

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO SISTEMAS DE PROCESSOS
QUÍMICOS E INFORMÁTICA

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO
EXTRATIVA SALINA

Autor: Andrés Patricio Céspedes Jiménez

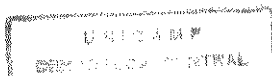
Orientação: Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani

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.

Março de 1995

Campinas - SP

9509845



M:00070592-4

BC
UNICAMP
C337 m
24841
433/95
0 0 x
R\$11,00
09/06/95
CPD

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

C337m Céspedes Jiménez, Andrés Patrício
Modelagem e simulação de colunas de destilação
extrativa salina / Andrés Patrício Céspedes Jiménez.--
Campinas, SP: [s.n.], 1995.

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

1. Destilação. 2. Alcool. 3. Simulação (Computadores)
I. Ravagnani, Sergio Persio. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Mestrado defendida pelo Eng. Andrés Patricio Céspedes Jiménez, e aprovada pela Banca Examinadora em 20 de março de 1995. at: FEE

S P J

Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani - Orientador

Tese aprovada em 20 de março de 1995 pela Banca Examinadora
nstituída pelos Professores Doutores :



Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani - Orientador



Prof^a Dr^a Priscila Aya Shimizu Gunther



Prof. Dr. Roger Josef Zemp

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO
EXTRATIVA SALINA

Aos meus pais e irmãos,
pelo apoio e carinho.

AGRADEÇO

Ao Professor Doutor Sergio Persio Ravagnani pela inestimável 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.

A Pablo Arturo Céspedes pela elaboração dos fluxogramas de processo.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

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

Aos meus amigos.

RESUMO

Este trabalho tem por finalidade efetuar a modelagem de uma coluna de destilação extrativa salina em estado estacionário e levantar, através de simulação, as principais características desse processo. Para tal, analisa-se o caso da obtenção de etanol anidro com o emprego de três diferentes sais, quais sejam, o cloreto de cálcio, o cloreto de lítio e o acetato de potássio.

A adição de determinados sais ao binário etanol-água altera substancialmente a composição da fase vapor em equilíbrio. O ponto de azeotropia deste sistema é deslocado para um valor maior de composição de etanol ou, dependendo do sal, é totalmente eliminado. Deste modo, o uso de sais como agentes de separação representa uma alternativa frente aos processos convencionais de obtenção de etanol anidro. Entre algumas das vantagens deste processo está a possibilidade de redução do consumo específico de energia e das dimensões da coluna de fracionamento.

Para a modelagem da coluna formam-se três tipos de funções discrepância a partir da aplicação dos balanços de massa e energia e das relações de equilíbrio para todos os componentes voláteis em todos os estágios. Os sais não são incluídos na formação destas funções, e seus valores de vazão são determinados mediante balanço material.

A não-idealidade da fase líquida é considerada através de um modelo de composição local do tipo UNIQUAC/Debye-Hückel para a determinação do coeficiente de atividade dos componentes voláteis.

Os resultados obtidos por simulação apontam algumas peculiaridades dos sistemas salinos, principalmente no que diz respeito à temperatura e ao local de alimentação dos solventes. Verifica-se que o aumento da temperatura de alimentação requer um aumento no valor da razão externa de refluxo de modo que a pureza do produto de topo se mantenha constante. Quanto ao prato de alimentação, é elevado o número de estágios na seção de esgotamento com relação à seção de enriquecimento. Estas características são atenuadas pelo aumento do teor de etanol na corrente de alimentação.

A alimentação simultânea de sal na corrente de refluxo e na corrente de alimentação de solventes proporciona uma redução considerável do consumo específico de energia.

Uma comparação com os resultados de simulação para diferentes processos de obtenção de álcool anidro com agentes líquidos de separação, revela o baixo consumo de agente de separação que o processo de destilação salina apresenta. Para o sistema contendo cloreto de cálcio fica claro também o menor consumo específico de energia com relação ao processo de desidratação do etanol com pentano. Isto é possibilitado pelo intenso efeito do sal que permite a operação em menores níveis de refluxo.

O programa para simulação da destilação salina mostrou-se robusto e poderá ser aplicado em outros sistemas desde que estejam disponíveis os parâmetros do modelo termodinâmico.

SUMÁRIO

	Página
TERMINOLOGIA	i
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 - INTRODUÇÃO	8
2.2 - EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS SALINOS	9
2.3 - PREDIÇÃO E CORRELAÇÃO DO EFEITO SALINO SOBRE O EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE MISTURAS DE SOLVENTES	12
2.3.1 - Correlações Empíricas	13
2.3.2 - Correlações Baseadas no Conceito de Composição Local	15
2.3.2.1 - Equação de Wilson	15
2.3.2.2 - Equação UNIQUAC	22
2.3.2.3 - Equação NRTL	29
2.3.3 - Modelo Baseado no Conceito de Contribuição de Grupos	32
2.4 - DESTILAÇÃO EXTRATIVA SALINA	33
2.4.1 - Processos Convencionais de Obtenção de Etanol Anidro por Destilação	33
2.4.2 - Processos de Obtenção de Etanol Anidro por Destilação Extrativa Salina	38
2.4.3 - Outras Aplicações do Efeito Salino	42
2.5 - CONCLUSÃO	43
CAPÍTULO 3 - MODELAGEM DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA SALINA	45
3.1 - INTRODUÇÃO	46
3.2 - CÁLCULO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS SALINOS	47

3.2.1	-	Concentrações da Fase Líquida de Sistemas Salinos	48
3.2.2	-	Cálculo do Coeficiente de Atividade dos Solventes	50
3.2.3	-	Cálculo da Fugacidade de Referência da Fase Líquida	56
3.2.4	-	Cálculo dos Coeficientes de Fugacidade da Fase Vapor	57
3.2.5	-	Cálculo da Razão de Equilíbrio de Fases	59
3.3	-	CÁLCULO DAS ENTALPIAS MOLARES PARA O BALANÇO DE ENERGIA	59
3.4	-	MODELO DE UMA COLUNA DE FRACIONAMENTO SALINA OPERANDO EM ESTADO ESTACIONÁRIO	62
3.4.1	-	Formação das Funções Discrepância	63
3.4.2	-	Resolução do Sistema de Equações	69
3.5	-	PROGRAMA PARA SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO SALINA	74
3.6	-	CONCLUSÃO	77
CAPÍTULO 4 - SIMULAÇÃO DE UMA COLUNA PARA DESTILAÇÃO EXTRATIVA SALINA DO BINÁRIO ETANOL-ÁGUA. ANÁLISE DOS RESULTADOS			78
4.1	-	INTRODUÇÃO	79
4.2	-	CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	80
4.2.1	-	Escolha do Sal	80
4.2.2	-	Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas Salinos	81
4.2.3	-	Configuração da Coluna de Fracionamento	85
4.3	-	RESULTADOS	89
4.3.1	-	Número de Estágios	89
4.3.2	-	Prato de Alimentação dos Solventes	90
4.3.3	-	Influência da Temperatura de Alimentação	93

4.3.4 - Influência da Fração Molar de Etanol na Corrente de Alimentação dos Solventes	94
4.3.5 - Influência da Quantidade de Sal Dissolvido no Refluxo	96
4.3.6 - Influência da Razão de Refluxo	99
4.3.7 - Local de Alimentação do Sal	101
4.3.8 - Análise dos Perfis de Temperatura e de Fração Molar	106
4.3.9 - Comparação com o Processo de Destilação Azeotrópica Empregando Pentano como Agente de Separação	121
4.4 - CONCLUSÃO	125
CAPÍTULO 5 - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	128
5.1 - DISCUSSÃO	129
5.2 - SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS NA ÁREA DE MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA DESTILAÇÃO SALINA	132
APÊNDICE A - CÁLCULO DO SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL	134
APÊNDICE B - EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS SALINOS	140
APÊNDICE C - PROGRAMA PARA SIMULAÇÃO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA SALINA OPERANDO EM ESTADO ESTACIONÁRIO	144
APÊNDICE D - DERIVADAS PARCIAIS DAS FUNÇÕES DISCREPÂNCIA	165
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	174

TERMINOLOGIA

a_{kl}	Parâmetro de interação [equação (3.19)].
a'_{kl}	Parâmetro de interação de referência [equações (3.20) e (3.21)].
A_{kl}	Constante da equação de Wilson.
$\underline{A}_e$, $\underline{B}_e$ e $\underline{C}_e$	Submatrizes contendo as derivadas parciais das funções discrepância do prato "e" com relação aos pratos "e-1", "e" e "e+1" respectivamente.
$ANTA_n$, $ANTB_n$, $ANTC_n$	Constantes da equação de Antoine para o componente "n".
BF	Vazão total da corrente de fundo da coluna.
B	Segundo coeficiente virial de uma mistura de gases.
B_{nm}	Segundo coeficiente virial cruzado.
CE	Consumo específico de energia [equação (4.3)].
CS	Consumo específico do agente de separação [equação (4.4)].
Cp_m^L , Cp_m^V	Calor específico molar de "m" na fase líquida e vapor respectivamente.
D	Vazão da corrente de destilado.
f_n^L , f_n^V	Fugacidade do componente "n" na fase líquida e vapor respectivamente.
f_n^0	Fugacidade de referência do componente "n" na fase líquida.
$fs_{e,s}$	Vazão individual de alimentação de sal.
Fs_e	Vazão total de sal alimentado.
$f_{e,m}$	Vazão individual de alimentação do componente volátil.
F_e	Vazão total de alimentação do componente volátil.
$F_a(e,m)$	Função discrepância "a" para o estágio "e" e componente "m".
G_{kl}	Constante da equação NRTL.
$\underline{G}(u)$	Vetor das funções discrepância arranjadas por

	estágio.
h_e^V, h_e^L	Entalpia molar da fase vapor e líquida respectivamente.
h_e^{LI}, h_e^{LE}	Entalpia molar ideal e em excesso da fase líquida respectivamente.
h_m^L, h_m^V	Entalpia molar do componente "m" na fase líquida e vapor respectivamente.
H_m^0	Entalpia molar de vaporização do componente "m".
H_e^L	Entalpia total da fase líquida no estágio "e".
H_e^V	Entalpia total da fase vapor no estágio "e".
I	Força iônica do meio líquido.
K_m	Razão de equilíbrio de fases.
KF_{ETOH}	Grau de distribuição de etanol [equação (4.1)]
$\underline{L}, \underline{U}$	Matriz triangular inferior e superior respectivamente.
$l_{e,m}$	Vazão individual do componente volátil na fase líquida.
L_e	Vazão total de líquido.
m_i	Molalidade do íon.
M	Massa molecular.
N_{est}	Número de estágios da coluna.
N_{ion}	Número de íons.
N_{sal}	Número de sais.
N_{sol}	Número de componentes voláteis.
P	Pressão total do sistema.
PD	Pureza do destilado [equação (4.2)].
P_{cn}	Pressão crítica do componente.
P_m^S	Pressão de saturação do componente.
q_k	Parâmetro de área superficial [equação (3.18)].
Q_1, Q_{Nest}	Carga térmica no refeedor e condensador respectivamente.
r_k	Parâmetro de volume [equação (3.23)].
R_n'	Raio médio de giro.
R	Constante universal dos gases
RR	Razão de refluxo externa.
S_e^L	Vazão da corrente de retirada lateral de líquido.
S_e^V	Vazão da corrente de retirada lateral de vapor.

S_e^s	Vazão da corrente de retirada lateral de sal.
$S_s(K)$	Solubilidade de sal em "K".
t^F	Temperatura da corrente de alimentação.
t_e	Temperatura do estágio "e".
T	Temperatura absoluta.
T_{cn}	Temperatura crítica do componente.
v'	Volume molar da mistura de gases.
$v_{e,m}$	Vazão individual do componente na fase vapor.
v_n^L	Volume molar líquido do componente "n".
$VS_{e,s}$	Vazão individual de sal.
V_e	Vazão total de vapor.
VS_e	Vazão total de sal.
x_k	Fração molar em base de total dissociação do sal [equações (3.5) e (3.6)].
x_k^*	Fração molar em base de sal não-dissociado [equação (3.11)].
x_m'	Fração molar em base livre de sal [equação (3.7)].
$xf_s^{TM}(K)$	Fração molar máxima de sal em "K".
$\underline{u}$	Vetor das variáveis independentes agrupadas por estágio.
y_m	Fração molar do componente na fase vapor.
z_i	Número de carga do íon.
Z	Fator de compressibilidade da mistura de gases.

Letras Gregas

α	Volatilidade relativa.
α_s	Volatilidade relativa de um sistema salino.
$\delta_{ij,m}$	Parâmetro de interação [equação (3.20)].
ϕ_k	Fração de volume [equação (3.23)].
γ_n	Coeficiente de atividade [equação 3.14)].
η_e	Eficiência de prato de Murphree [equação (3.55)].
η_{ij}	Parâmetro de associação/solvatação [apêndice A].
φ_n	Coeficiente de fugacidade.

φ_n^s	Coefficiente de fugacidade no estado de saturação.
μ_n	Momento dipolar.
$v_s^\pm$	Soma dos coeficientes estequiométricos do sal.
θ_k	Fração de área superficial [equação (3.18)].
τ	Resíduo [equação (3.68)].
ζ_e	Fração de vapor na corrente de alimentação [equação (3.54)].

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 - INTRODUÇÃO

É indubitável que as operações unitárias envolvendo eletrólitos constituem um importante setor da indústria química. Em diversas situações faz-se necessário incluir o efeito de sais sobre os diversos parâmetros de projeto de um dado equipamento.

Particularmente as operações de separação encaixam-se nesta situação quando uma dada corrente salina proveniente, por exemplo, de uma etapa de neutralização, deve ser purificada por destilação (Sander e outros, 1986). Outro caso, que será abordado neste estudo, ocorre quando um sal é empregado como agente de separação de misturas azeotrópicas ou de misturas que apresentam componentes com valores de volatilidade relativa muito próximos.

Como é sabido, as misturas azeotrópicas não podem ser separadas por destilação convencional. Normalmente empregam-se agentes de separação que, devido às suas propriedades físico-químicas, alteram a composição de equilíbrio da mistura possibilitando uma maior separação dos componentes. Um agente de separação pode ser empregado em processos de destilação azeotrópica ou extrativa, dependendo da volatilidade do mesmo com relação aos componentes da mistura.

Entre as décadas de 60 e 70 ganhou especial relevância a proposta de utilização de um ou mais sais como agentes de separação de misturas azeotrópicas em um processo de destilação extrativa (Furter, 1977). Os diversos dados experimentais coletados demonstraram a alta seletividade de alguns sais em certos sistemas, principalmente os constituídos por um álcool e água. Assim, por exemplo, a adição de acetato de potássio ao binário etanol-água altera significativamente a composição de equilíbrio da mistura com relação à solução isenta de sal, conforme indicado na figura 1.1 (Zemp, 1989) para os dados à pressão atmosférica. Dependendo do sal e de sua quantidade adicionada ao sistema, o ponto de azeotropia pode ser totalmente eliminado.

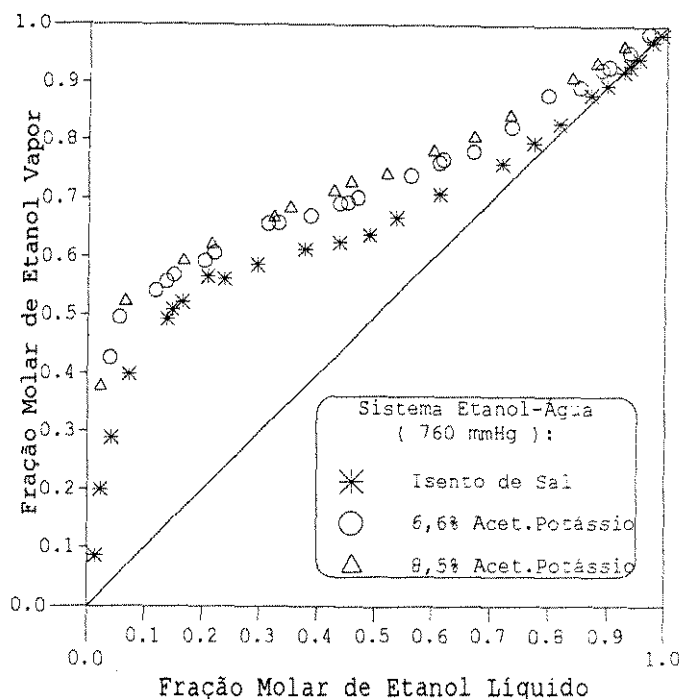


Figura 1.1 - Diagrama de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Etanol-Água Contendo Acetato de Potássio.

As vantagens deste processo, assinaladas por alguns autores, residiriam principalmente no baixo consumo energético que o mesmo pode proporcionar. Já que o sal não é volatilizado ao longo da coluna, o seu uso seria energeticamente mais eficiente do que no caso da utilização de um agente líquido de separação. Grande parte dos sais propostos apresentam um intenso efeito sobre a composição de equilíbrio da mistura azeotrópica, o que favoreceria a operação em uma coluna de menores dimensões com pequenas quantidades de sal. No entanto, a destilação salina apresentaria inconvenientes no sentido das dificuldades de manuseio, transporte, mistura e dissolução que os sais apresentam (Furter, 1972). Acrescente-se a isso o fato de os meios eletrolíticos serem extremamente corrosivos sob determinadas condições operacionais.

Diversos podem ser os fluxogramas propostos para a destilação salina (Galindez e Fredenslund, 1987). Na figura 1.2 está representado um processo no qual o sal isento do produto de fundo é dissolvido na corrente de refluxo. Tal configuração é adotada, por exemplo, na etapa de desidratação do etanol. No topo da coluna de fracionamento (C) 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) e secagem do sal (S). Para o caso do

etanol diluído ser obtido a partir do processo fermentativo do melaço ou do caldo de cana, parte da corrente de fundo, dependendo do sal, pode ser empregada diretamente como complemento de adubo para a cultura canavieira.

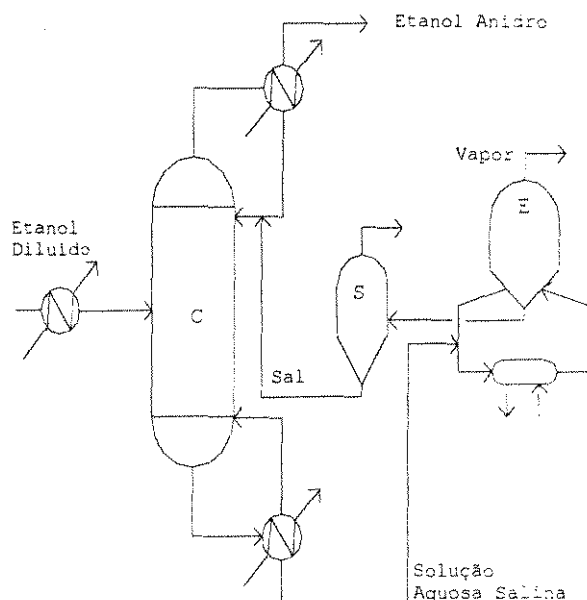


Figura 1.2 - Esquema do Processo de Destilação Extrativa Salina do Binário Etanol-Água.

Outra configuração possível é ilustrada na figura 1.3. Nesta situação, aplicada no processo de concentração do ácido nítrico, o sal é circulado pelo sistema sob a forma de uma solução aquosa, o que simplifica sobremaneira o manuseio do mesmo. O produto de topo, no entanto, não atinge elevados níveis de pureza já que o sal é introduzido junto com o produto de fundo.

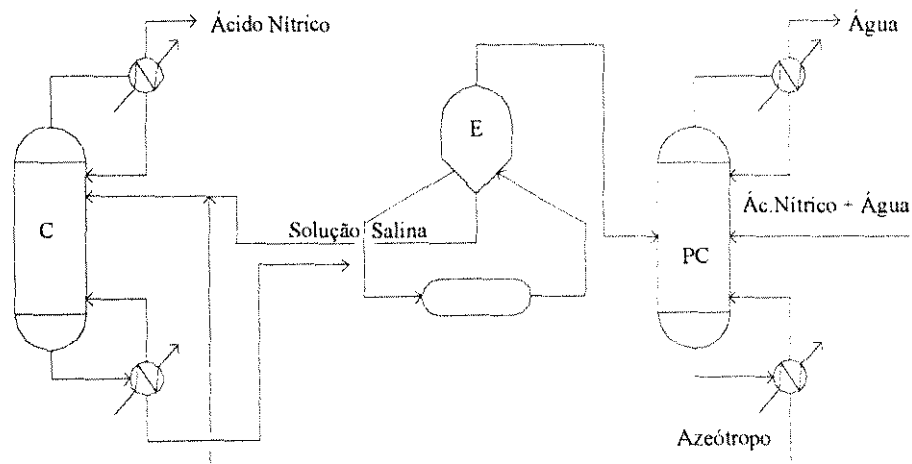


Figura 1.3 - Esquema do Processo de Destilação Extrativa Salina do Binário Ácido Nítrico-Água

Conforme será visto adiante, é relativamente escassa a literatura técnica sobre a destilação extrativa salina. Dos processos citados pouca informação é fornecida quanto ao comportamento de tais sistemas. Com a disponibilidade de modelos termodinâmicos para sistemas salinos, alguns autores têm efetuado a simulação matemática da destilação salina com resultados satisfatórios. Entretanto, tais esforços têm se revelado escassos se for levada em conta a grande necessidade de estudos de processos alternativos de separação.

