcohol-Water Systems Containing Dissolved Halide Salts and Mixtures", AICHE Journal, 18 (1) : 111 - 116.
- Mock, B., Evans, L.B. e Chen, C.C. (1986), "Thermodynamic Representation of Phase Equilibria of Mixed-Solvent Electrolyte Systems", AICHE Journal, 32 (10) : 1655 - 1664.
- Naphtali, L.M. e Sandholm, D.P. (1971), "Multicomponent Separation Calculations by Linearization", AICHE Journal, 17 (1) : 148 - 153.
- Pinto, J.C. and Biscaia Jr., E.C., "Order Redution Strategies for Models of Staged Separation Systems", Computers and Chemical Engineering.
- Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N. e Azevedo, E.G. (1986), Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, 2ª Edição, Prentice Hall, Inc., New Jersey.
- Ravagnani, S.P. (1988), "Modelos de Ordem Reduzida para Processos de Separação por Destilação Multicomponente em Colunas de Pratos. Aplicação a Sistemas Complexos", Tese de Doutorado, USP, São Paulo.
- Renon, H. e Prausnitz, J.M. (1968), "Local Compositions in Thermodynamics Excess Functions for Liquid Mixtures", AICHE Journal, 14 (1) : 135 - 144.

- Rousseau, R.W., Ashcraft, D.L. e Schoenborn, E.M. (1972), "Salt Effect in Vapor-Liquid Equilibria: Correlation of Alcohol-, Water-, Salt Systems", AICHE Journal, 18 (4) : 825 - 829.
- Rousseau, R.W. e Boone, J.E. (1978), "Vapor-Liquid Equilibrium for Salt Containing Systems: Correlation of Binary Solvent Data and Prediction of Behaviour in Multicomponent Solvents", AICHE Journal, 24 (4) : 718 - 725.
- Sander, B., Fredenslund, Aa. e Rasmussen, P. (1986), "Calculation of Vapor-Liquid Equilibria in Mixed Solvent/Salt Systems Using an Extended UNIQUAC Equation", Chemical Engineering Science, 41 (5) : 1171 - 1183.
- Schmitt, D. e Vogelpohl, A. (1982), "Prediction of the Salt Effect on the Vapor-Liquid Equilibrium of Binary Mixtures", Fluid Phase Equilibria, 9 (2) : 167 - 176.
- Srivastava, R.K. and Joseph, B. (1985), "Reduced-Order Models for Separation Columns - IV. Selection of Collocation Points", Computers and Chemical Engineering, 9(6) : 601-13.
- Tan, T.C. (1987a), "Model for Predicting the Effect of Dissolved Salt on the Vapour Liquid Equilibrium of Solvent Mixtures", Chemical Engineering Research and Design, 65 (4) : 355 - 366.
- Tan, T.C. (1987b), "A New Screening Technique and Classification of Salts for the Salt Distillation of Close Boiling and Azeotropic Solvent Mixtures", Chemical Engineering Research and Design, 65 (5) : 421 - 425.
- Tan, T.C., Teo, W.K. e Ti, H.C. (1988), "Vapour Liquid Equilibria of Ethanol-Water System Saturated with Glucose at Subatmospheric Pressures", Chemical Engineering Research and Design, 66 (1) : 75 - 83.
- Tan, T.C. (1990), "A Modified NRTL Model for Predicting the Effect of Dissolved Solute on the Vapour-Liquid Equilibrium of Solvent Mixtures", Chemical Engineering Research and Design, 68 (A1) : 93 - 103.
- Tan, T.C. e Ng, B.H. (1993), "Effect of Mixed Dissolved Solutes on the Vapour Liquid Equilibrium of the Ethanol-Water System", Chemical Engineering Research and Design, 71 (1) : 53 - 61.
- Villadsen, J. (1970), Selected Approximation Methods for Chemical Engineering Problems, Lyngby, Danmarks Tekniske Hojskole.
- Villadsen, J. and Michelsen, M.L. (1978), Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation, New Jersey, Prentice-Hall, Inc.
- Wilson, G.M. (1964), "Vapor-Liquid Equilibrium XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing", Journal of the American Chemistry Society, 86 (2) : 127 - 130.

-
- Wong, K.T. and Luus, R. (1980), "Model Reduction of High-Order Multistage Systems by Method of Orthogonal Collocation", The Canadian J. of Chem. Engineering, 58 : 382-8