É neste sentido que no presente trabalho será efetuada a modelagem e a simulação matemática do processo de destilação extrativa salina. O modelo matemático da coluna de fracionamento operando em estado estacionário será uma adaptação daquele proposto para sistemas isentos de sal por Naphtali e Sandholm (1971). A não-idealidade da fase líquida será considerada através de um modelo termodinâmico do tipo UNIQUAC/Debye-Hückel, proposto por Sander e outros (1986), para o cálculo do coeficiente de atividade dos solventes.

Em princípio, qualquer sistema com qualquer número de componentes poderá ser simulado, desde que para o mesmo estejam disponíveis todos os parâmetros pertinentes ao modelo termodinâmico empregado. No entanto, este trabalho restringe-se ao processo de separação do binário etanol-água para obtenção de álcool anidro.

O etanol anidro (mínimo em 99,7% em peso) é principalmente utilizado na mistura com a gasolina a fim de aumentar o grau de octanagem desta, permitindo uma redução ou até eliminação de consumo do aditivo chumbo tetraetila. A importância do álcool anidro para o Brasil está refletida na evolução de sua demanda. No ano de 1976 esta era de 171.500 m³ ao passo que em 1986 já alcançava o valor de 8.226.100 m³ (Neiva, 1987).

Desta forma, o valor estratégico que o etanol anidro ocupa na atual situação energética brasileira aliado à urgente necessidade de serem encontrados substitutos para o benzeno, atualmente o mais empregado agente de separação, são motivos mais do que suficientes para que um estudo do processo de destilação extrativa salina deste sistema seja levado a cabo.

No capítulo 2 é efetuada uma atualização da literatura disponível sobre o assunto. Foi atribuída especial importância à revisão de modelos termodinâmicos para sistemas salinos e aos diferentes processos de destilação salina. Em particular para o sistema etanol-água é feita uma comparação entre os consumos de energia que diferentes alternativas de separação apresentam e o consumo de energia proposto para o processo de desidratação por destilação salina.

No capítulo 3 está apresentado o modelo matemático adotado para a coluna de fracionamento e o modelo termodinâmico para correção da não-idealidade da fase líquida. Um esquema simplificado do programa desenvolvido é representado, destacando os principais aspectos que devem ser levados em conta no cálculo iterativo de colunas de destilação salina.

No capítulo 4 são apresentados os resultados de simulação para diversas condições de operação da coluna de fracionamento, destacando-se as principais variáveis que influem nos sistemas salinos.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - INTRODUÇÃO

É relativamente extensa a quantidade de estudos na área do efeito salino, principalmente nas décadas de 60 e 70. Nesse período, foi feita uma série de esforços no sentido de obterem-se correlações, ainda que de estrita aplicação prática, para a representação do equilíbrio líquido-vapor de sistemas salinos. Igualmente, de forma sistemática, foram publicados dados de equilíbrio líquido-vapor, principalmente de sistemas álcool-água contendo diferentes sais dissolvidos.

No entanto, embora seja um fenômeno conhecido há bastante tempo, o efeito salino foi escassamente aplicado em escala industrial. Grande parte das patentes de processo e publicações sobre a teoria da destilação salina encontra-se na antiga União Soviética. Do lado ocidental, Furter (1977) efetuou o maior número de estudos sobre o assunto, tanto na área do levantamento e correlação de dados de equilíbrio líquido-vapor, quanto na área do processo de destilação salina.

A busca de processos ambientalmente limpos e energeticamente econômicos tem renovado o interesse pelos processos de destilação extrativa com sais e pelas operações unitárias em geral que envolvem eletrólitos. O surgimento de novos modelos termodinâmicos para análise e predição do comportamento de tais sistemas tem contribuído muito para isso. Porém, a total compreensão dos diversos tipos de interações entre as diferentes espécies de uma fase líquida salina ainda não foi atingida. Trata-se na verdade de um problema teórico, cujas conclusões são de difícil aplicação em problemas de ordem prática. Ainda assim, a adaptação de modelos termodinâmicos para o coeficiente de atividade com boa aceitação em sistemas não-salinos, tais como aqueles baseados no conceito de composição local ou no de contribuição de grupos, às teorias clássicas sobre eletrólitos tem se mostrado bem sucedida para aplicações de engenharia. Isto permitiu a alguns autores a utilização desses modelos termodinâmicos em simuladores e o estudo prévio de diferentes fluxogramas de destilação salina.

O termo "efeito salino" é bastante abrangente. Desta forma, a literatura técnica sobre o mesmo será aqui subdividida em três itens:

1. Dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas salinos.
2. Correlação e predição do efeito salino sobre o equilíbrio líquido-vapor de misturas de solventes.
3. Processos de destilação extrativa empregando um sal como agente de separação.

Tendo em mente o objetivo deste trabalho, foi dispensada maior atenção à revisão bibliográfica dos itens 2 e 3.

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. Estas incluem interações do tipo íon-solvente, solvente-solvente, íon-íon e, dependendo do grau de dissociação do sal, sal-solvente. Cada uma dessas interações é função da concentração e das propriedades de cada componente.

Geralmente, as moléculas do componente líquido mais polar são mais fortemente atraídas pelo eletrólito para formar associações, do que são as moléculas do outro componente menos polar. Alguns modelos qualitativos (Furter, 1967) explicam o comportamento das soluções ternárias salinas, de dois solventes e um sal, como sendo o resultado da congregação 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, a sua atividade na fase líquida aumenta com relação à do outro componente, aumentando portanto a sua fração molar na fase vapor em equilíbrio. Diz-se então que este solvente sofreu "salting-out" e o outro componente sofreu "salting-in".

2.2 - EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS SALINOS

Duas extensas revisões bibliográficas publicadas por Furter e Cook (1967) e Furter (1977) fornecem diversas fontes de dados de equilíbrio líquido-vapor de diferentes sistemas salinos. Entre

estes destaca-se o sistema álcool-água contendo uma série de sais dissolvidos, para o qual há razoável número de dados publicados. Podem ser encontradas também fontes de dados de equilíbrio líquido-vapor para os sistemas ácidos inorgânicos-água-sal e ácidos orgânicos-água-sal. Grande parte desses dados de equilíbrio é dada para sistemas saturados com o sal em toda a faixa de composição relativa dos solventes. Para o cálculo de uma coluna de destilação salina, no entanto, têm maior relevância os dados de sistemas com composição constante de sal. As duas revisões juntas cobrem a literatura na área do efeito salino publicada até 1976.

A dissolução de sais em misturas de solventes tem um forte efeito sobre a temperatura de equilíbrio do sistema. Este efeito é proporcional à quantidade dissolvida destes sais. Jaques e Galan (1980) analisaram o comportamento de ternários álcool-água-sal que apresentam um ponto de mínimo na temperatura de equilíbrio. Este, no entanto, não correspondia a um ponto de azeotropia conforme verificado experimentalmente. Os autores sugeriram que este mínimo de temperatura é ocasionado pelo ponto de mínimo da solubilidade do sal naquele ponto de composição dos solventes. Estes efeitos de temperatura parecem igualmente dificultar o levantamento de dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol-água saturado com acetato de potássio, conforme o relato de Meranda e Furter (1966).

Zemp (1989) fez um levantamento dos diferentes equipamentos normalmente utilizados na determinação do equilíbrio líquido-vapor de sistemas salinos. Concluiu que estes são inadequados para a determinação correta das condições de equilíbrio destes sistemas. Assim, o autor desenvolveu um ebuliômetro com recirculação de ambas as fases, o qual permite a determinação exata de todas as grandezas termodinâmicas envolvidas (temperatura, pressão e composições da fase vapor e da fase líquida). Com este equipamento, coletou dados de equilíbrio líquido-vapor do ternário etanol-água-acetato de potássio, à pressão atmosférica, para diversas concentrações de sal constantes ao longo de toda a faixa de concentração dos solventes. A comparação destes dados com outros publicados por diferentes autores revela alguns desvios sistemáticos, tanto entre os valores de composição de etanol na

fase vapor quanto entre os valores de temperatura de equilíbrio. De fato, verifica-se que este tipo de discrepância entre dados de equilíbrio ocorre para grande parte da literatura publicada sobre o efeito salino, conforme demonstrado por Zemp (1989).

Kumagae e outros (1992) publicaram dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor de sistemas álcool-álcool e álcool-água contendo cloreto de cálcio em concentrações que vão de 0% a 15% em peso, constantes ao longo de toda a faixa de composição dos solventes, à temperatura de 298,15 K. Os autores empregaram um procedimento experimental diferente do que utiliza o ebuliômetro. Este procedimento consiste na passagem de um gás de arraste pelo sistema ternário salino e na posterior análise do gás, que contém o vapor da mistura de solventes, por cromatografia gasosa. Os dados experimentais apresentam erro de 2%, de acordo com os autores.

Tan e outros (1988) experimentaram o efeito da glucose, um soluto não-eletrolítico, sobre o equilíbrio líquido-vapor do binário etanol-água a baixa pressão. O levantamento faz parte de um estudo para obtenção de etanol por destilação direta do produto de fermentação à pressão sub-atmosférica. Foram levantados dados a 50, 100 e 250 mmHg para o sistema saturado com glucose em toda a faixa de composição relativa dos solventes. Verificou-se que o efeito salino aumenta no sentido do aumento da pressão total do sistema. O levantamento experimental dos autores não foi além da composição de etanol na fase líquida correspondente a 93,3% molar (base livre de sal) para 250 mmHg.

Tan e Ng (1993) verificaram o efeito do uso combinado de dois sais sobre a volatilidade relativa do sistema etanol-água à pressão atmosférica. As misturas de sais usadas foram LiCl-HgCl_2 e $\text{CuCl}_2\text{-HgCl}_2$, ambas em concentração constante abaixo do ponto de saturação. As duas misturas ocasionaram o efeito de "salting-out" do etanol, entretanto as medidas experimentais não foram além do valor de composição de etanol na fase líquida de 92,8% molar (base livre de sal).

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

Diversos métodos para correlação do efeito salino sobre o equilíbrio líquido-vapor de misturas de solventes foram revisados por Furter (1977), Schmitt e Vogelpohl (1982), Barba e outros (1984), Sander e outros (1986), Mock e outros (1986) e Jansson e Furzer (1989). 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 está baseada nas equações termodinâmicas utilizadas em sistemas não-eletrolíticos. A estas equações é adicionado um ou mais termos empíricos ou teóricos que levam em conta a presença do eletrólito.

Outros autores têm procurado ater-se às correlações empíricas, visando com isto diminuir o número de parâmetros ajustáveis e, portanto, facilitar a etapa de correlação de dados experimentais.

De qualquer forma, todos os modelos têm aspectos negativos, seja na acuidade de predição de dados de equilíbrio líquido-vapor, seja na sua aplicabilidade em cálculos de colunas de destilação.

A seguir, são relatadas algumas correlações para o efeito salino, divididas em correlações empíricas, modelos baseados no conceito de composição local e modelos baseados no conceito de contribuição de grupos. Cabe salientar que outros modelos de natureza teórica têm sido propostos para a descrição do efeito salino. Entretanto, o elevado número de parâmetros que exigem os torna de difícil aplicação prática. Assim, optou-se por citar modelos termodinâmicos que, em sistemas não-eletrolíticos, apresentam boa aceitação.

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

- a) livre de sal (x'_k),
- b) sal não dissociado (x^*_k),
- c) sal totalmente dissociado (x_k).

As expressões para as diversas concentrações da fase líquida de sistemas salinos são apresentadas no capítulo 3.

2.3.1 - Correlações Empíricas

Johnson e Furter (1960), partindo de considerações termodinâmicas, definiram o efeito salino como sendo a diferença entre os potenciais químicos dos solventes com e sem sal. A partir desta definição, os autores 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. Admitindo uma série de simplificações, esta relação se apresenta como:

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

Desta forma, a razão entre a volatilidade relativa do sistema com sal (α_s) e a volatilidade relativa do sistema sem sal (α), o chamado efeito salino, é diretamente proporcional à quantidade de sal presente no meio líquido.

A constante k_s é constituída de dois parâmetros individuais, um para interações álcool-sal (k_{s2}) e outro para interações água-sal (k_{s1}), ou seja:

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

O valor da constante k_s depende, portanto, da razão molar entre o álcool e a água.

Contudo, partindo do levantamento de dados experimentais para uma série de 24 sistemas água-álcool-sal, os autores obtiveram, para a maioria dos sistemas testados, valores de k_s praticamente constantes em toda a faixa de composição relativa dos solventes. Outros pesquisadores fizeram observações semelhantes (Furter e Cook, 1967). Isto foi atribuído a um possível "efeito de balanceamento", 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 .

Por outro lado, Meranda e Furter (1966), levantando dados experimentais para o ternário etanol-água-acetato de potássio, observaram uma variação considerável do parâmetro k_s com a razão álcool-água. Meranda e Furter (1971,1972) fizeram observações semelhantes para 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 a razão álcool-água fixa. Houve boa concordância entre as predições e os dados experimentais levantados.

Outras aplicações da relação (2.1) são citadas no levantamento bibliográfico de Furter e Cook (1967).

Schmitt e Vogelpohl (1982) propuseram um método de cálculo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas ternários constituídos de um sal e dois solventes. Este método exige três tipos de dados, quais sejam, a solubilidade do sal em cada solvente em função da temperatura, os coeficientes de atividade dos solventes nos sistemas solvente-sal e os coeficientes de atividade dos solventes no sistema binário livre de sal. Já que dispensa dados experimentais do sistema ternário salino, este método tem características preditivas.

Os autores partiram da hipótese de que um sal adicionado a uma mistura de dois solventes, forma complexos de associação com cada um dos solventes. O grau de associação é proporcional à solubilidade máxima do sal no respectivo solvente. Desta forma, define-se um coeficiente de distribuição K_{zs} como sendo a razão entre as solubilidades máximas do sal (s) no solvente (1) e no solvente (2) respectivamente:

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

A partir deste coeficiente de distribuição e das frações molares dos solventes e do sal no sistema ternário, os autores redefiniram a fração molar de cada solvente ($x_n^*(s)$ ($n=1,2$)) e a

fração molar do sal ($x_s^{\#}(n)$ ($n=1,2$)) no sistema "pseudo-binário". Um sistema "pseudo-binário" foi definido como sendo a solução constituída pelo complexo de associação sal-solvente.

O coeficiente de atividade do solvente em seu respectivo sistema "pseudo-binário" foi correlacionado através de uma função do tipo:

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

Os termos A e B são 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 este solvente.

$\gamma_n(s)$ e a fração molar $x_n^{\#}(s)$ corrigem a pressão parcial p_n dos solventes, calculada como para um sistema binário sem sal:

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

A pressão parcial p'_n dos solventes no sistema ternário pode ser usada no cálculo do equilíbrio líquido-vapor tanto de sistemas isobáricos como de sistemas isotérmicos.

Foram levantados dados de equilíbrio líquido-vapor para dois sistemas do tipo álcool-água-sal em diversas concentrações de soluto. A concordância entre os dados experimentais e os calculados é boa. Este método pode ser estendido a soluções salinas que apresentem mais de dois solventes, mas nenhuma experiência nesse sentido foi efetuada.

2.3.2 - Correlações Baseadas no Conceito de Composição Local

2.3.2.1 - Equação de Wilson

Jaques e Furter (1972) propuseram um método de cálculo da composição da fase vapor do sistema etanol(1)-água(2) saturado com

diferentes tipos de sais sob condições isobáricas. O método parte de duas relações: a 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.

Para a aplicação deste método basta ter disponíveis dados experimentais isobáricos de temperatura, pressão e composição da fase líquida.

Os dados experimentais são correlacionados a partir da minimização da função objetivo $\sum (P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}})^2$. P_{exp} é a pressão total medida. A pressão P_{calc} é calculada a partir de:

$$P_{\text{calc}} = x'_1 \cdot p_1^0 \cdot \gamma'_1 + (1 - x'_1) \cdot p_2^0 \cdot \gamma'_2 \quad (2.6)$$

A presença do sal é considerada no cálculo das pressões de vapor p_n^0 corrigidas:

$$p_n^0 = \epsilon_n \cdot P_n^s \quad (2.7)$$

As constantes de correção ϵ_n são fornecidas pelos autores. As pressões de saturação dos componentes puros, P_1^s e P_2^s , são funções da temperatura.

O estado padrão para o cálculo dos coeficientes de atividade dos solventes é escolhido como sendo o de cada líquido puro saturado com sal. Estes "pseudo-coeficientes" de atividade podem ser calculados, em função da fração molar do etanol em base livre de sal, a partir da equação de Wilson (Wilson, 1964) de duas constantes:

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

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.

Os dados experimentais coletados foram também ajustados à equação de Wilson, escrita na forma da energia livre em excesso ($G^E/R.T$ vs. x'_1). Uma tabela contendo os desvios dos valores de composição de etanol na fase vapor em relação a dados experimentais publicados, para os dois tipos de ajuste, é fornecida pelos autores. Os desvios são razoáveis. Verifica-se que os resultados obtidos a partir do ajuste da energia livre em excesso são sensivelmente melhores que os obtidos a partir do ajuste da pressão total. No entanto, os desvios de $G^E/R.T$ calculado e da pressão calculada em relação aos seus respectivos valores experimentais são bem mais significativos. Isto foi atribuído à inconsistência e a erros experimentais dos dados usados pelos autores e ao fato de os parâmetros A_{nm} terem sido considerados independentes da temperatura.

Uma objeção pode ser feita a este método de cálculo de composições da fase vapor. A equação de Gibbs-Duhem aplicada a sistemas isobáricos, não isotérmicos, contém um termo de correção proporcional à entalpia de mistura, que não é desprezível na maioria dos casos (Prausnitz e outros, 1986). Os cálculos de Jaques e Furter (1972) não incluem estes dados de entalpia de mistura.

Rousseau e colaboradores (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 e considerando a fração molar deste em base livre de sal.

Contudo, usaram a chamada "aproximação pseudo-binária", na qual a fase líquida do ternário álcool-água-sal é representada por duas espécies: o componente 1^o será aquele solvente que apresentar efeito de "salting-out" (normalmente o álcool), enquanto que o componente 2^o será a mistura do sal com o solvente que sofrer efeito de "salting-in" (normalmente a água). Desta forma, é feita apenas a correção da pressão de vapor do solvente que sofre "salting-in".

Foram empregadas três equações para correlacionar os "pseudo-coeficientes" de atividade em função da concentração dos

solventes: van Laar, Wilson (1964) e Renon e Prausnitz (1968). Os parâmetros destas equações 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 melhor correlacionou os dados experimentais.

Hála (1983) propôs uma expressão para a energia de Gibbs em excesso, considerada como a soma de um termo do tipo Wilson com um termo semi-empírico.

O procedimento proposto pelo autor permite predizer o comportamento de um sistema salino multicomponente, partindo-se exclusivamente de parâmetros obtidos a partir de sistemas binários.

Como exemplo, Hála efetuou 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 dados experimentais de pressão de vapor dos solventes, em função da concentração do eletrólito, são correlacionados a partir da minimização da função objetivo $\Sigma(P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}})^2$, onde:

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

P_n^s é a pressão de saturação do solvente ($n=1$ ou 2). O coeficiente de atividade do solvente "n" no binário é dado por:

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

As frações molares dos solventes e do sal (dissociado em $v_s^{\pm}$ ions) são dadas, respectivamente, por:

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

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

Hála admitiu que $A_{sn} = A_{ns}$. Os parâmetros A_{sn} e E_{sn} são obtidos a partir da correlação dos dados experimentais de ambos os sistemas binários. Ao parâmetro β foi atribuído o valor 3/2.

O coeficiente de atividade dos solventes no sistema ternário pode então ser calculado a partir de:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_n = & x_s^\beta \cdot E_{sn} - \sum_m (x_m \cdot E_{sm} \cdot \beta \cdot x_s^\beta) \\ & + 1 - \ln \left(\sum_1 x_1 \cdot A_{n1} \right) - \sum_k \frac{x_k \cdot A_{kn}}{\sum_1 x_1 \cdot A_{k1}} \end{aligned} \quad (2.12)$$

Os sub-índices "k" e "l" referem-se a todos os componentes (sal e solventes). O sub-índice "m" refere-se apenas aos solventes.

Os parâmetros da equação de Wilson referentes à interação metanol-água, A_{12} e A_{21} , foram obtidos a partir de dados publicados na literatura para este binário. Os valores calculados de composição de metanol na fase vapor mostraram-se satisfatórios face aos dados experimentais.

Kumagae e outros (1992) empregaram o mesmo modelo para correlacionar seus resultados experimentais. Neste caso, o valor ótimo do parâmetro β resultou ser igual a 5.

Kumagae e Arai (1993) também empregaram este modelo para correlacionar os dados isobáricos de equilíbrio líquido-vapor dos ternários metanol-água-cloreto de cálcio e metanol-etanol-cloreto de cálcio. Neste caso, nos parâmetros de interação solvente-solvente foi introduzida a dependência com relação à temperatura. A correlação dos dados experimentais foi razoável.

Um modelo com excelentes propriedades preditivas foi proposto por Tan (1987a). O autor introduziu uma modificação na equação original de Wilson (1964) para a energia livre em excesso.

Desta forma o coeficiente de atividade para um solvente "n", em função de sua fração molar em base livre de sal, é dado por:

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

onde:

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

Aplicando as equações acima a um sistema binário solvente(m)-sal(s):

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

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

e portanto:

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

Esta equação facilita a determinação do parâmetro A_{sm} . Basta 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.

Tan (1987a) empregou as equações do coeficiente de atividade para analisar a intensidade do efeito salino α_s/α de um sistema ternário solvente(1)-solvente(2)-sal(s). Assim, o autor propôs como critério de "salting-out" do solvente 1:

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

A relação acima permite a rápida verificação da eficácia do sal para uma determinada separação. Um método mais completo de classificação de sais foi desenvolvido por Tan (1987b).

O autor testou a validade deste modelo colhendo os pontos de bolha de diversos sistemas ternários do tipo álcool(1)-água(2)-sal(s) 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 , calculadas a partir da equação de Antoine, foram usadas na determinação de A_{s1} e A_{s2} respectivamente. Os parâmetros de interação solvente-solvente A_{21} e A_{12} foram retirados de outras publicações.

Os parâmetros acima foram empregados no cálculo do equilíbrio líquido-vapor dos diversos sistemas salinos. Estes valores foram comparados com dados experimentais publicados. O desvio médio de composição da fase vapor, $(y_{\text{calc}} - y_{\text{exp}})$, é igual a 0,010. A relação média de temperatura, $t_{\text{calc}}/t_{\text{exp}}$, é igual a 0,994.

Foi verificada experimentalmente a variação do efeito salino (α_s/α) com o fator A_{s21} , confirmando-se a relação (2.18) como condição de "salting-out". Quanto maior o valor de A_{s21} , maior é a intensidade do efeito salino.

Tan (1987a) não impôs restrições ao seu modelo quanto à pressão total, à fração molar, tipo ou número de sais presentes, nem ao tipo de solventes que constituem o sistema. Deste modo, Tan e Ti (1989) estenderam o uso do modelo para misturas de solventes orgânicos (álcool n-propílico, acetato n-propílico, acetona e metanol) contendo solutos polares ou apolares, e para soluções aquosas de ácido acético contendo vários tipos de sais inorgânicos, obtendo bons resultados de correlação. Igualmente,

Tan e Ng (1993) correlacionaram seus dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água contendo dois sais dissolvidos. Tan e outros (1988) correlacionaram satisfatoriamente seus dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor, à pressão sub-atmosférica, do binário etanol-água saturado com glucose. Tan e Ti (1988) trabalharam com o sistema etanol-tolueno-acetato de sódio, obtendo também bons resultados de correlação. Nenhuma experiência no sentido de aplicar a equação (2.13) a sistemas salinos contendo mais de dois solventes foi efetuada.

A utilidade deste modelo poderia ainda ser incrementada se A_{sn} fosse colocado em função da fração molar de sal no sistema. Isto seria possível indiretamente através do levantamento de dados de temperatura de equilíbrio do sistema sal-solvente, a uma dada pressão constante, para vários valores de fração molar de sal. A regressão destes dados a uma função $t_{sn}=t_{sn}(x_s^*)$, permitiria a simulação do efeito da fração molar de sal sobre o equilíbrio líquido-vapor de um certo sistema, sem a necessidade de inserir-se um novo parâmetro A_{sn} .

2.3.2.2 - Equação UNIQUAC

Rousseau e Boone (1978) empregaram a equação UNIQUAC ("Universal Quasi Chemical"), originalmente desenvolvida por Abrams e Prausnitz (1975), no cálculo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas salinos.

Os autores empregaram o conceito de "aproximação pseudo-binária", proposto por Rousseau e outros (1972). A correlação de dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas salinos ternários (dois solventes e um sal), é baseada no emprego de coeficientes de atividade em diluição infinita dos "pseudo-componentes". Estes coeficientes de atividade são usados na determinação dos parâmetros de interação das equações UNIQUAC e de Wilson (1964).

Admite-se um sistema salino ternário, do tipo solvente(1)-solvente(2)-sal(s), e um sistema sem sal, do tipo solvente(1')-solvente(2'), constituído dos mesmos solventes, na mesma razão molar. Os autores definiram o efeito salino como a razão entre as

fugacidades da fase líquida destes sistemas, de acordo com a equação de Setschenow (Long e McDevit, 1952).

A solução "pseudo-binária" é constituída do solvente(1) isento de sal, chamado pseudo-componente 1[#], e da mistura solvente(2)-sal(s), chamada pseudo-componente 2[#]. Deste modo, as composições da fase líquida deste sistema são redefinidas de acordo com:

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

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

A razão molar entre o sal(s) e o solvente(2) é constante. A relação entre os coeficientes de atividade em diluição infinita dos solventes no sistema com e sem sal é dada por:

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

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

$P_n^s(m)$ corresponde à pressão de saturação do componente "n" na temperatura de ebulição do componente "m". ΔP_2^s é o abaixamento de pressão de vapor do solvente(2) ocasionado pelo sal. A molalidade do sal m_s é dada em moles de soluto por kg de solvente(2). A constante k_s tem um significado análogo ao da constante na equação (2.1).

A etapa de correlação consiste em determinar $\gamma_{1'}^\infty$ e $\gamma_{2'}^\infty$ a partir dos dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema binário sem sal. A partir dos dados de equilíbrio do sistema salino ternário, determina-se, para diversos valores de concentração de sal m_s , o coeficiente de atividade do pseudo-componente 1[#] em diluição infinita, $\gamma_{1\#}^\infty$. O valor ótimo de k_s pode ser obtido a partir da equação (2.20) por meio de um ajuste linear.

A predição do efeito salino em outras concentrações de soluto é feita pelo uso das equações (2.20) e (2.21) para o cálculo de $\gamma_{1\#}^\infty$ e $\gamma_{2\#}^\infty$ respectivamente. Estes coeficientes de atividade em diluição infinita são usados no cálculo dos parâmetros de interação das equações UNIQUAC e de Wilson. Estas, por sua vez, são usadas no cálculo das composições da fase vapor e da temperatura de equilíbrio do sistema salino.

Com a finalidade de testar a eficácia do método, Rousseau e Boone (1978) levantaram dados experimentais para vários sistemas álcool-água-sal, em três diferentes concentrações de soluto. A média dos desvios absolutos dos valores calculados de temperatura de equilíbrio e de composição da fase vapor em relação aos seus dados experimentais é igual a 0,5 °C e 0,011, para o cálculo a partir da equação UNIQUAC, e 0,7 °C e 0,014, para o cálculo feito com a equação de Wilson.

Os autores estenderam o uso da equação a sistemas quaternários de três solventes e um sal. Como hipótese, este sistema é tratado como um "pseudo-ternário" constituído por dois solventes e um "pseudo-componente" (solvente-sal). Os parâmetros de interação das equações de Wilson e UNIQUAC obtidos para sistemas "pseudo-binários" são usados na descrição do sistema quaternário. A comparação dos dados calculados de equilíbrio líquido-vapor em relação aos dados experimentais levantados pelos autores, revelou um valor médio dos desvios absolutos para a temperatura e a fração molar na fase vapor da ordem de 0,6 °C e 0,020 respectivamente.

A vantagem deste método em relação ao anteriormente proposto por Rousseau e outros (1972) é a sua capacidade de prever o efeito da concentração de sal sobre o equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário, sem a necessidade de recorrer a um novo procedimento de correlação. No entanto, já que as equações foram deduzidas para uma razão molar constante sal(s)/solvente(2), o efeito salino somente poderá ser calculado para valores constantes de molalidade de sal. Isto corresponde a um valor decrescente de fração molar de sal no sentido do pseudo-componente 2^o para o pseudo-componente 1^o, onde a fração molar de sal é nula. Desta forma, a fase rica no

pseudo-componente 1^o não é adequadamente descrita quando o sal é bastante solúvel em tais solventes.

Barba e outros (1984) propuseram um modelo para o coeficiente de atividade dos solventes, baseado na hipótese de solvatação diferenciada dos íons pelos dois solventes.

Supõe-se um sistema ternário constituído por n_1 moles de um solvente(1), n_2 moles de um solvente(2) e n_s moles de um sal(s). Admite-se que o sal está inteiramente dissociado. Este sistema é constituído por agregados de partículas e por moléculas livres de solventes que não participam do processo de solvatação. Como hipótese simplificadora, os autores assumiram que um determinado íon está exclusivamente solvatado por moléculas ou do solvente(1) ou do solvente(2). Desta forma, o número de moles do solvente "n" ($n=1$ ou 2) livre e o número de moles de íons solvatados pelo solvente "n" são dados, respectivamente, por:

$$n_n^* = n_n - v_s^+ \cdot S_n^+ \cdot W_n \cdot n_s = x_n^* - v_s^+ \cdot S_n^+ \cdot W_n \cdot x_s^* \quad (2.22)$$

$$n_1^* = W_n \cdot v_s^+ \cdot n_s = W_n \cdot v_s^+ \cdot x_s^*$$

onde v_s^+ é número total de íons formados por cada mol de sal.

S_n^+ é definido como um número de solvatação iônico médio relativo ao solvente "n". O mesmo está relacionado com seu valor em diluição infinita, através de:

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

$$W_1 + W_2 = 1$$

W_n é um fator "peso", função da composição relativa, tamanho molecular e propriedades dielétricas dos solventes.

Deste modo, a fração molar de qualquer espécie "k" é dada por:

$$x_k = \frac{n_k^*}{\sum_n n_n^* + \sum_i n_i^*}$$

$$x_s = \sum_i x_i \quad (2.24)$$

Com este sistema de composições os autores empregaram a equação UNIQUAC modificada de Anderson e Prausnitz (1978). São usadas a fração molar do solvente livre x_n e a fração molar do agregado de ions solvatados x_s .

A equação UNIQUAC aplicada a este sistema 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. Os três últimos parâmetros são obtidos por ajuste da equação UNIQUAC aos dados experimentais do binário sal-solvente.

A média dos desvios absolutos dos valores calculados de composição da fase vapor em relação aos seus dados experimentais está dentro dos limites considerados aceitáveis, para todos os sistemas testados. A vantagem deste método está em seu poder preditivo, dispensando dados experimentais de sistemas ternários.

Gugla e Sax (1985) usaram dados isotérmicos de pressão total de sistemas binários sal-solvente para calcular os parâmetros ajustáveis de interação da equação UNIQUAC.

Os parâmetros de interação foram obtidos através da minimização do desvio padrão entre os coeficientes de atividade predito e calculado. São necessários apenas dois parâmetros ajustáveis por binário (interações sal-solvente). Os parâmetros de interação solvente-solvente são obtidos a partir de dados publicados na literatura para estes componentes.

Admite-se que o sal está inteiramente dissociado. As composições do sal e dos solventes são calculadas de acordo com a equação (2.11). Os parâmetros de interação obtidos podem ser aplicados em sistemas salinos multicomponentes, com concentração máxima de soluto igual a 2 molar. Para os sistemas ternários, de dois solventes e um sal, testados por Gugla e Sax (1985), a capacidade preditiva do modelo foi apenas razoável.

Christensen e outros (1983) adicionaram dois termos de correção à equação UNIQUAC (UNI). Neste procedimento, os autores assumiram que a função de Gibbs em excesso é a soma do termo de composição local com dois termos que levam em conta as propriedades especiais das soluções eletrolíticas.

Uma das contribuições é uma expressão do tipo Debye-Hückel (DH), generalizada para um sistema multicomponente. Este termo leva em conta as interações eletrostáticas entre os íons, mas a sua validade física está limitada à regiões muito diluídas. Logo, faz-se necessária a adição de um terceiro termo empírico do tipo Brönsted-Guggenheim (BG).

A expressão para o coeficiente de atividade dos solventes e dos íons será então:

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

Assume-se que os sais estão totalmente dissociados na fase líquida.

Embora válido para sistemas multissolvente/multisal, este modelo foi somente aplicado a sistemas eletrolíticos aquosos com até dois sais dissolvidos. Nesta publicação foram apresentados os parâmetros das equações acima para a água e dez diferentes íons. As propriedades preditivas deste modelo são satisfatórias.

A extensão a sistemas eletrolíticos contendo mais de um solvente foi feita por Sander e outros (1986). À diferença do modelo anterior os autores não incluíram o termo de correção de Brönsted-Guggenheim. No entanto, assumiram como ajustáveis dois parâmetros físicos da equação de Debye-Hückel. Adicionalmente, introduziram a dependência dos parâmetros de interação íon-solvente com relação à composição do sistema. 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 autores não incluíram as expressões para o coeficiente de atividade dos íons.

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

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

A hipótese de total dissociação do sal, conforme ressaltado pelos autores, só poderia ser válida em regiões diluídas. Deste modo, a máxima concentração de soluto nos dados experimentais ajustados é igual 10 mol/kg para sais com proporção estequiométrica 1:1 e 6,5 mol/kg para sais com proporção estequiométrica 2:1.

Macedo e outros (1990) modificaram o termo Debye-Hückel da equação de Sander (1986) a fim de substituí-lo por uma expressão mais rigorosa do ponto de vista teórico. Os parâmetros físicos foram explicitados na sua dependência em relação à constante dielétrica do meio (por sua vez, uma função da composição da fase líquida) e em relação à densidade da solução salina.

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 e outros (1986). Os autores introduziram dois novos solventes e sete íons à matriz anterior de dados experimentais, estendendo portanto a aplicabilidade do modelo. Os desvios dos dados experimentais em relação aos calculados com o modelo modificado são praticamente os mesmos que os obtidos por Sander (1986).

Estes modelos termodinâmicos para o coeficiente de atividade têm a vantagem de manter explícita em suas equações a fração molar dos íons, e desta forma, do sal. Assim, é possível 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, ou seja, uma dada

interação cátion-solvente é independente do ânion ao qual este cátion pertence. Isto torna o modelo mais flexível. No entanto, exige maior número de parâmetros ajustáveis por minimização.

2.3.2.3 - Equação NRTL

A aplicação da equação NRTL ("Non Random Two Liquid"), de Renon e Prausnitz (1968), em sistemas eletrolíticos já tinha sido feita por Chen e outros (1982) e Chen e Evans (1986), através do seu acoplamento a uma equação do tipo Debye-Hückel. No entanto, este procedimento contemplava apenas sistemas do tipo água-sal. A extensão aos sistemas multissolvente/multisal foi feita por Mock e outros (1986). Neste caso, os autores desprezaram as interações de longo alcance entre os íons, dadas pelo termo do tipo Debye-Hückel, e admitiram somente as interações locais de curto alcance entre as diferentes espécies.

A expressão para o coeficiente de atividade é escrita como a contribuição de dois termos:

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

O primeiro termo ($\ln \gamma_n^{I \text{ NRTL}}$) é função da fração molar e parâmetros de interação de todas as espécies. O segundo termo ($\ln \gamma_n^{II \text{ NRTL}}$) depende da fração molar dos íons e dos parâmetros de interação sal-solvente.

Por apresentar parâmetros de interação do tipo sal-solvente, ao contrário do modelo de Sander e outros (1986), o número de parâmetros ajustáveis neste modelo é bem menor. Um sistema ternário de dois solventes e um sal requer apenas nove parâmetros ajustáveis. Conforme salientado pelos autores, este número equivale ao de um sistema ternário não-salino.

Os parâmetros ajustáveis foram obtidos por minimização da função objetivo $\{\sum W_{Uk} \cdot (U_{k, \text{exp}} - U_{k, \text{calc}})^2 / \sigma_{Uk}^2\}$. 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 são, respectivamente, iguais a 0,01, 1 kPa e 0,1 K.

Este modelo pode ainda representar o equilíbrio líquido-líquido de sistemas salinos. Para este caso o desvio da composição da fase líquida é igual a 0,01.

As capacidades preditivas deste modelo e do proposto por Sander e outros (1986) foram testadas por Jansson e Furzer (1989). Estas são equivalentes nos dois casos. Conforme salientado pelos autores, os dois modelos apresentam alguns pontos com desvios maiores que 0,03, o que deve ser levado em conta quando do uso destes modelos no projeto e simulação de equipamentos de destilação salina.

Tan (1990) aplicou o mesmo princípio teórico do modelo NRTL original de Renon e Prausnitz (1968), para levar em conta o efeito da presença de um eletrólito no meio líquido.

O autor distinguiu duas regiões diferentes, onde predominam respectivamente as interações solvente-solvente e íon-solvente. Os efeitos destas regiões somados constituem o efeito total sobre o comportamento do sistema salino.

Admitiu-se que o sal está na forma molecular. As frações molares dos solventes estão explicitadas em base livre de sal. O coeficiente de atividade do solvente "n" no sistema salino é dado por:

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

onde:

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

O termo $\ln \gamma'_n{}^{\text{NRTL}}$ é dado conforme a equação original de Renon e Prausnitz (1968) para a composição dos solventes em base livre de sal. 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:

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

e portanto decorrem relações idênticas à equação (2.18) como critério de avaliação da intensidade do efeito salino.

A capacidade preditiva deste 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 de fase líquida. Tan (1990) desenvolveu um critério para prever o efeito de um soluto sobre a miscibilidade mútua de dois solventes. Tal fenômeno de instabilidade de fase não pode ser predito pela equação Wilson modificada de Tan (1987a).

2.3.3 - Modelo Baseado no Conceito de Contribuição de Grupos

Kikic e outros (1991) substituíram a equação UNIQUAC do modelo termodinâmico proposto por Sander (1986) pela equação UNIFAC ("UNIQUAC Functional-Group Activity Coefficients").

O coeficiente de atividade do solvente é dado por:

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

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 e outros (1977), com parâmetros independentes da composição da fase líquida.

Os parâmetros de interação de grupo entre grupos de solventes não foram recalculados pelo autor, mas obtidos a partir de Gmehling e outros (1979).

Os parâmetros de interação entre grupos de solventes e os íons foram estimados, a partir do conjunto de dados experimentais utilizado por Macedo (1990), pela minimização da função objetivo $\{\sum W_{UK} \cdot (U_{k,\text{exp}} - U_{k,\text{calc}})^2\}$. $U_{k,\text{exp}}$ depende do tipo de dado experimental utilizado no ajuste.

Os autores compararam os erros de predição deste modelo UNIFAC com resultados obtidos pelo modelo UNIQUAC de Macedo (1990). A média dos desvios absolutos de composição da fase vapor e de pressão são bem menores no modelo UNIQUAC. De acordo com os autores, isto é aceitável se for considerado que 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. De fato, a predição do efeito salino para dois sistemas cujos dados não foram incluídos no cálculo dos parâmetros mostrou-se razoavelmente precisa.

2.4 - DESTILAÇÃO EXTRATIVA SALINA

2.4.1 - Processos Convencionais de Obtenção de Etanol Anidro por Destilação

A etapa de separação e purificação de produtos é uma das partes essenciais de uma planta química. A separação de misturas de líquidos, na maioria das vezes não ideais, por destilação é um dos aspectos críticos dos processos de separação. Muitas vezes os componentes a serem separados formam azeótropos, o que torna necessário modificações do processo de destilação, como por exemplo, a adição dos chamados agentes de separação e mudanças das condições operacionais.

O processo de destilação extrativa emprega um agente de separação pouco volátil, alimentado no topo da coluna e recuperado no fundo desta.

A destilação azeotrópica emprega um agente de separação volátil, alimentado no topo ou em pratos intermediários da coluna, e recuperado em sua maioria no topo desta.

Outra alternativa comumente proposta para processos de separação de azeótropos é o uso de diversas colunas operando a pressões distintas.

A desidratação do etanol é um dos processos de separação que tem recebido especial atenção, já que o etanol anidro é um excelente aditivo para combustíveis.

Uma forma econômica de obtenção de etanol é a via fermentativa. No Brasil as principais matérias primas para este processo são o melaço e a cana-de-açúcar (Neiva, 1987). O etanol é assim obtido sob a forma de uma solução aquosa extremamente diluída com 10% em peso. Entretanto este forma um azeótropo com a água (89,4% molar à pressão atmosférica). Assim, há um elevado consumo de energia na etapa de remoção da água até o ponto de azeotropia, e na posterior etapa de desidratação.

Black (1980) efetuou a modelagem e simulação de diversos processos alternativos de desidratação de etanol, quais sejam, o processo a baixa pressão, o processo de destilação azeotrópica com

pentano e o processo de destilação extrativa com gasolina. O autor restringiu-se à simulação destes processos sem propor um procedimento de otimização de seus fluxogramas.

Um comentário semelhante pode ser feito a respeito do trabalho de Black e Ditsler (1972) que simularam o uso de etileno glicol como agente de separação em uma coluna de destilação extrativa. Neste sentido, Knapp e Doherty (1990) otimizaram o fluxograma de destilação extrativa do etanol empregando etileno glicol. Adicionalmente, propuseram um procedimento de integração térmica no qual a coluna de destilação extrativa (CE) opera à pressão de 9,2 atm e um dos pré-concentradores (PC) opera à pressão de 3,2 atm. O outro pré-concentrador e a coluna de recuperação de etileno glicol operam à pressão atmosférica. As colunas são seqüenciadas de tal forma que há troca de calor no sentido da coluna de alta para a de baixa pressão, conforme ilustrado na figura 2.1.

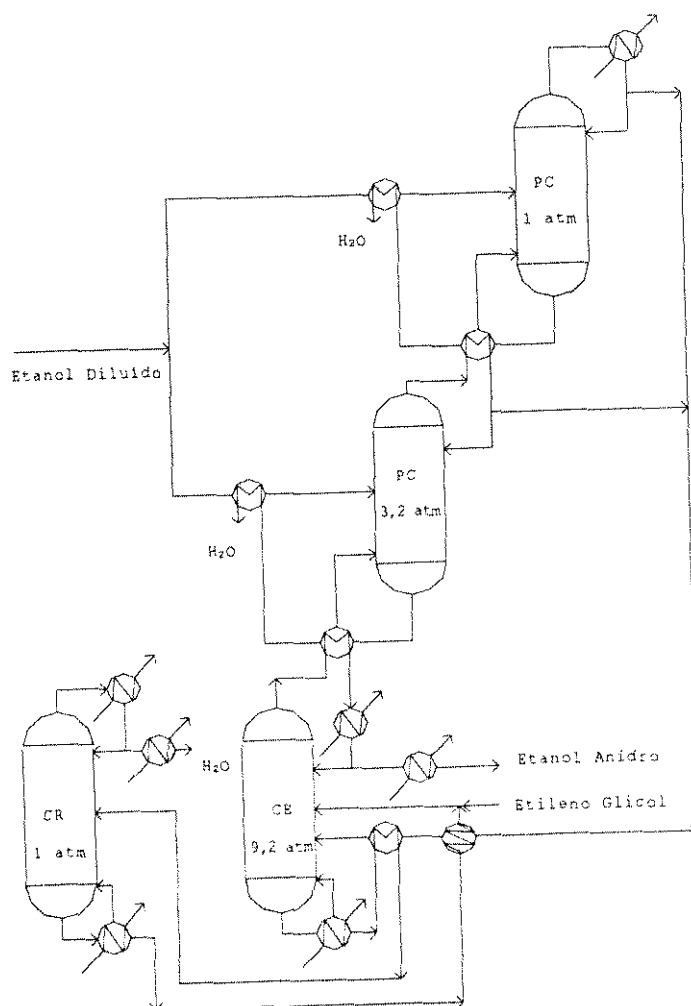


Figura 2.1 - Esquema do Processo de Destilação Extrativa com Etileno Glicol (Knapp e Doherty, 1990).

Um procedimento para seqüenciamento e otimização de colunas de destilação azeotrópica do etanol empregando benzeno foi efetuado por Ryan e Doherty (1989). Em relação aos dados reportados por Black (1980) há uma redução no consumo específico de energia da ordem de 24%.

Knapp e Doherty (1992) propuseram um processo no qual o agente de separação forma um azeótropo com um dos componentes a ser separado, sensível à variações de pressão.

Por exemplo, a adição da acetona ao sistema etanol-água forma um azeótropo ternário à pressões elevadas, inexistente à pressão atmosférica. Uma coluna de fracionamento, operando à pressão atmosférica, remove a água, componente menos volátil do sistema ternário. O produto de topo desta coluna é levado a uma coluna operando a 10 atm. Nesta o etanol desidratado é retirado na corrente de fundo. Foi igualmente efetuado um procedimento de integração térmica entre as colunas, como pode ser observado na figura 2.2.

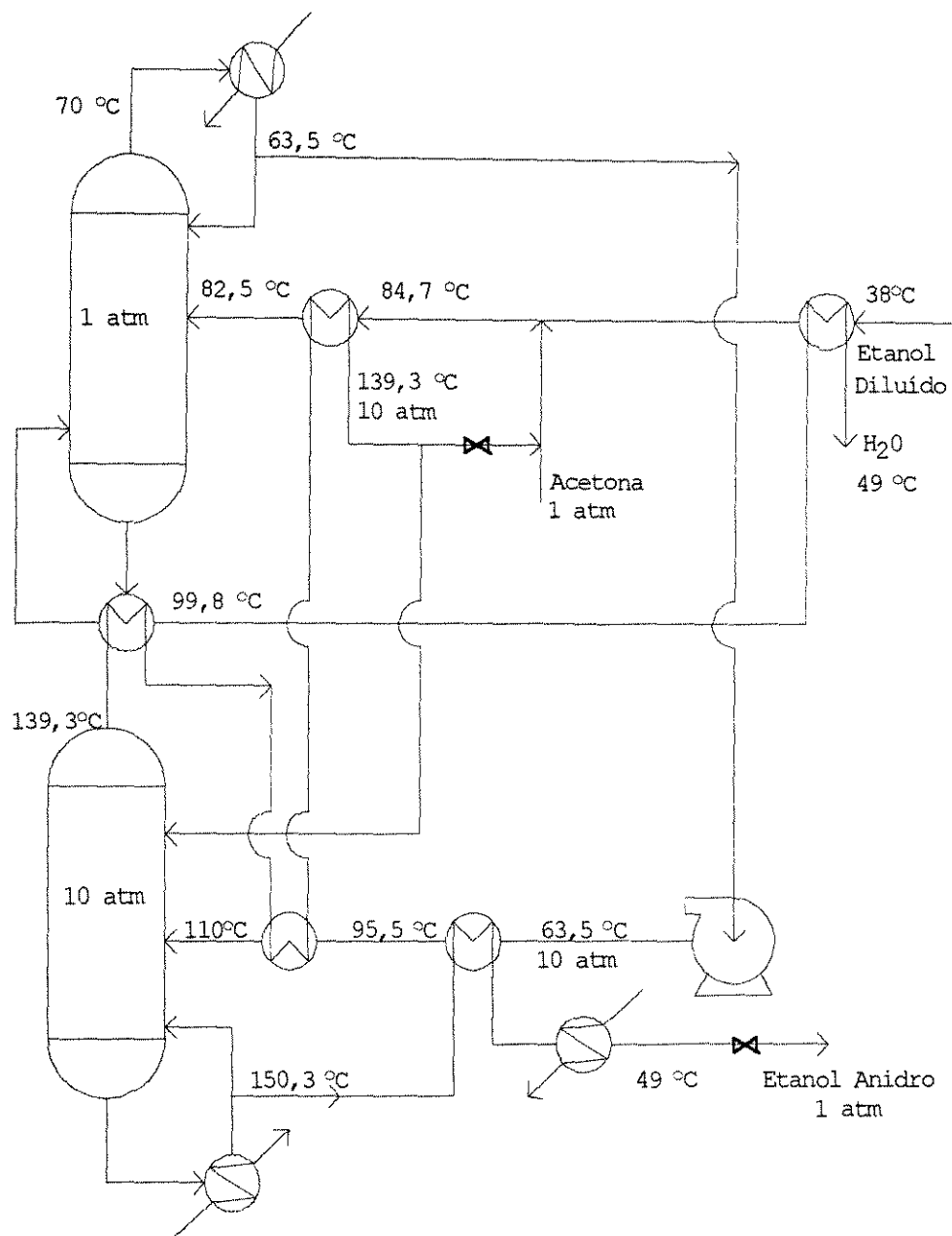


Figura 2.2 - Esquema do Processo de Destilação com Mudança de Pressão (Knapp e Doherty, 1992).

A tabela 2.1 apresenta o consumo específico relativo a estes processos.

Tabela 2.1-Consumo Específico de Energia para Diferentes Processos de Desidratação de Etanol.

	Consumo Específico de Energia (Kcal/Kg Etanol)	Faixa de Concentração. (% Peso de Etanol)	Referência Bibliográfica
Destilação a Baixa Pressão	3061	6,4 - 98	Black (1980)
Destilação Azeotrópica com Pentano	2602	6,4 - 99,99	Black (1980)
Destilação Azeotrópica com Benzeno	2920	6,4 - 99,99	Black (1980)
Destilação Extrativa com Gasolina	2446	6,4 - Gasohol	Black (1980)
Destilação Extrativa com Etileno Glicol	8130	6,4 - 99,99	Black (1980)
Destilação com Modificação de Pressão	1792	10 - 99,92	Knapp e Doherty (1992)
Destilação Extrativa com Etileno Glicol Otimizada, Termicamente Não Integrada	1833	10 - 99,92	Knapp e Doherty (1990)
Idem, Termicamente Integrada	645	10 - 99,92	Knapp e Doherty (1990)
Destilação Azeotrópica com Benzeno Otimizada	1960	10 - 99,92	Ryan e Doherty (1989)

2.4.2 - Processos de Obtenção de Etanol Anidro por Destilação Extrativa Salina

O efeito da adição de um sal sobre o equilíbrio líquido-vapor de uma mistura de solventes é um fenômeno conhecido há muito tempo, conforme pode ser verificado no levantamento bibliográfico feito por Furter (1977). É portanto estranho que a aplicação do efeito salino em operações de separação não tenha atingido a relevância que têm os processos de separação com agentes líquidos. As únicas menções sistemáticas aos processos de destilação salina foram feitas por Furter e Cook (1967) e Furter (1977). A partir destas percebe-se que há um número razoável de patentes industriais e um número reduzido de abordagens do assunto em publicações científicas. Na antiga União Soviética a destilação salina recebeu maior atenção em diversas publicações que, no entanto, se restringiram àquele país.

Basicamente, o fluxograma de um processo de destilação extrativa salina consiste na dissolução de um sal na corrente de refluxo de uma coluna de fracionamento. O componente mais volátil é obtido no topo da coluna, isento de sal. O sal é retirado pela corrente de fundo na forma de uma solução salina formada pelo sal com os solventes menos voláteis. Esta solução é inserida em um sistema de evaporação e secagem do soluto (figura 1.2). Alguns comentários sobre os aspectos teóricos da destilação salina são dados por Furter (1972).

O sistema etanol-água foi um dos que maior atenção recebeu em estudos sobre a obtenção de etanol absoluto por destilação extrativa salina. Testando o efeito de diversos agentes de separação, Kyrides e outros (1932) sugeriram o uso combinado de sais com agentes de separação líquidos. Com a mistura de etileno-glicolóxido de sódio e etileno glicol, os autores obtiveram em laboratório etanol 99% em peso. Furter e Cook (1967) citam a patente de um processo semelhante, por Van Ruymbeke, que emprega glicerol e diversos sais inorgânicos. Por outro lado, há registros de processos para a obtenção de álcool absoluto nos quais dois ou mais sais fundidos eram adicionados à corrente de refluxo da coluna de destilação. Furter (1977) cita o processo HIAG,

patenteado pela Degussa alemã, para obtenção de álcool absoluto a partir de uma solução diluída, com uso de uma mistura de sais de acetato como agente de separação. Diversas plantas foram construídas entre as décadas de 30 e 50 para produção de etanol anidro combustível. Além da obtenção de etanol isento do agente de separação, o processo permitia a redução de custos capitais e a redução da demanda de energia em relação aos processos convencionais.

Cook e Furter (1968) efetuaram a destilação extrativa salina, em escala piloto, do binário etanol-água empregando o acetato de potássio em diversas concentrações. Após o teste de diversos mecanismos de alimentação, os autores decidiram fluidizar o sal, em regime constante, na corrente de refluxo quente. Foi obtido etanol isento de soluto, à pressão atmosférica, com concentração acima do ponto de azeotropia, mesmo para pequenas quantidades de sal.

Morschbaker e Uller (1985) propuseram a utilização de uréia em um processo de desidratação de etanol em laboratório. Em relação aos eletrólitos a uréia tem algumas vantagens, quais sejam, ausência de corrosão, preço reduzido e possibilidade de uso direto na cultura canavieira. Entretanto, foi verificada a decomposição desta em amônia e biureto, decorrente do efeito da alta temperatura e do tempo prolongado de aquecimento (o que, no entanto, em escala industrial seria contornado pela sua retirada contínua do fundo da coluna). Os autores propuseram dois fluxogramas para o processo comercial de obtenção de etanol anidro. Uma das alternativas propõe a recuperação da uréia por evaporação e reciclagem na forma fundida. Comparado aos processos convencionais, este apresenta-se vantajoso tanto em termos de consumo de energia quanto em termos de investimento inicial.

Um fluxograma interessante foi proposto por Barba e outros (1985). A solução diluída de etanol (7,5 % em peso) é alimentada em uma coluna de esgotamento (PC) operando sem sal. O grau de pré-concentração requerido nesta seção é limitado somente a 50% em peso de etanol. Assim, a carga térmica nesta coluna é menor do que em uma coluna de fracionamento projetada para fornecer etanol com concentração próxima do ponto de azeotropia. O vapor de topo desta

coluna, cujo conteúdo energético é aproveitado na seção de recuperação de sal, é alimentado em uma coluna de fracionamento (CE) operando a baixa pressão e com dissolução de cloreto de cálcio na corrente de refluxo. A solução salina aquosa da corrente de fundo é enviada a um sistema de evaporação e secagem. O vapor injetado no fundo desta coluna provém do evaporador de sal (figura 2.3). A simulação deste processo prevê a obtenção de etanol 99% em peso. Para este processo estima-se um consumo específico de energia da ordem de 1200 Kcal/Kg de etanol anidro.

Este valor está acima do proposto por Knapp e Doherty (1990). Isto pode ser explicado pelo fato de Barba (1985) não ter efetuado a otimização de seu processo. Tendo em mente que o sal, ao contrário do etileno glicol, não é volatilizado e que, portanto, há menor consumo de calor no refeedor da coluna de destilação extrativa, é razoável supor que o fluxograma de destilação salina devidamente otimizado seja ao menos competitivo com o proposto por Knapp e Doherty (1990).

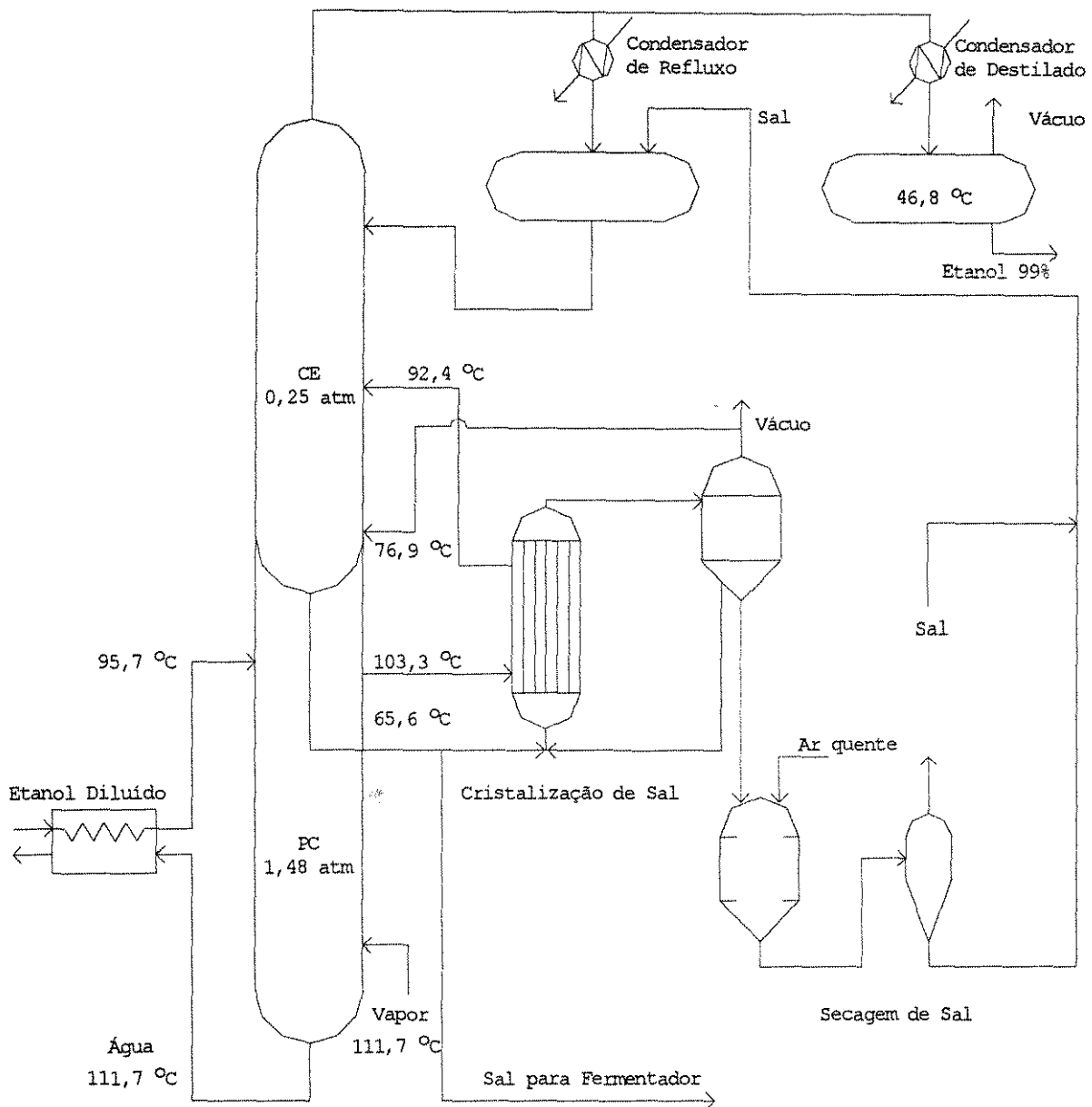


Figura 2.3 - Esquema do Processo de Destilação Extrativa Salina com Pré-Concentração da Alimentação (Barba e outros, 1985).

Galindez e Fredenslund (1987) acoplaram o modelo termodinâmico de Sander e outros (1986) a um programa para simulação de colunas de destilação. Os autores assumiram a hipótese de fluxo molar constante. Foi efetuada a comparação entre dados experimentais de destilação do binário etanol-água com acetato de potássio e os dados obtidos por simulação. Verificou-se boa concordância entre eles.

Gunn e Njenga (1992) propuseram um fluxograma de destilação com acetato de potássio, no qual a corrente líquida da seção de enriquecimento seria retirada acima do ponto de alimentação da coluna de fracionamento e enviada a um sistema de evaporação e

secagem de sal. Isto diminuiria a carga térmica do refeedor. No entanto, nenhum resultado numérico foi apresentado.

2.4.3 - Outras Aplicações do Efeito Salino

Malinowski e Daugulis (1993) empregaram eletrólitos fortes, entre os quais o acetato de potássio e cloreto de cálcio, na etapa de separação do etanol, em um processo de fermentação extrativa. A eficiência desta separação teve uma sensível melhora.

Bogart e Brunjes (1948) recuperaram fenol a partir de soluções aquosas empregando cloreto de sódio como agente de extração em uma coluna de esgotamento. Outros estudos de destilação salina foram efetuados para a recuperação de ácido acético e acetona (Furter, 1972).

O uso de sais tem aplicação também na indústria de produtos inorgânicos. O processo de destilação extrativa do ácido nítrico aquoso empregando nitrato de magnésio, ao invés de ácido sulfúrico, como agente de separação (Kenyon, 1958) e iniciado na década de 50, apresentou uma série de vantagens: redução de 50% nos custos operacionais, redução no investimento inicial, melhoria na qualidade do ácido obtido (livre de sulfato), entre outras. O ácido nítrico é obtido no topo da coluna. A corrente aquosa com o sal é apenas parcialmente evaporada e reinserida na coluna evitando-se maiores dificuldades com o manuseio do sal (figura 1.3). Zaliópo e outros (1975) efetuaram um estudo computacional do processo de obtenção do cloreto de hidrogênio a partir da destilação de ácido clorídrico diluído, empregando cloreto de cálcio como agente de separação. O sal é alimentado na forma de solução junto com a alimentação de ácido no topo da coluna. Os autores determinaram os parâmetros ótimos de projeto e operação para a obtenção de HCl 99,7%. O uso do sal proporciona uma redução considerável no número de pratos da coluna.

2.5 - CONCLUSÃO

O número de dados de equilíbrio líquido-vapor disponível para os sistemas salinos é relativamente elevado. É verdade que, ao menos para o sistema etanol-água, a maior parte desses dados foi obtida entre as décadas de 60 e 70. Ainda assim, há vários esforços no sentido de aprimorarem-se as técnicas experimentais para a coleta de dados de equilíbrio líquido-vapor, normalmente mais problemática do que para sistemas sem sal. Igualmente há uma tendência, por parte de alguns pesquisadores do efeito salino, de buscarem-se substitutos para os eletrólitos não-voláteis, extremamente corrosivos. O levantamento de dados experimentais para sistemas contendo uréia e glucose são exemplos disso. Uma deficiência constatada por diversos autores é a discrepância entre os dados de equilíbrio de um mesmo sistema salino coletados por diferentes pesquisadores. Tais desvios são o resultado dos diferentes equipamentos e procedimentos experimentais utilizados.

O avanço na modelagem termodinâmica de sistemas salinos foi significativo, principalmente a partir da década de 80, quando os modelos termodinâmicos para o coeficiente de atividade, baseados no conceito de composição local e amplamente empregados em sistemas não salinos, foram adaptados às diferentes teorias para eletrólitos. A disponibilidade destes modelos, em especial os de Sander (1986) e Mock (1986), de fácil implementação computacional, permitirá o estudo de fluxogramas alternativos para obtenção de álcool anidro por meio de simulação matemática. Para casos em que não há disponibilidade de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de um certo sistema salino para regressão em um dos modelos de composição local, resta a possibilidade de empregar-se o modelo de contribuição de grupos UNIFAC/Debye-Hückel de Kikic e outros (1991).

Uma deficiência pôde ser constatada nos poucos fluxogramas de destilação propostos para obtenção de etanol anidro com sais. Estes não têm sido submetidos às técnicas de otimização e integração energética como tem sido feito no caso da desidratação do etanol com agentes líquidos de separação. Isto torna problemática uma comparação criteriosa tanto de custos de

investimento quanto de consumo específico de energia. No entanto, ao menos é possível prever que o uso de um sal, ao invés de um agente líquido de separação, proverá o etanol totalmente isento deste sal, já que o mesmo não é volátil.

É preciso lembrar que o efeito salino não está restrito apenas ao sistema álcool-água. Da mesma forma, o efeito salino não está apenas ligado à obtenção de um determinado produto. Um sal pode estar presente em correntes de processo com solventes a serem reaproveitados.

CAPÍTULO 3 - MODELAGEM DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA SALINA.

3.1 - INTRODUÇÃO

A realização de um estudo detalhado do uso de sais como agentes de extração em uma coluna de fracionamento por meio de simulação matemática requer um eficaz algoritmo para o agrupamento e a resolução das equações de balanços de massa e energia e das relações de equilíbrio. A resolução de tal conjunto de equações faz-se necessária a fim de que possam ser preditos os perfis de temperatura e de composição, os valores de vazão de líquido e vapor ao longo da coluna, além das estimativas do consumo energético para o processo proposto.

O procedimento adotado neste estudo para a resolução do conjunto de equações da coluna de destilação é o proposto por Naphtali e Sandholm (1971). Feitas as devidas alterações, o programa para simulação de uma coluna de fracionamento salina utiliza a implementação computacional deste algoritmo proposta por Fredenslund e outros (1977).

O uso do algoritmo de Naphtali-Sandholm se justifica pelo fato deste ser aplicável em uma grande variedade de processos de separação multicomponente (Henley e Seader, 1981) e por ser muito robusto. Pode-se acrescentar ainda o fato de uma versão simplificada do modelo Naphtali-Sandholm já ter sido testada com sucesso em sistemas salinos por Galindez e Fredenslund (1987).

Dentro do problema analisado, a escolha do modelo termodinâmico para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor assume especial importância. Trata-se de um sistema constituído por eletrólitos para o qual a disponibilidade de modelos termodinâmicos é pequena, se comparada àquela entre sistemas não-eletrolíticos. Sem dúvida os modelos de composição local estendidos a sistemas salinos apresentam em geral uma estrutura cuja implementação computacional é relativamente fácil. Entre estes, destaca-se o modelo UNIQUAC/Debye-Hückel de Sander e outros (1986), citado no capítulo anterior, cuja estrutura é muito similar aos modelos de contribuição de grupos.

Uma descrição detalhada deste modelo é dada a seguir. Da mesma forma, estão descritas todas as alterações que se fazem

necessárias para que a presença do sal seja incluída no método de resolução de colunas proposto.

3.2 - CÁLCULO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS SALINOS

A adição de um sal não-volátil a um sistema composto por dois solventes líquidos, miscíveis e voláteis, ocasiona, entre vários efeitos, alterações do ponto de ebulição da solução, da solubilidade mútua dos solventes e da composição da fase vapor em equilíbrio. Isto ocorre porque o sal modifica a atividade de ambos os solventes através da formação de complexos de associação ou de modificações na estrutura da fase líquida.

O cálculo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas salinos é feito pela aplicação do critério de isofugacidade para os solventes:

$$f_n^V = f_n^L \quad (3.1)$$

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

$$f_n^V = \phi_n \cdot y_n \cdot P \quad (3.2)$$

onde ϕ_n e P são o coeficiente de fugacidade do componente "n" e a pressão total do sistema respectivamente.

A fugacidade do solvente na fase líquida é descrita por:

$$f_n^L = x_n \cdot \gamma_n \cdot f_n^0 \quad (3.3)$$

γ_n e f_n^0 são o coeficiente de atividade e a fugacidade de referência do solvente "n" respectivamente.

Tendo em conta que, nas condições de operação da coluna de fracionamento, o sal permanece inteiramente dissolvido na fase líquida, é justamente através do termo f_n^L que o efeito salino é representado matematicamente.

A seguir são dadas as diferentes definições de concentração de fase líquida para sistemas salinos e os métodos de cálculo da fugacidade da fase líquida e da fase vapor empregados neste trabalho.

3.2.1 - Concentrações da Fase Líquida de Sistemas Salinos

Seja um sistema salino líquido constituído por n_n moles de um solvente "n" ($n = 1, \dots, N_{sol}$, onde N_{sol} é o número total de solventes) e por n_s moles de um sal "s" ($s = 1, \dots, N_{sal}$, onde N_{sal} é o número total de sais).

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" ($j = 1, \dots, N_{ion}$, onde N_{ion} é o número total de íons), ou seja, para um dado sal $X_{v+}Y_{v-}$ tem-se que:



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

$$x_n = \frac{n_n}{\sum_m n_m + \sum_i n_i} \quad (3.5)$$

$$x_j = \frac{n_j}{\sum_m n_m + \sum_i n_i} \quad (3.6)$$

O índice "m" refere-se a todos os solventes ($m = 1, \dots, n, \dots, N_{sol}$) e o índice "i" refere-se a todos os íons ($i = 1, \dots, j, \dots, N_{ion}$).

x_n e x_j são denominadas frações molares em base de total dissociação do sal.

Para o caso dos solventes constituintes de um sistema salino é comum utilizar-se a fração molar em base livre de sal, definida de acordo com:

$$x'_n = \frac{n_n}{\sum_m n_m} \quad (3.7)$$

A fração molar de solvente em base de total dissociação do sal está relacionada com sua fração molar em base livre de sal através da equação:

$$x_n = x'_n \cdot \left(1 - \sum_i x_i\right) \quad (3.8)$$

Para os íons, outra escala de concentração normalmente empregada é a molalidade, em moles de soluto por kg de solvente, definida através da equação:

$$m_j = \frac{n_j}{\sum_m (n_m \cdot M_m)} \quad (3.9)$$

onde M_m é a massa molecular do solvente "m" em kg por mol.

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

$$x_j = \frac{m_j}{\sum_i m_i + \frac{1}{\sum_m x'_m \cdot M_m}} \quad (3.10)$$

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

$$x_s^* = \frac{n_s}{\sum_m n_m + \sum_t n_t} \quad (3.11)$$

$$m_s = \frac{n_s}{\sum_m n_m \cdot M_m} \quad (3.12)$$

onde o índice "t" refere-se aos sais ($t = 1, \dots, s, \dots, N_{\text{sal}}$).

m_s e x'_s são relacionados através de:

$$m_s = \frac{x_s^*}{\left(1 - \sum_t x_t^*\right) \cdot \sum_m x'_m \cdot M_m} \quad (3.13)$$

3.2.2 - Cálculo do Coeficiente de Atividade dos Solventes

Conforme proposto por Sander e outros (1986), o coeficiente de atividade dos solventes em um sistema salino é dado por:

$$\ln \gamma_n = \ln \gamma_n^{\text{DH}} + \ln \gamma_n^{\text{UNI}} = \ln \gamma_n^{\text{DH}} + \ln \gamma_n^{\text{C}} + \ln \gamma_n^{\text{R}} \quad (3.14)$$

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

$$\ln \gamma_n^{\text{DH}} = \frac{2 \cdot M_n \cdot A}{b^3} \cdot \left[1 + b \cdot \sqrt{I} - \frac{1}{1 + b \cdot \sqrt{I}} - 2 \cdot \ln(1 + b \cdot \sqrt{I}) \right] \quad (3.15)$$

A e b são considerados parâmetros ajustáveis, fixados respectivamente em $2,0 \text{ (kg/mol)}^{1/2}$ e $1,5 \text{ (kg/mol)}^{1/2}$.

Em um estudo posterior, Macedo e outros (1990) explicitaram estes parâmetros em função da constante dielétrica do meio líquido e da densidade da solução salina. Entretanto, esta alteração não introduziu variações significativas no grau de predição do modelo, desmerecendo o aumento necessário no número de cálculos. Por este motivo, neste estudo os parâmetros A e b foram mantidos constantes nos valores acima dados.

I é a força iônica do meio, dada por:

$$I = 0,5 \cdot \sum_i m_i \cdot z_i^2 \quad (3.16)$$

onde z_i é o número de carga do íon "i". A molalidade do íon m_i é calculada a partir da equação (3.9).

O efeito do termo Debye-Hückel sobre o coeficiente de atividade dos solventes prevalece em soluções muito diluídas em sal.

O termo γ_n^{UNI} é dado por uma equação UNIQUAC modificada e corresponde às interações de curto alcance entre todas as espécies. Este termo caracteriza soluções mais concentradas em sal.

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

No caso de meios eletrolíticos, os termos residual e combinatorial mantém o mesmo significado. No entanto, Sander (1986) introduziu no termo residual a dependência dos parâmetros de interação com relação à composição da fase líquida.

A contribuição residual para o coeficiente de atividade do solvente é dado pela equação:

$$\ln \gamma_n^R = q_n \cdot \left[1 - \ln \left(\sum_k \theta_k \cdot \psi_{kn} \right) - \sum_l \frac{\theta_l \cdot \psi_{nl}}{\sum_k \theta_k \cdot \psi_{kl}} \right] - \frac{2 \cdot q_n}{T} \cdot \sum_i \sum_m \theta_i^2 \cdot \theta_m \cdot \sum_{j \neq i} \delta_{ij,m} \cdot \theta_j \cdot \left(\frac{\psi_{mi}}{\sum_k \theta_k \cdot \psi_{ki}} + \frac{\psi_{im}}{\sum_k \theta_k \cdot \psi_{km}} \right) \quad (3.17)$$

Os índices "l" e "k" referem-se a todas as espécies ($k, l = 1, \dots, n, \dots, j, \dots, N_{ion} + N_{sol}$). θ_k é a fração de área superficial dada por:

$$\theta_k = \frac{x_k \cdot q_k}{\sum_i x_i \cdot q_i} \quad (3.18)$$

onde q_1 é o parâmetro de área superficial do componente "1". A temperatura absoluta T é dada em Kelvin. A fração molar x_k dos componentes é calculada em base de total dissociação do sal, de acordo com as equações (3.5) e (3.6).

O termo ψ_{kl} é dado por:

$$\psi_{kl} = \exp(-a_{kl}/T) \quad (3.19)$$

onde a_{kl} é o parâmetro de interação entre a espécie "k" e a espécie "l", dado em Kelvin.

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

$$a_{im} = a_{im}^* + \theta_i \cdot \sum_{j \neq i} \delta_{ij,m} \cdot \theta_j \quad (3.20a)$$

$$a_{mi} = a_{mi}^* + \theta_i \cdot \sum_{j \neq i} \delta_{ij,m} \cdot \theta_j \quad (3.20b)$$

onde a_{im}^* e a_{mi}^* são parâmetros de referência, e $\delta_{ij,m}$ é um parâmetro de interação. Assume-se que $\delta_{ij,m} = \delta_{ji,m}$.

Para as interações solvente-solvente e íon-íon tem-se:

$$a_{nm} = a_{nm}^* \quad (3.21a)$$

$$a_{ij} = a_{ij}^* \quad (3.21b)$$

O termo combinatorial não sofreu modificações e é dado pela equação:

$$\ln \gamma_n^c = \ln \frac{\phi_n}{x_n} + 1 - \frac{\phi_n}{x_n} - 0,5 \cdot q_n \cdot z \cdot \left(\ln \frac{\phi_n}{\theta_n} + 1 - \frac{\phi_n}{\theta_n} \right) \quad (3.22)$$

$z = 10$ e ϕ_n é a fração de volume dada por:

$$\phi_n = \frac{x_n \cdot r_n}{\sum_k x_k \cdot r_k}$$

(3.23)

onde r_k é o parâmetro de volume do componente "k".

O modelo acima foi ajustado por Sander (1986) para incluir um total de oito íons (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Cl^- , Br^- , NO_3^- , CH_3COO^-) e cinco solventes (água, etanol, metanol, 1-propanol e 2-propanol).

Os parâmetros de volume e de superfície, r_k e q_k , dos ânions e dos solventes estão baseados nos seus respectivos tamanhos moleculares. No caso dos cátions, estes parâmetros foram tratados como ajustáveis, a fim de se melhorar a correlação dos dados experimentais. Os valores de r_k e q_k estão dados na tabela 3.1 para todos os íons, o etanol e a água.

Tabela 3.1 - Parâmetros UNIQUAC de superfície e de volume (Sander e outros, 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

Os parâmetros de interação entre solventes e íons (a'_{im}, a'_{mi}), entre os íons (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'_{mn}) foram obtidos diretamente a partir de dados publicados na literatura ou a partir da correlação de dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários. Os valores dos parâmetros de interação de referência a'_{kl} em Kelvin estão dados na tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Parâmetros de Interação a^*_{kl} (Sander e outros, 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

Os valores dos parâmetros de interação $\delta_{ij,m}$ em Kelvin estão dados na tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Parâmetros de Interação $\delta_{ij,m}$ (Sander e outros, 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	-

O número de parâmetros ajustáveis N_{pa} necessários em função do número de componentes no sistema é dado por:

$$N_{pa} = (N_{ion} + N_{sol}).(N_{ion} + N_{sol} - 1) + N_{sol}.N_{sal}$$

(3.24)

Assim, um sistema de dois solventes e um sal, como o que será simulado mais adiante, requer 10 parâmetros do tipo a^*_{kl} , 2 parâmetros do tipo $\delta_{ij,m}$ e os parâmetros r_k e q_k para o cátion.

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

dois solventes e um sal, estes valores podem ser calculados em termos de fração molar de sal, pelo rearranjo da equação (3.13):

$$x_s^{*Max} = \frac{m_s \cdot \sum_m x'_m \cdot M_m}{1 + m_s \cdot \sum_m x'_m \cdot M_m} \quad (3.25)$$

Na figura 3.1 está dado o perfil dos valores de fração molar máxima de sal x_s^{*Max} em função da fração molar de etanol em base livre de sal x'_m .

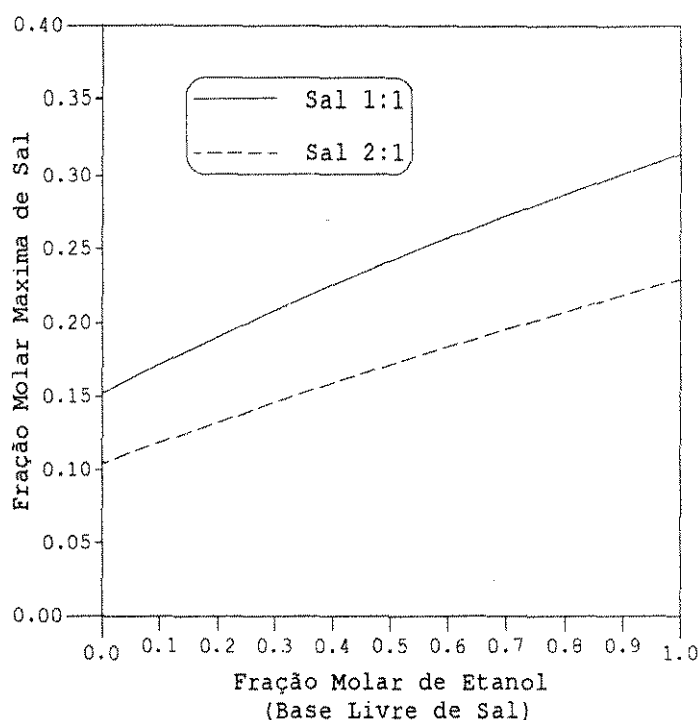


Figura 3.1 - Fração Molar Máxima de Sal no Sistema

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

A revisão bibliográfica efetuada no capítulo 2 mostra que outros modelos termodinâmicos apresentam desvios médios equivalentes ou até menores. Ainda assim, a utilização do modelo UNIQUAC/Debye-Hückel para sistemas salinos se justifica pelo fato do mesmo apresentar uma estrutura que é muito similar à dos modelos do tipo de contribuição de grupos. Já que os parâmetros de

interação são do tipo íon-solvente (ao invés de sal-solvente, como em Mock, 1986), a combinação de diferentes parâmetros permitiria uma economia na etapa de regressão de novos dados experimentais. A fácil implementação computacional deste modelo em um sistema para simulação matemática torna ainda mais evidente as vantagens decorrentes do seu uso.

3.2.3 - Cálculo da Fugacidade de Referência da Fase Líquida

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 e outros, 1986):

$$f_n^0 = f_n^s \cdot \text{POY} \quad (3.26)$$

onde a fugacidade do vapor saturado à temperatura T e pressão de saturação P_n^s é dada por:

$$f_n^s = \phi_n^s \cdot P_n^s \quad (3.27)$$

e o termo de correção de Poynting é dado por:

$$\text{POY} = \exp \int_{P_n^s}^P \frac{v_n^L \cdot dP}{R \cdot T} = \exp \frac{v_n^L \cdot (P - P_n^s)}{R \cdot T} \quad (3.28)$$

ϕ_n^s é o coeficiente de fugacidade do solvente "n" no estado de saturação. O mesmo é calculado a partir de propriedades de pressão-volume-temperatura da fase vapor, conforme indicado adiante. R é a constante universal dos gases.

O termo de correção de Poynting, POY, corrige a compressão do líquido à pressão P. A variação do volume molar do líquido v_n^L com a pressão pode ser desprezada para sistemas afastados das condições críticas.

Conforme assinalado por Prausnitz e outros (1986), o termo de correção de Poynting é bastante próximo da unidade para diferenças

de até 10 atm entre a pressão total P e a pressão de saturação de cada líquido.

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

$$\log P_n^s = \text{ANTA}_n - \frac{\text{ANTB}_n}{\text{ANTC}_n + t} \quad (3.29)$$

Os valores das constantes de Antoine para o etanol e a água, com a pressão de vapor em mmHg e a temperatura t em °C, foram obtidos a partir de Fredenslund e outros (1977) e estão dados na tabela 3.4.

Tabela 3.4 - 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

3.2.4 - Cálculo dos Coeficientes de Fugacidade da Fase Vapor

O coeficiente de fugacidade ϕ_n de um componente "n" em uma mistura de gases não-ideais é dado pela equação (Fredenslund e outros, 1977):

$$\ln \phi_n = \frac{1}{R \cdot T} \cdot \int_0^P \left(\bar{v}_n - \frac{R \cdot T}{P} \right) dP \quad (3.30)$$

$\bar{v}_n$ corresponde ao volume parcial molar do componente "n", dado por:

$$\bar{v}_n = \left(\frac{\partial(n \cdot v')}{\partial n_n} \right)_{T, P, n_{\neq n}} \quad (3.31)$$

onde v' é o volume molar da mistura e n é o número total de moles.

Para baixas pressões o volume molar v' pode ser calculado a partir da equação virial, explícita no volume e truncada após o segundo termo:

$$Z = \frac{P \cdot v'}{R \cdot T} = 1 + \frac{B \cdot P}{R \cdot T} \quad (3.32)$$

onde Z é o fator de compressibilidade da mistura.

Para uma mistura de N_{sol} componentes, o segundo coeficiente virial B está relacionado com a composição pela equação:

$$B = \sum_n \sum_m y_n \cdot y_m \cdot B_{nm} \quad (3.33)$$

onde B_{nm} é o segundo coeficiente virial cruzado, função da temperatura. O mesmo representa uma interação bimolecular entre uma molécula "n" e uma molécula "m" ($n, m = 1, \dots, N_{sol}$), sendo $B_{nm} = B_{mn}$. Para $m = n$ tem-se que B_{nn} é o segundo coeficiente virial do componente "n" puro.

Pelo rearranjo das equações acima, o coeficiente de fugacidade do componente "n" em uma mistura de gases pode ser rescrito como:

$$\ln \phi_n = \frac{P}{R \cdot T} \cdot \left(2 \cdot \sum_m y_m \cdot B_{nm} - B \right) \quad (3.34)$$

O coeficiente de fugacidade do componente "n" puro no estado de saturação é dado pela equação:

$$\ln \phi_n^s = \frac{B_{nn} \cdot P_n^s}{R \cdot T} \quad (3.35)$$

O cálculo dos coeficientes viriais pode ser efetuado de acordo com o método proposto por Hayden e O'Connell (1975), ilustrado no apêndice A.

3.2.5 - Cálculo da Razão de Equilíbrio de Fases

A razão de equilíbrio de fases é definida como a proporção entre a fração molar do solvente "n" na fase vapor e sua fração molar na fase líquida. Considerando as equações (3.2) e (3.3), esta proporção é dada por:

$$K_n = \frac{y_n}{x_n} = \frac{\gamma_n \cdot f_n^o}{\phi_n \cdot P} \quad (3.36)$$

Sander (1986), no ajuste dos dados experimentais ao seu modelo termodinâmico, desconsiderou a não-idealidade da fase vapor e o termo de correção de Poynting. Ou seja, o termo POY da equação (3.26), o termo ϕ_n^s da equação (3.27) e o termo ϕ_n da equação (3.2) foram considerados iguais a um. Desta forma, a equação (3.36) pode ser rescrita de acordo com:

$$K_n = \frac{\gamma_n \cdot P_n^s}{P} \quad (3.37)$$

A razão de equilíbrio de fases, conforme dada pela equação acima, será utilizada nos cálculos da coluna de fracionamento salina.

O procedimento iterativo para o cálculo do fator K_n de um sistema salino isobárico está ilustrado no apêndice B.

3.3 - CÁLCULO DAS ENTALPIAS MOLARES PARA O BALANÇO DE ENERGIA

Neste estudo não será levada em conta a presença do sal no cálculo das entalpias dos componentes voláteis. Deste modo, a entalpia molar total da fase líquida, h^L , é definida como sendo a soma entre a entalpia molar ideal, h^{LI} , e a entalpia molar de excesso, h^{LE} :

$$h^L = h^{LI} + h^{LE} \quad (3.38)$$

h^{LI} é dado em função da fração molar dos solventes em base livre de sal:

$$h^{LI} = \sum_m x'_m \cdot h_m^L \quad (3.39)$$

onde h_m^L é a entalpia molar do componente puro "m" ($m = 1, \dots, N_{sol}$) no estado líquido.

A uma dada pressão, a variação da entalpia molar de um componente puro com a temperatura, é definida de acordo com:

$$h_m^L(t) - h_m^L(t_0) = \int_{t_0}^t Cp_m^L \cdot dt \quad (3.40)$$

onde Cp_m^L é o calor específico molar a pressão constante do componente "m" na fase líquida, e $h_m^L(t_0)$ é a entalpia molar do componente "m" líquido na temperatura de referência t_0 .

Admitindo que Cp_m^L seja constante entre as temperaturas t_0 e t , e atribuindo o valor zero para $h_m^L(t_0)$, tem-se que:

$$h_m^L(t) = h_m^{L0} + Cp_m^L \cdot t \quad (3.41)$$

onde:

$$h_m^{L0} = -Cp_m^L \cdot t_0 \quad (3.42)$$

A entalpia molar de excesso da fase líquida é calculada a partir do modelo UNIQUAC de acordo com a equação (Fredenslund e outros, 1977):

$$h^{LE} = -R \cdot T \cdot \sum_n \frac{q_n \cdot x'_n \cdot \sum_m \theta_m \cdot \psi_{mn} \cdot \ln(\psi_{mn})}{\sum_m \theta_m \cdot \psi_{mn}} \quad (3.43)$$

onde θ_m e ψ_{mn} são determinados respectivamente a partir das equações (3.18) e (3.19), aplicadas somente aos componentes voláteis. Os parâmetros q_n para os solventes são os dados na tabela 3.1.

A equação (3.43) fornece apenas uma estimativa grosseira da entalpia molar de excesso, quando os parâmetros de energia de interação são determinados a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor e são considerados independentes da temperatura (Fredenslund e outros, 1977). Ainda assim, para o caso do sistema etanol-água, a magnitude de h^{LE} é pequena se comparada com a entalpia de vaporização.

No cálculo da entalpia molar total da fase vapor h^v admite-se que esta fase é uma solução ideal, ou seja, a entalpia excesso é desprezada. Deste modo:

$$h^v = \sum_m y_m \cdot h_m^v \tag{3.44}$$

Admitindo que Cp_m^v seja constante entre as temperaturas t e t_0 , a entalpia molar h_m^v do componente "m" puro na fase vapor em função da temperatura é dada por:

$$h_m^v(t) = h_m^{v0} + Cp_m^v \cdot t \tag{3.45}$$

onde:

$$h_m^{v0} = H_m^0 - Cp_m^v \cdot t_0 \tag{3.46}$$

H_m^0 é a entalpia molar de vaporização do componente "m" à temperatura de referência t_0 , e Cp_m^v é o calor específico molar a pressão constante do componente "m" na fase vapor.

Os valores dos calores específicos a pressão constante e da entalpia de vaporização para o etanol e a água, obtidos de Fredenslund e outros (1977), estão dados na tabela 3.5

Tabela 3.5 - Dados de H_m^0 , Cp_m^L e Cp_m^v para $t_0 = 80\text{ }^\circ\text{C}$.

	H_m^0 (cal/mol)	Cp_m^L (cal/mol. $^\circ\text{C}$)	Cp_m^v (cal/mol. $^\circ\text{C}$)
etanol	9397,8	37,904	18,676
água	9927,0	18,0	8,705

3.4 - MODELO DE UMA COLUNA DE FRACIONAMENTO SALINA OPERANDO EM ESTADO ESTACIONÁRIO

O método adotado para o cálculo de uma coluna de destilação multicomponente em estado estacionário é o proposto por Naphtali e Sandholm (1971). O esquema da coluna de destilação está ilustrado na figura 3.2.

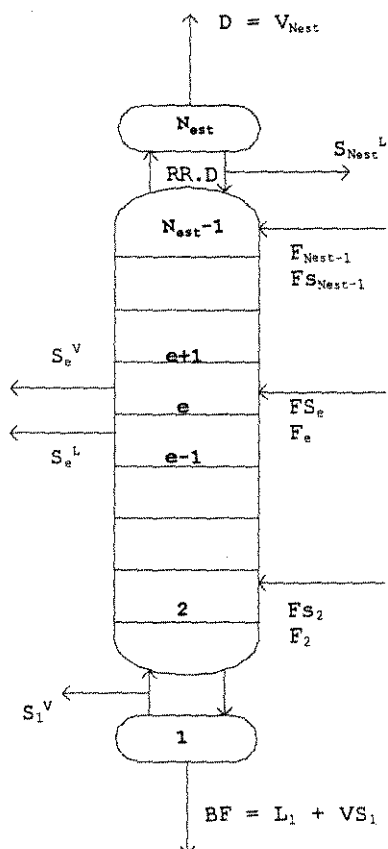


Figura 3.2 - Esquema da Coluna de Destilação.

Originalmente concebido para sistemas contendo componentes voláteis, o modelo admite múltiplos pratos de alimentação e de retiradas laterais de componentes na fase vapor e na fase líquida. Admite-se que o condensador e o refeedor são parciais, ou seja, os mesmos são tratados como estágios de equilíbrio.

Para o caso da destilação extrativa salina admitem-se igualmente múltiplos pratos de alimentação dos solutos não-voláteis. A retirada lateral destes está condicionada à retirada lateral dos componentes voláteis na fase líquida, não sendo necessário especificá-la. Deste modo, as modificações a serem introduzidas no modelo original são mínimas.

Neste procedimento devem ser especificadas as seguintes variáveis:

- O número total de estágios.
- A eficiência de Murphree para cada estágio.
- O prato onde se localizam a retirada lateral e a alimentação dos componentes.
- A composição da alimentação, sua vazão e seu estado térmico.
- A vazão e o estado de fase da retirada lateral.
- A pressão de operação da coluna.
- A razão externa de refluxo.
- A vazão de destilado.

Desta forma, para cada estágio são consideradas como variáveis independentes:

- A vazão individual de cada componente na fase vapor.
- A vazão individual de cada componente na fase líquida.
- A temperatura.

A queda de pressão entre os estágios é desprezada neste estudo. Admite-se que todos os pratos da coluna são adiabáticos.

3.4.1 - Formação das Funções Discrepância

As equações de conservação de massa e energia e as equações do equilíbrio de fases são formuladas para cada componente "m" em cada estágio "e" de tal modo a formarem funções discrepância, aqui designadas $F_a(e,m)$. A função discrepância é uma medida quantitativa do desvio proporcionado pelas variáveis independentes em satisfazer as condições físicas na coluna.

Os sais não são incluídos na formação dessas funções discrepância. A vazão dos sais alimentados à coluna é uma variável especificada. Já que os mesmos permanecem integralmente na fase líquida, os seus fluxos individuais em cada estágio são obtidos por meio de balanço material.

Seja a coluna de N_{est} estágios ilustrada na figura 3.2. O número de componentes voláteis presentes é igual a N_{sol} e o número de sais é igual a N_{sal} .

Conforme ilustrado na figura 3.3, para cada estágio "e" ($e = 1, \dots, N_{est}$) admitem-se as seguintes correntes:

- Alimentação individual do componente volátil, $f_{e,m}$, e do sal, $fs_{e,s}$.
- Retirada lateral de vapor, S_e^V , de líquido, S_e^L , e de sal, S_e^S .
- Vazão individual do componente volátil na fase vapor, $v_{e,m}$, e na fase líquida, $l_{e,m}$.
- Vazão individual de sal, $vs_{e,s}$.

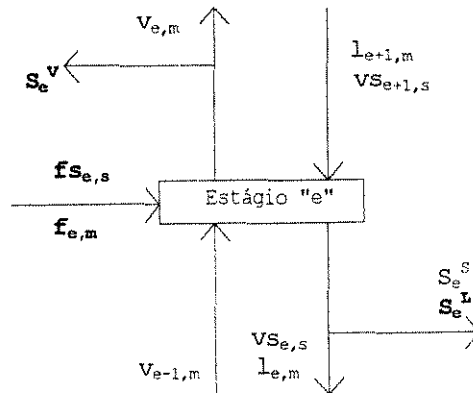


Figura 3.3 - Representação de um prato genérico "e".

Em negrito estão todas as variáveis especificadas. Todos os valores de vazão acima estão em moles por hora.

a) Balanço de Massa

A função discrepância $F_1(e, m)$ formada a partir de balanços materiais aplicados a todos os componentes voláteis ($m = 1, \dots, N_{sol}$) é dada por:

$$F_1(e, m) = \left(1 + \frac{S_e^L}{L_e}\right) \cdot l_{e,m} + \left(1 + \frac{S_e^V}{V_e}\right) \cdot v_{e,m} - v_{e-1,m} - l_{e+1,m} - f_{e,m} = 0 \quad (3.47a)$$

$(e = 2, \dots, N_{est}-1)$

$$F_1(1, m) = \left(1 + \frac{S_1^L}{L_1}\right) \cdot l_{1,m} + \left(1 + \frac{S_1^V}{V_1}\right) \cdot v_{1,m} - l_{2,m} - f_{1,m} = 0 \quad (3.47b)$$

$$F_1(N_{est}, m) = \left(1 + \frac{S_{N_{est}}^L}{L_{N_{est}}}\right) \cdot l_{N_{est},m} + \left(1 + \frac{S_{N_{est}}^V}{V_{N_{est}}}\right) \cdot v_{N_{est},m} - v_{N_{est}-1,m} - f_{N_{est},m} = 0 \quad (3.47c)$$

onde L_e e V_e são a vazão total de líquido e a vazão total de vapor no estágio "e" respectivamente.

Portanto, para o balanço de massa forma-se um total de $(N_{est} \cdot N_{sol})$ funções discrepância. O valor de $F_1(e, m)$ corresponde ao número de moles por hora pelo qual o balanço material não está satisfeito.

A vazão de cada sal "s" ($s = 1, \dots, N_{sal}$) no estágio "e" é dada por:

$$v_{s,e} = (v_{s,e+1} + f_{s,e}) \cdot \left(\frac{L_e}{L_e + S_e^L} \right) \quad (3.48a)$$

$$(e = 1, \dots, N_{est}-1)$$

$$v_{s,N_{est}} = f_{s,N_{est}} \cdot \left(\frac{L_{N_{est}}}{L_{N_{est}} + S_{N_{est}}^L} \right) \quad (3.48b)$$

A vazão de um dado sal "s" na corrente de alimentação no estágio "e" pode ser especificada em função da fração molar de sal $x_{e,s}^{*F}$ nessa corrente, de acordo com:

$$f_{s,e} = \frac{x_{e,s}^{*F} \cdot \sum_m f_{e,m}}{1 - x_{e,s}^{*F}} \quad (3.49)$$

A retirada lateral de sal em função da retirada lateral de líquido é dada por:

$$S_e^s = \frac{v_{s,e} \cdot S_e^L}{L_e} \quad (3.50)$$

$$(e = 1, \dots, N_{est})$$

onde $v_{s,e}$ é a vazão total de sal no estágio "e".

b) Balanço de Energia

A função discrepância $F_2(e)$, formada a partir do balanço de energia, é dada por:

$$F_2(e) = \left(1 + \frac{S_e^L}{L_e}\right) \cdot H_e^L + \left(1 + \frac{S_e^V}{V_e}\right) \cdot H_e^V - H_{e-1}^V - H_{e+1}^L - H_e^F = 0 \quad (3.51a)$$

($e = 2, \dots, N_{est}-1$)

onde H_e^V , H_e^L e H_e^F são as entalpias totais (em calorias por hora) dos componentes voláteis na fase vapor, na fase líquida e na alimentação respectivamente.

As cargas térmicas do refeedor, Q_1 , e do condensador, $Q_{N_{est}}$, são variáveis não-especificadas e portanto não podem ser usadas para gerar as funções discrepância $F_2(1)$ e $F_2(N_{est})$. Estas funções são formadas a partir dos valores especificados de razão de refluxo externa, RR , e vazão de destilado, $V_{N_{est}}$.

Aplicando um balanço material global, para todos os componentes voláteis ($m = 1, \dots, N_{sol}$), a função discrepância para o refeedor é dada por:

$$F_2(1) = \sum_m l_{1,m} - \sum_e \sum_m f_{e,m} + V_{N_{est}} + \sum_e (S_e^L + S_e^V) = 0 \quad (3.51b)$$

($e = 1, \dots, N_{est}$)

Da mesma forma, a função discrepância para o condensador é dada por:

$$F_2(N_{est}) = \sum_m l_{N_{est},m} - RR \cdot V_{N_{est}} = 0 \quad (3.51c)$$

($m = 1, \dots, N_{sol}$)

Para o balanço de energia há um total de N_{est} funções discrepância. O valor de $F_2(e)$ representa o número de calorias por hora pelo qual o balanço de energia não está satisfeito.

As cargas térmicas no refeedor e no condensador são dadas por:

$$Q_1 = \left(1 + \frac{S_1^L}{L_1}\right) \cdot H_1^L + \left(1 + \frac{S_1^V}{V_1}\right) \cdot H_1^V - H_2^L - H_1^F \quad (3.52)$$

$$-Q_{N_{est}} = \left(1 + \frac{S_{N_{est}}^L}{L_{N_{est}}}\right) \cdot H_{N_{est}}^L + \left(1 + \frac{S_{N_{est}}^V}{V_{N_{est}}}\right) \cdot H_{N_{est}}^V - H_{N_{est}-1}^V - H_{N_{est}}^F \quad (3.53)$$

Os valores de H_e^V , H_e^L e H_e^F ($e = 1, \dots, N_{est}$) são calculados a partir de:

$$H_e^V = h_e^V \cdot V_e \quad (3.54a)$$

$$H_e^L = h_e^L \cdot L_e \quad (3.54b)$$

$$H_e^F = \sum_m \left\{ f_{e,m} \cdot \left[\zeta_e \cdot h_m^V(t^F) + (1 - \zeta_e) \cdot h_m^L(t^F) \right] \right\} \quad (3.54c)$$

As entalpias molares totais da fase líquida, h_e^L , e da fase vapor, h_e^V , em cada estágio são determinadas a partir das equações (3.38) e (3.44) respectivamente.

As entalpias molares do componente "m" puro na fase vapor, $h_m^V(t^F)$, e na fase líquida, $h_m^L(t^F)$, da corrente de alimentação são calculadas à temperatura de alimentação t^F através das equações (3.45) e (3.41) respectivamente. ζ_e é a fração de vapor na corrente de alimentação.

c) Relações de Equilíbrio

A terceira função discrepância $F_3(e,m)$ é formada a partir do conceito de eficiência de prato de Murphree (η_e).

A eficiência de estágio de Murphree é dada por:

$$\eta_e = \frac{Y_{e,m} - Y_{e-1,m}}{K_{e,m} \cdot x_{e,m} - Y_{e-1,m}} \quad (3.55)$$

para ($e = 2, \dots, N_{est}$) e ($m = 1, \dots, N_{sol}$).

A razão de equilíbrio $K_{e,m}$ é dada, para um estágio "e", pela equação (3.37).

A fração molar dos solventes no estágio "e", $x_{e,m}$, está escrita em base de total dissociação do sal. Colocando-a em função da vazões dos solventes e dos sais tem-se que:

$$x_{e,m} = \frac{l_{e,m}}{L_e + \sum_s (v_s^+ \cdot v_{s,e,s})} \quad (3.56)$$

$$(s = 1, \dots, N_{sal})$$

onde v_s^+ é a soma dos coeficientes estequiométricos dos íons para o sal "s".

Substituindo $x_{e,m}$ na equação (3.55) e rearranjando esta, tem-se como terceira função discrepância:

$$F_3(e, m) = \frac{\eta_e \cdot K_{e,m} \cdot V_e \cdot l_{e,m}}{L_e + \sum_s v_s^+ \cdot v_{s,e,s}} + \frac{v_{e-1,m} \cdot (1 - \eta_e) \cdot V_e}{V_{e-1}} - v_{e,m} = 0 \quad (3.57a)$$

$$(e = 2, \dots, N_{est})$$

$$F_3(1, m) = \frac{K_{1,m} \cdot V_1 \cdot l_{1,m}}{L_1 + \sum_s v_s^+ \cdot v_{s,1,s}} - v_{1,m} = 0 \quad (3.57b)$$

onde a eficiência de Murphree do refeedor é igual a 1,0.

Há $(N_{est} \cdot N_{sol})$ funções discrepância do tipo acima. A função $F_3(e, m)$ é dada em moles por hora.

As equações (3.47), (3.51) e (3.57) formam um vetor de funções discrepância representado por:

$$\underline{F}(\underline{x}) = \begin{bmatrix} \underline{F}_1 \\ \underline{F}_2 \\ \underline{F}_3 \end{bmatrix} = 0 \quad (3.58)$$

As funções vetoriais $\underline{F}_a$ contém cada uma os elementos $F_a(e, m)$. O vetor $\underline{F}(\underline{x})$, constituído por um total de $N_{est} \cdot (2N_{sol} + 1)$ elementos,

pode ser resolvido para um igual número de incógnitas (variáveis independentes):

$$\underline{x} = \begin{bmatrix} \underline{l} \\ \underline{v} \\ \underline{t} \end{bmatrix} \quad (3.59)$$

onde o vetores $\underline{l}$, $\underline{v}$ e $\underline{t}$ contém todos os elementos $l_{e,m}$, $v_{e,m}$ e t_e respectivamente.

Uma vez que os valores destes elementos satisfaçam a equação (3.58), podem ser obtidos os perfis de temperatura e composição ao longo da coluna, os valores de vazão molar de cada produto e os valores da carga térmica no refeedor e condensador.

3.4.2 - Resolução do Sistema de Equações

O sistema não linear de equações representado na equação (3.58) é resolvido pelo método iterativo de Newton-Raphson, empregando-se a convergência simultânea de todas as variáveis independentes $\underline{x}$.

Neste método são criados valores sucessivos das variáveis independentes até que os valores das funções discrepância permaneçam dentro de uma faixa próxima de zero.

Um novo conjunto de valores das variáveis independentes, $\underline{x}^{p+1}$, é gerado a partir de uma estimativa prévia, $\underline{x}^p$, conforme a equação:

$$\left[\frac{\partial \underline{F}(\underline{x})}{\partial \underline{x}} \right]_{\underline{x}^p} \cdot [\Delta \underline{x}] = [-\underline{F}(\underline{x})]_{\underline{x}^p} \quad (3.60a)$$

$$\Delta \underline{x} = \underline{x}^{p+1} - \underline{x}^p \quad (3.60b)$$

onde $\left[\frac{\partial \underline{F}(\underline{x})}{\partial \underline{x}} \right]_{\underline{x}^p}$ é a matriz Jacobiana do vetor $\underline{F}(\underline{x})$ na iteração p .

Pelo método de Naphtali e Sandholm (1971) as equações e as variáveis são agrupadas por prato, um procedimento mais adequado

para sistemas envolvendo um elevado número de estágios e baixo número de componentes (Henley e Seader, 1981). Desta forma a matriz Jacobiana assume um formato de fácil resolução: reduz-se a memória e o número de cálculos requeridos.

As funções discrepância $\underline{F}(\underline{x})$ são reagrupadas na forma:

$$\underline{G}(\underline{u}) = \begin{bmatrix} \underline{G}_1 \\ \underline{G}_2 \\ \vdots \\ \underline{G}_e \\ \vdots \\ \underline{G}_{N_{sol}} \end{bmatrix} \quad (3.61)$$

onde $\underline{G}_e$ é o vetor de funções discrepância arranjadas para o estágio "e". Este vetor apresenta um total de $(2.N_{sol}+1)$ elementos e é dado por:

$$\underline{G}_e = \begin{bmatrix} F_1(e, 1) \\ F_1(e, 2) \\ \vdots \\ F_1(e, m) \\ \vdots \\ F_1(e, N_{sol}) \\ F_3(e, 1) \\ F_3(e, 2) \\ \vdots \\ F_3(e, m) \\ \vdots \\ F_3(e, N_{sol}) \\ F_2(e) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{e,1} \\ G_{e,2} \\ \vdots \\ \vdots \\ G_{e,N_{sol}} \\ G_{e,N_{sol}+1} \\ G_{e,N_{sol}+2} \\ \vdots \\ \vdots \\ G_{e,2N_{sol}} \\ G_{e,2N_{sol}+1} \end{bmatrix} \quad (3.62)$$

Analogamente, o reagrupamento das variáveis independentes se dá de acordo com:

$$\underline{u} = \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_e \\ \vdots \\ u_{N_{est}} \end{bmatrix} \quad (3.63)$$

onde $\underline{u}_e$ é o vetor das variáveis independentes agrupadas para o estágio "e", compreendendo $(2.N_{sol}+1)$ elementos na ordem:

$$\underline{u}_e = \begin{bmatrix} l_{e,1} \\ l_{e,2} \\ \vdots \\ l_{e,m} \\ \vdots \\ l_{e,N_{sol}} \\ t_e \\ v_{e,1} \\ \vdots \\ v_{e,m} \\ \vdots \\ v_{e,N_{sol}-1} \\ v_{e,N_{sol}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} u_{e,1} \\ u_{e,2} \\ \vdots \\ \vdots \\ u_{e,N_{sol}} \\ u_{e,N_{sol}+1} \\ u_{e,N_{sol}+2} \\ \vdots \\ \vdots \\ u_{e,2N_{sol}} \\ u_{e,2N_{sol}+1} \end{bmatrix} \quad (3.64)$$

Já que as funções discrepância para o estágio "e" dependem das variáveis dos pratos "e-1", "e" e "e+1", a matriz do Jacobiano de $(N_{est}.N_{est})$ elementos apresenta-se conforme:

$$\left[\frac{\partial G(\underline{u})}{\partial \underline{u}} \right] = \begin{bmatrix} \underline{B}_1 & \underline{C}_1 & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ \underline{A}_2 & \underline{B}_2 & \underline{C}_2 & 0 & 0 & \dots & \dots & \vdots \\ 0 & \underline{A}_3 & \underline{B}_3 & \underline{C}_3 & 0 & \dots & \dots & \\ \vdots & 0 & & & & & 0 & \\ \vdots & & & & \dots & 0 & \underline{A}_{N_{est}-2} & \underline{B}_{N_{est}-2} & \underline{C}_{N_{est}-2} & 0 \\ & & & \dots & 0 & 0 & \underline{A}_{N_{est}-1} & \underline{B}_{N_{est}-1} & \underline{C}_{N_{est}-1} \\ 0 & 0 & \dots & \dots & 0 & 0 & 0 & \underline{A}_{N_{est}} & \underline{B}_{N_{est}} \end{bmatrix} \quad (3.65)$$

Os elementos não nulos da matriz acima são dados por:

$$\underline{\underline{A}}_e = \frac{\partial \underline{G}_e}{\partial \underline{u}_{e-1}} \quad (3.66a)$$

$$\underline{\underline{B}}_e = \frac{\partial \underline{G}_e}{\partial \underline{u}_e} \quad (3.66b)$$

$$\underline{\underline{C}}_e = \frac{\partial \underline{G}_e}{\partial \underline{u}_{e+1}} \quad (3.66c)$$

onde $\underline{\underline{A}}_e$ é uma sub-matriz contendo as derivadas parciais das funções discrepância do prato "e" com relação a todas as variáveis independentes do prato "e-1". De forma análoga, $\underline{\underline{B}}_e$ e $\underline{\underline{C}}_e$ são sub-matrizes contendo as derivadas parciais das funções discrepância do prato "e" com relação às variáveis independentes do prato "e" e "e+1" respectivamente. Deste modo, estas sub-matrizes contém cada uma um total de $(2.N_{sol}+1)^2$ elementos. Os elementos de $\underline{\underline{A}}_e$, $\underline{\underline{B}}_e$ e $\underline{\underline{C}}_e$ são dados no apêndice D.

A estrutura do Jacobiano é denominada bloco tridiagonal por apresentar elementos diferentes de zero apenas na diagonal e ao redor desta. A resolução de um sistema de equações desta natureza é facilitada pelo método de decomposição de matrizes em LU, ou seja:

$$\left[\frac{\partial \underline{G}(\underline{u})}{\partial \underline{u}} \right] = [\underline{\underline{L}}] \cdot [\underline{\underline{U}}] \quad (3.67)$$

Os elementos das matrizes $[\underline{\underline{L}}]$ e $[\underline{\underline{U}}]$ e os passos de resolução do sistema de equações não serão detalhados aqui e podem ser vistos em Ravagnani (1983).

O critério de parada para o processo iterativo definido em (3.60) é obtido a partir da definição do resíduo τ dado por:

$$\tau = \sum_e \sum_n (\Delta u_{e,n})^2 \quad (3.68)$$

$$(e = 1, \dots, N_{est})$$

$$(n = 1, \dots, 2N_{sol}+1)$$

Aceita-se uma solução para o sistema quando:

$$\tau \leq \kappa \quad (3.69)$$

onde κ foi fixado em 0,01.

Os valores iniciais atribuídos às variáveis independentes para a resolução do sistema de equações por Newton-Raphson são de extrema importância. Os mesmos são obtidos de acordo com a sequência de cálculos:

$$\begin{aligned} 1) V_{Nest}^0 &= V_{Nest} \\ 2) L_{Nest}^0 &= V_{Nest} \cdot RR \\ 3) V_{Nest-1}^0 &= L_{Nest}^0 - F_{Nest} + S_{Nest}^L + S_{Nest}^V + V_{Nest} \\ 4) L_e^0 &= L_{e+1}^0 - S_e^L + (1 - \zeta_e) \cdot F_e \\ 5) V_{e-1}^0 &= V_e^0 + S_e^V - \zeta_e \cdot F_e \\ 6) L_1^0 &= L_2^0 - S_1^L + (1 - \zeta_1) \cdot F_1 - V_1^0 \end{aligned} \quad (3.70)$$

onde:

$$e = N_{est} + 2 - kk$$

$$kk = (3, 4, \dots, N_{est})$$

$$F_e = \sum_{m=1}^{N_{sol}} f_{e,m}$$

O cálculo do primeiro valor das vazões individuais dos componentes na fase líquida é feito de acordo com:

$$l_{e,m}^0 = \left(\frac{\sum_{e=1}^{N_{est}} f_{e,m}}{\sum_{e=1}^{N_{est}} F_e} \right) \cdot L_e^0 \quad (3.71)$$

Analogamente para os componentes na fase vapor, tem-se que:

$$v_{e,m}^0 = \left(\frac{\sum_{e=1}^{N_{est}} f_{e,m}}{\sum_{e=1}^{N_{est}} F_e} \right) \cdot V_e^0 \quad (3.72)$$

onde $(e = 1, \dots, N_{est})$ e $(m = 1, \dots, N_{sol})$.

O valor inicial da temperatura do estágio "e", para $(e = 1, \dots, N_{est})$, é dado por:

$$T_e^0 = TB + \frac{e - 1}{N_{est} - 1} \cdot (TT - TB) \quad (3.73)$$

TT e TB são as temperaturas no topo e no fundo da coluna respectivamente. Estes valores são especificados como sendo a menor e a maior temperatura de ebulição dos componentes voláteis que compõem a mistura.

As variações entre as iterações subseqüentes são limitadas a fim de que os valores de Δu não ultrapassem um valor máximo preestabelecido, ou seja:

$$\begin{aligned} \Delta t_e &\leq t_e^{Max} = 10^\circ C \\ \Delta l_{e,m} &\leq L_e^{Max} = \sum_{e=1}^{N_{est}} f_{e,m} \cdot RR \\ \Delta v_{e,m} &\leq V_e^{Max} = \sum_{e=1}^{N_{est}} f_{e,m} \cdot RR \end{aligned} \quad (3.74)$$

No caso em que os valores de vazão dos componentes na fase vapor ou na fase líquida são menores do que zero, os mesmos são igualados a 0,0001.

3.5 - PROGRAMA PARA SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA SALINA

Um diagrama de blocos simplificado do programa de simulação da coluna de fracionamento salina está ilustrado na figura 3.4.

O programa em linguagem de programação FORTRAN para a resolução de colunas pelo método de Naphtali e Sandholm é fornecido por Fredenslund e outros (1977).

Ao mesmo foram introduzidas as devidas alterações a fim de que se inclua a presença de componentes não-voláteis no sistema.

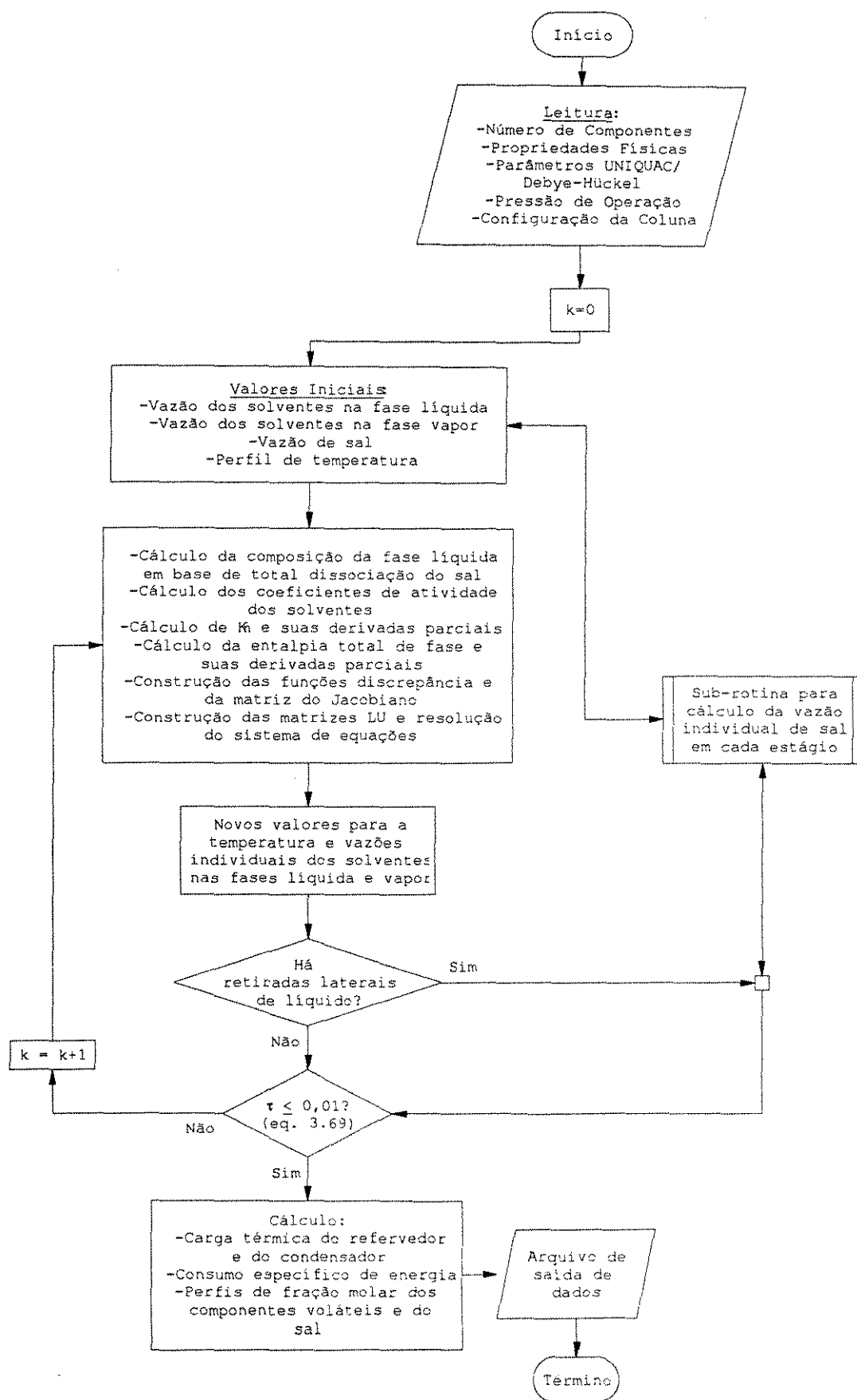


Figura 3.4 - Diagrama de Blocos para o Programa de Simulação.

O número máximo de estágios admitidos para a coluna é igual a 60. O número máximo de componentes voláteis e de componentes não-voláteis admitidos no sistema é igual a 3 e 2 respectivamente. Para o propósito deste estudo estas limitações são mais do que suficientes. Ainda assim, alterações nas mesmas poderão ser feitas pelo redimensionamento apropriado das matrizes contidas no programa.

Após a leitura das propriedades físicas dos componentes e dos parâmetros de operação da coluna, são computados os valores iniciais de temperatura e de vazão total e individual dos componentes na fase líquida e vapor.

A especificação da quantidade de sal alimentado permite o cálculo da vazão de sal em cada prato da coluna através da equação (3.48).

Conforme verificado na figura 3.4, para o caso em que coluna apresentar retirada lateral de líquido, S_e^L , este cálculo é repetido a cada nova iteração. Este procedimento torna-se necessário pois, embora o valor de S_e^L seja especificado (e, portanto, se mantenha constante durante o processo iterativo), é razoável admitir que o valor da vazão total da fase líquida, L_e , irá sofrer alterações a cada nova iteração. Deste modo, conforme a equação (3.48), o valor da vazão de sal variaria na mesma proporção.

Para o caso de sistemas sem retiradas laterais de líquido o procedimento acima não se justifica e a vazão de sal é calculada uma única vez.

Embora seja desnecessária para o presente caso, em virtude das hipóteses simplificadoras do modelo termodinâmico UNIQUAC/Debye-Hückel, foi mantida a sub-rotina para o cálculo dos coeficientes de fugacidade da fase vapor.

A fim de testar-se o programa, foi efetuado o cálculo da temperatura de equilíbrio e da fração molar dos componentes na fase vapor, correspondentes à composição na fase líquida de cada estágio, empregando o procedimento iterativo dado no apêndice B. Verificou-se a concordância entre os dados calculados a partir dos dois procedimentos.

Uma listagem do programa, com o significado de todas as variáveis empregadas está inserida no apêndice C.

3.6 - CONCLUSÃO

A modelagem do processo de destilação extrativa salina, com relação à modelagem de sistemas sem sais, não apresentou maiores dificuldades.

Primeiramente, é preciso ter à disposição um modelo termodinâmico para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor que seja facilmente adaptado a um programa para simulação de colunas de destilação. Tal é o caso do modelo escolhido neste estudo.

O programa para simulação de colunas de destilação de Fredenslund e outros (1977) necessitou alterações mínimas para o caso de sistemas salinos. Tais alterações dizem respeito ao cálculo da vazão de sal em cada prato e das diferentes escalas de concentração dos íons no meio líquido. Com relação ao sistema multicomponente sem sal, apenas a terceira função discrepância sofreu alterações.

O sal não entrou na formação das funções discrepância, e portanto o número de equações a serem resolvidas simultaneamente, com relação a um sistema sem sal, não foi alterado.

Uma das deficiências do programa é o fato do mesmo não incluir no cálculo das entalpias da fase líquida o efeito da presença do sal. Isto reflete-se no cálculo do consumo de energia no refeedor. Pode-se argumentar, no entanto, que na maioria dos casos a serem estudados a fração molar de sal no refeedor será pequena em virtude da diluição ocasionada pela corrente de alimentação intermediária na coluna de fracionamento.

Com relação ao programa para simulação do processo de destilação salina, DISSALT, proposto por Galindez e Fredenslund (1987), o programa apresentado neste estudo exclui a hipótese de "fluxo molar constante" ao longo da coluna. Por este motivo, para o caso de uma coluna de destilação que apresente retirada lateral de líquido, a vazão de sal deve ser reestimada a cada novo ciclo iterativo.

Testes preliminares feitos com o programa mostraram que o mesmo está em concordância com o método previamente desenvolvido para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas salinos.

CAPÍTULO 4 - SIMULAÇÃO DE UMA COLUNA PARA DESTILAÇÃO EXTRATIVA
SALINA DO BINÁRIO ETANOL-ÁGUA.
ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1 - INTRODUÇÃO

No capítulo 2 foram mencionados alguns casos práticos de aplicação do efeito salino na etapa de separação de misturas azeotrópicas da indústria química. Particularmente, o sistema etanol-água recebeu maior atenção em virtude do valor estratégico do álcool anidro como fonte renovável de energia. Todos os casos práticos mencionados para este sistema, relataram a redução do consumo específico de energia em relação aos processos convencionais e a obtenção de etanol anidro com a necessidade de quantidades mínimas do agente de separação.

O estudo a seguir apresenta resultados de simulações feitas para três diferentes sais: cloreto de lítio, cloreto de cálcio e acetato de potássio. Todos estes sais são citados na literatura como fortes agentes de "salting-out".

As simulações foram realizadas com o objetivo de analisar:

- A Influência do Número de Estágios;
- A Influência do Local de Alimentação dos Solventes;
- A Influência do Local de Alimentação do Sal;
- A Influência da Quantidade de Sal Alimentado;
- A Influência da Razão de Refluxo;
- A Influência da Temperatura de Alimentação dos Solventes;
- A Influência da Fração Molar de Etanol na Corrente de Alimentação dos Solventes e
- Os Perfis de Temperatura e de Fração Molar de Etanol e Sal.

Foi efetuada também uma comparação com os resultados da simulação feita por Black (1980) do processo de destilação azeotrópica do etanol com pentano, para obtenção de etanol 99,99% molar.

4.2 - CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

4.2.1 - Escolha do Sal

Vários fatores devem influir na escolha de um sal como agente de separação do binário etanol-água. Neste caso em particular, será utilizado unicamente o critério de intensidade de efeito salino, isto é, o critério de "salting-out".

Em princípio, um sal ocasiona "salting-out" do solvente com o qual apresenta menos afinidade, isto é, aquele solvente no qual ele é menos solúvel. Tal é o caso, por exemplo, do acetato de potássio quando dissolvido em uma solução de etanol e água. Por ser um eletrólito, o mesmo tem maior afinidade com a água, já que esta é mais polar que o álcool. Deste modo, no equilíbrio, a fase vapor é enriquecida em etanol.

Por outro lado, este comportamento não é regra geral para todos os sais. De fato, Meranda e Furter (1971,1972) detectaram diversas exceções. O acetato de cálcio, que é muito solúvel em água e insolúvel em etanol, ocasiona efeito de "salting-out" da água. Portanto, a escolha de sais baseada neste critério de solubilidade deve atentar para estas exceções.

Conforme verificado no capítulo 2, a literatura fornece alguns exemplos de casos práticos de utilização de sais como agentes de separação. Um dos sais mais comumente usados é o acetato de potássio. De acordo com o relato de Cook e Furter (1968), pequenas quantidades deste sal permitem a obtenção de etanol, à pressão atmosférica, com concentração acima do ponto de azeotropia. Outros sais já testados na desidratação do etanol e que se mostraram eficientes agentes de separação, foram o cloreto de cálcio e a uréia, respectivamente usados por Barba e outros (1985) e Morschbaker e Uller (1985).

O método de seleção de sais proposto por Tan (1987a) tem como critério de "salting-out" a equação (2.18). O autor aplicou este critério a diversos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de sistemas etanol-água salinos, entre os quais destaca-se o sistema contendo cloreto de lítio (Tan, 1987b).

Neste estudo serão testados o cloreto de cálcio, o acetato de potássio e o cloreto de lítio. Os dois primeiros por serem experimentalmente reconhecidos como eficientes agentes de separação. O cloreto de lítio, por sua vez, foi escolhido em função do critério dado por Tan (1987a).

4.2.2 - Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas Salinos

A fim de verificar a capacidade de predição do modelo termodinâmico adotado com relação aos sais escolhidos, foi efetuada uma comparação com dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor publicados.

Para o sistema etanol-água-acetato de potássio os dados de equilíbrio preditos foram comparados com os dados experimentais isobáricos colhidos por Zemp (1989). A fração molar de sal no sistema é igual a 0,085 e a pressão é igual a 760 mmHg.

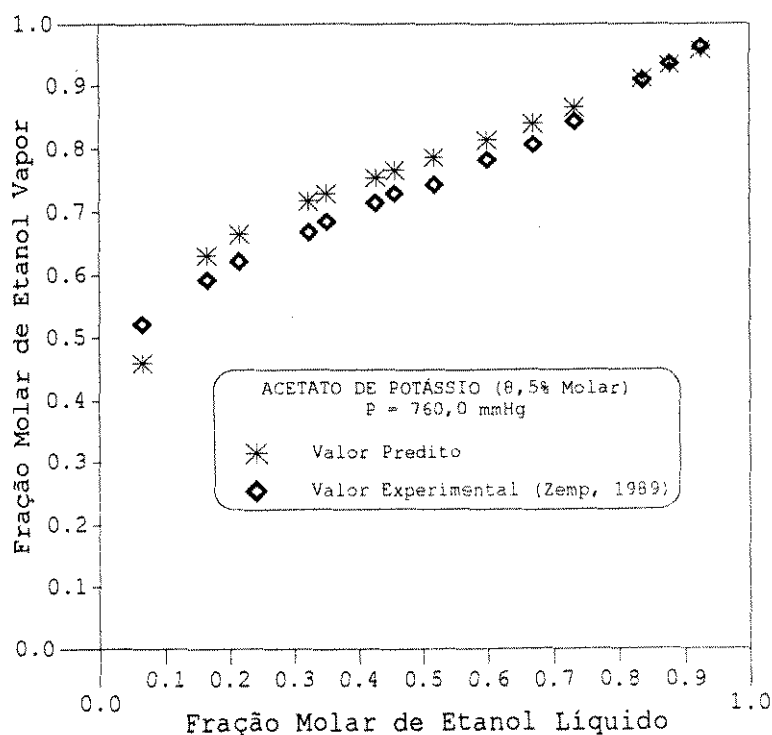


Figura 4.1 - Diagrama das Composições de Equilíbrio Líquido-Vapor.

Conforme ilustrado na figura 4.1, na região de composição de etanol na fase líquida (em base livre de sal) entre 0,20 e 0,85 os

dados preditos estão sistematicamente acima dos dados experimentais. A mesma tendência pode ser observada no caso da predição da temperatura de equilíbrio, na região de x'_{Etanol} entre 0,5 e 1,0 (figura 4.2).

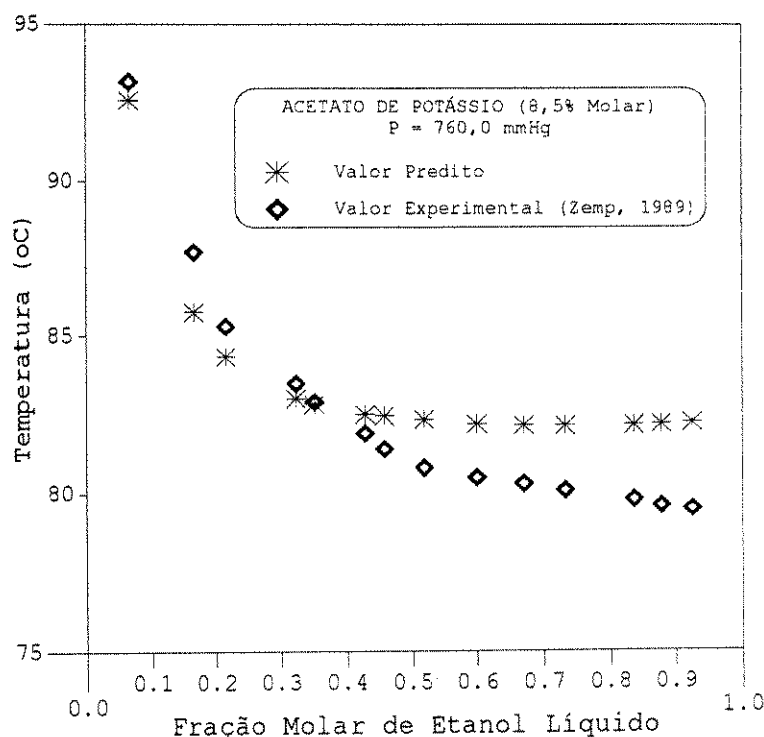


Figura 4.2 - Diagrama da Temperatura de Equilíbrio Líquido-Vapor.

Estes desvios são aceitáveis na medida em que os dados experimentais de Zemp (1989) não foram utilizados na etapa de correlação do modelo termodinâmico de Sander (1986). Além disso, Zemp (1989) detectou desvios entre os seus dados e os dados experimentais coletados por outros autores.

No caso do sistema etanol-água-cloreto de lítio os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de Rius Miró e outros (1957), à pressão de 700 mmHg, e os dados preditos estão ilustrados na figura 4.3, para diversos valores de fração molar de sal.

Na figura 4.4, estão ilustrados os respectivos valores de temperatura de equilíbrio.

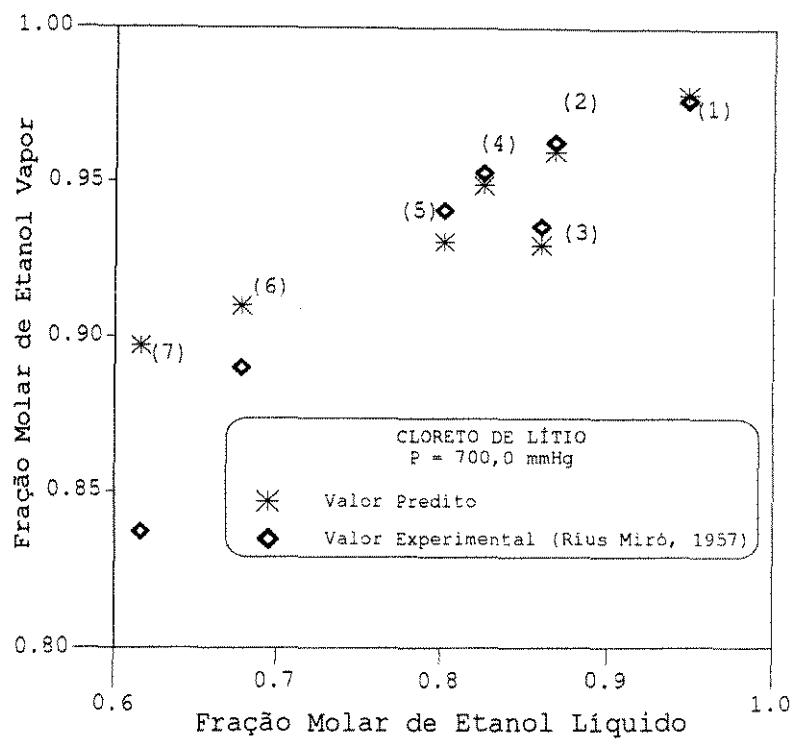


Figura 4.3 - Diagrama das Composições de Equilíbrio Líquido-Vapor.

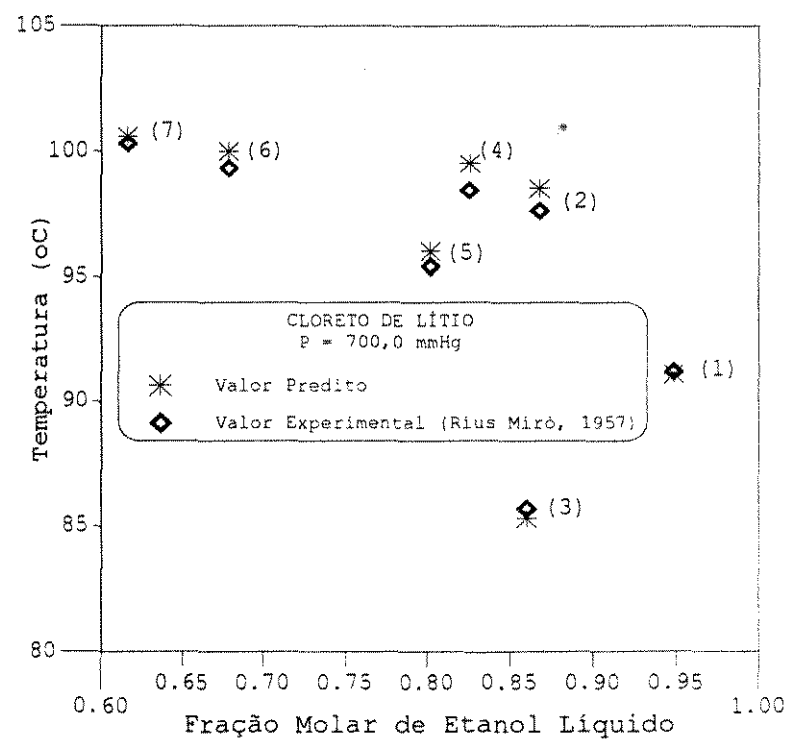


Figura 4.4 - Diagrama da Temperatura de Equilíbrio Líquido-Vapor.

Os valores de fração molar de sal x'_s , correspondentes a cada ponto experimental, estão dados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Fração Molar de Sal para os Dados de Rius Miró (1957).

Nº. Ponto	1	2	3	4	5	6	7
x_s	0,152	0,215	0,113	0,227	0,191	0,242	0,256

O desvio dos dados de composição de equilíbrio preditos em relação aos valores experimentais torna-se mais acentuado para valores elevados de fração molar de sal, mesmo que estes não estejam acima do permitido pelo modelo termodinâmico. Tal é o caso dos pontos 6 e 7. No ponto 1, onde o valor de fração molar de sal é próximo do que será adotado para a simulação da coluna de fracionamento, há boa concordância entre o valor experimental e o valor predito de y_{Etanol} . De forma geral, a predição da temperatura de equilíbrio revela-se satisfatória.

Para o sistema etanol-água-cloreto de cálcio os dados de equilíbrio preditos foram comparados com os dados experimentais levantados por Kumagae e outros (1992). Estes valores foram obtidos à temperatura constante de 298,15 K e estão ilustrados nas figuras 4.5 e 4.6 para uma quantidade de sal igual a 15% em peso.

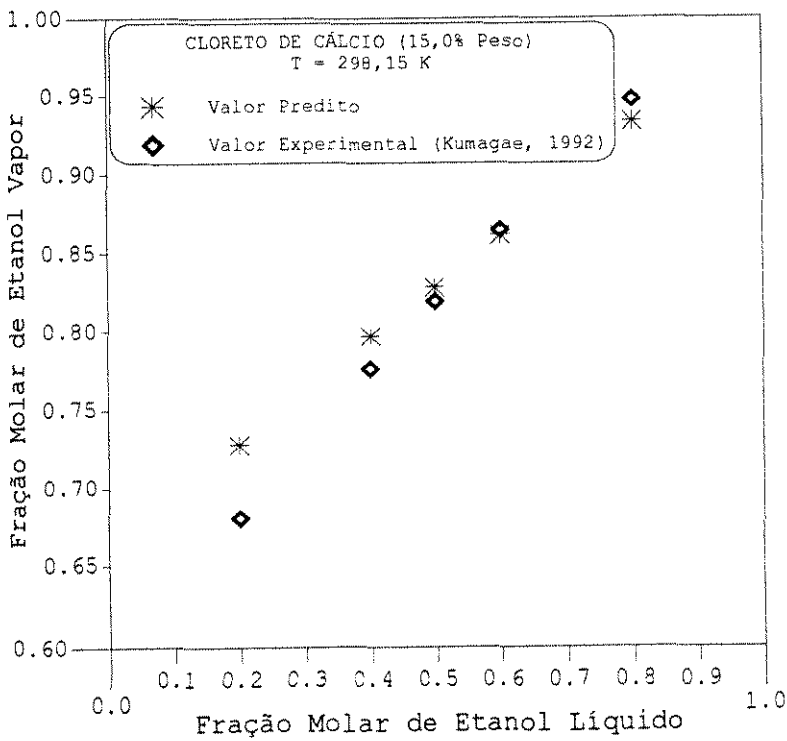


Figura 4.5 - Diagrama das Composições de Equilíbrio Líquido-Vapor.

Os dados experimentais de Kumagae e outros (1992) não foram empregados na correlação do modelo termodinâmico de Sander (1986). Desta forma, os desvios entre y_{Etanol} predito e y_{Etanol} experimental podem ser considerados razoáveis.

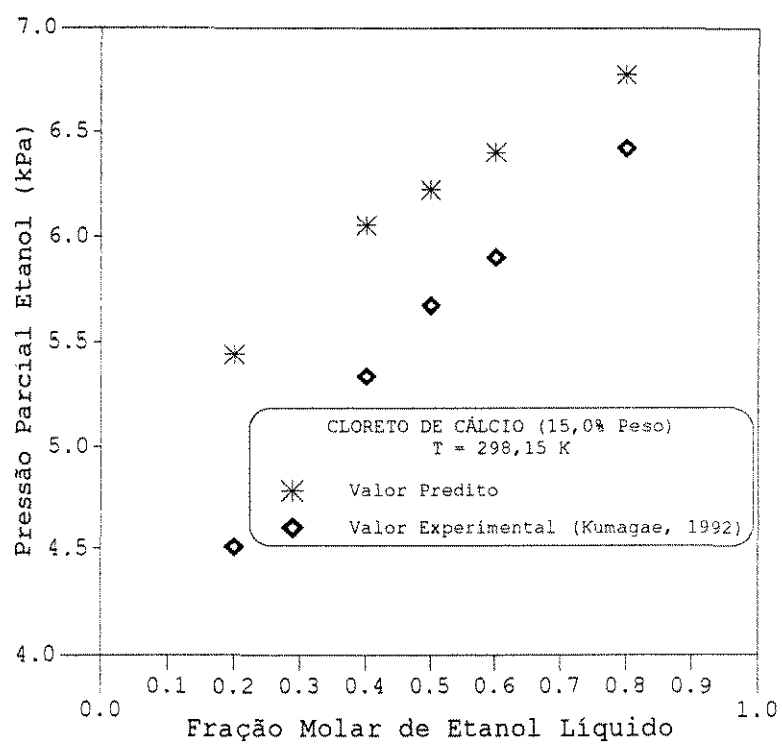


Figura 4.6 - Diagrama da Pressão de Equilíbrio Líquido-Vapor.

Levando em conta a maior flexibilidade do modelo termodinâmico de Sander (1986) em relação a outros modelos empíricos (que porventura são mais precisos, mas que são de difícil aplicação em um programa para simulação de colunas de fracionamento) a capacidade preditiva deste é bastante razoável.

4.2.3 - Configuração da Coluna de Fracionamento

Embora o programa para simulação da coluna de fracionamento salina admita a possibilidade de múltiplas alimentações de sal e de solventes, optou-se por simular a configuração mais citada na literatura, representada na Figura 4.7.

Há somente uma corrente de alimentação (1) de etanol diluído em um prato intermediário da coluna. Assume-se que esta corrente é

líquida e que está em seu ponto de saturação. Não há retiradas laterais de vapor ou líquido. Os valores básicos desta corrente estão dados na tabela 4.2.

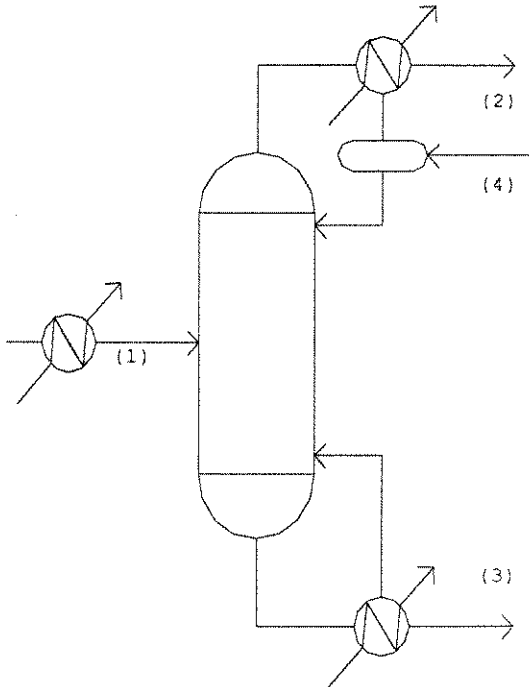


Figura 4.7 - Coluna de Fracionamento Salina: Configuração Adotada

Por exemplo, a vazão da corrente de destilado (2) está fixada em 200 mol/h. Isto corresponde a um produto de topo com pureza máxima de 99,0% molar em etanol, valor razoável tendo em vista a especificação de etanol anidro, que é de 98,2% molar (Neiva, 1987).

A eficiência de Murphree foi arbitrariamente fixada em 70,0% para todos os pratos. A pressão de operação é 1,0 atmosfera.

Tabela 4.2 - Especificação dos Fluxos de Solventes na Coluna.

		CORRENTE		
		(1)	(2)	(3)
VAZÃO TOTAL	(mol/h)	10000	200	9800
VAZÃO DE ETANOL	(mol/h)	198	-	-
VAZÃO DE ÁGUA	(mol/h)	9802	-	-
TEMPERATURA	(°C)	95	-	-
FRAÇÃO DE VAPOR	(%)	0,0	100,0	0,0

O sal (4) é alimentado unicamente na corrente de refluxo. Em termos de simulação isto corresponde a adicioná-lo no prato logo abaixo do condensador.

A vazão máxima de sal será estipulada em função de sua solubilidade nos solventes ou em função da limitação imposta pelo modelo termodinâmico, prevalecendo sempre o menor valor, em termos de fração molar de sal.

Pelos valores impostos às variáveis de operação, espera-se que a corrente de refluxo apresente composição de até 99,0% molar em etanol. Assim, a fração molar de sal na corrente de refluxo não poderá ser maior do que a solubilidade deste sal em etanol anidro. Este dado de solubilidade para os três sais, além das limitações impostas pelo modelo termodinâmico (ver capítulo 3), estão dados na tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Fração Molar de Sal na Corrente de Refluxo

Sal	Solubilidade em Etanol Anidro (Fração Molar) *	Fração Molar Máxima para $x'_{\text{ETANOL}}=0,99$	Fração Molar Máxima para $x'_{\text{ETANOL}}=0,02$	Fração Molar no Refluxo
CaCl_2	0,20 ^(a)	0,23	0,10	0,10
LiCl	0,19 ^(b)	0,31	0,15	0,15
$\text{KC}_2\text{O}_2\text{H}_3$	0,10 ^(c)	0,31	0,15	0,10

* Dados de Solubilidade, à temperatura de saturação, obtidos a partir de:

(a) Linke e Seidell (1965).

(b) Rius Miró e outros (1957).

(c) Meranda e Furter (1966).

Para o cloreto de cálcio o valor de fração molar de sal na corrente de refluxo foi estipulado em função do limite imposto pelo modelo termodinâmico para $x'_{\text{ETANOL}} = 0,02$. Isto é justificável se levarmos em conta dois fatores. Primeiramente, de uma forma aproximada, pode-se esperar que a fração molar de sal permaneça constante ao longo de toda a seção de enriquecimento, com um valor igual ao estipulado para a corrente de refluxo. Por outro lado, a corrente de líquido descendente estará bastante diluída em etanol

no prato acima do prato de alimentação de solventes, já que a corrente de alimentação é igualmente diluída. Desta forma, embora a solubilidade do cloreto de cálcio em etanol anidro seja 0,2, é preciso ater-se ao limite imposto pelo modelo termodinâmico para o caso de uma solução diluída em etanol, isto é, um valor de fração molar de sal igual a 0,1. Um comentário análogo pode ser feito com relação ao cloreto de lítio.

No caso do acetato de potássio, o que restringe a quantidade de sal alimentado é a solubilidade deste em etanol anidro, ou seja, a porcentagem molar máxima de sal na corrente de refluxo é igual a 10,0%.

Nos resultados apresentados a seguir, o grau de distribuição de etanol é definido como:

$$KF_{\text{ETOH}} = \frac{V_{N_{\text{est}}, \text{ETOH}}}{l_{1, \text{ETOH}}} \quad (4.1)$$

ou seja, a razão entre a vazão molar de etanol na corrente de destilado e a vazão molar de etanol na corrente de fundo.

A pureza da corrente de destilado, cujo fluxo molar é igual a D (mol/h), é dada, em porcentagem molar de etanol, por:

$$PD = \frac{V_{N_{\text{est}}, \text{ETOH}}}{D} \times 100 \quad (4.2)$$

O consumo específico, em Kcal/Kg de etanol, é dado por:

$$CE = \frac{Q_1 \times 10^6}{V_{N_{\text{est}}, \text{ETOH}} \times 46,0} \quad (4.3)$$

onde o consumo de energia no refeedor da coluna Q_1 está em Mcal/h.

O consumo específico CS do agente de separação, em Kg/Kg de etanol anidro produzido, é definido por:

$$CS = \frac{F_{\text{AS}} \times M_{\text{AS}}}{V_{N_{\text{est}}, \text{ETOH}} \times 46,0} \quad (4.4)$$

onde F_{AS} é o consumo total do agente de separação, líquido ou sólido, em mol/h e M_{AS} é o valor do seu peso molecular em g/mol.

A título de comparação, serão efetuadas simulações para sistemas livres de sal. Nestes a vazão de destilado será igual a 221,4 mol/h, isto é, o produto de topo terá pureza máxima de 89,43% molar (equivalente à composição do azeótropo à pressão atmosférica) para os valores apresentados na tabela 4.2.

4.3 - RESULTADOS

4.3.1 - Número de Estágios

Os sistemas indicados na tabela 4.4 operam todos à mesma razão externa de refluxo, igual a 5,0. O cloreto de cálcio requer uma coluna com menor número de estágios para efetuar uma separação equivalente à dos outros sais. Ou seja, em termos de intensidade de efeito salino, os sais poderiam ser classificados de acordo com: $\text{CaCl}_2 > \text{LiCl} > \text{KC}_2\text{O}_2\text{H}_3$.

Tabela 4.4 - Influência do Número de Estágios

Sal	N_{est}	PD (%)
LiCl	35	98,4
	40	98,8
CaCl_2	25	98,4
	28	98,8
$\text{KC}_2\text{O}_2\text{H}_3$	40	98,0
	45	98,4

É preciso observar que para um incremento de 0,4% na pureza do destilado, os sistemas operando com LiCl e $\text{KC}_2\text{O}_2\text{H}_3$ requerem um aumento de 5 estágios, ao passo que o sistema contendo CaCl_2 requer um aumento de 3 estágios.

Pode-se verificar se o critério de seleção de sais expresso na equação (2.18) é condizente com estes resultados. Já que não se dispõe de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para os sistemas, no valor de fração molar de sal estipulado, será empregada a temperatura de ponto de bolha calculada com o emprego do modelo termodinâmico de Sander (1986).

Tabela 4.5 - Fatores A_{sn} para os Sistemas Salinos

Etanol(1)- Água(2):	t_{s1}	t_{s2}	A_{s1}	A_{s2}	A_{s21}
CaCl_2	82,5	120,9	1,1788	2,0166	1,7107
$\text{KC}_2\text{O}_2\text{H}_3$	83,2	109,0	1,2105	1,3672	1,1294
LiCl	93,0	118,7	1,7408	1,8822	1,0812

Na tabela 4.5 estão dados os valores da temperatura de saturação t_{sn} ($^{\circ}\text{C}$) do binário solvente(n)-sal(s) e do fator A_{sn} , calculado de acordo com a equação (2.17). O valor de fração molar de sal é o estipulado para a corrente de refluxo.

Os valores calculados de A_{s21} confirmam a alta intensidade de efeito salino do cloreto de cálcio. No entanto, ao contrário do verificado por simulação, de acordo com esses valores o acetato de potássio apresentaria efeito salino maior do que o cloreto de lítio. Isto pode ser atribuído ao erro de predição da temperatura de saturação inerente ao modelo termodinâmico UNIQUAC/Debye-Hückel.

4.3.2 - Prato de Alimentação dos Solventes

Para cada sistema salino foi simulada uma coluna de 25 pratos. A razão externa de refluxo foi ajustada de forma que, quando a alimentação dos solventes se desse no prato ideal, todos os sistemas apresentassem valores de pureza de destilado equivalentes.

Conforme os dados mostrados na tabela 4.6, uma coluna de destilação extrativa salina requer um elevado número de pratos na

seção de esgotamento, para que se obtenha a corrente de destilado com um valor máximo de pureza.

Tabela 4.6 - Efeito do Prato de Alimentação sobre a Pureza de Destilado

Etanol-Água:	RR	Local Alimentação	PD (%)
CaCl ₂	5,3	10	97,3
		15	98,7
		16	98,8
		17	98,6
KC ₂ O ₂ H ₃	7,7	9	98,2
		11	98,7
		12	98,8
		13	98,7
LiCl	6,8	10	98,1
		13	98,8
		14	98,8
		15	98,6

A proporção N_{est}^E/N_{est}^S (Número de pratos na seção de enriquecimento/Número de pratos na seção de esgotamento) é igual a 8/15, 10/13 e 12/11 para o sistema contendo cloreto de cálcio, cloreto de lítio e acetato de potássio respectivamente. Esta proporção aumenta no sentido de um aumento no valor da razão de refluxo externa.

A título de comparação foi simulado o efeito da variação do prato de alimentação em uma coluna isenta de sal. Para obter um grau de distribuição de etanol equivalente aos sistemas salinos, esta coluna apresenta 35 pratos e opera com razão de refluxo igual a 12,4.

Uma comparação do efeito da localização do prato de alimentação dos solventes entre sistemas com e sem sal está ilustrada na figura 4.8.

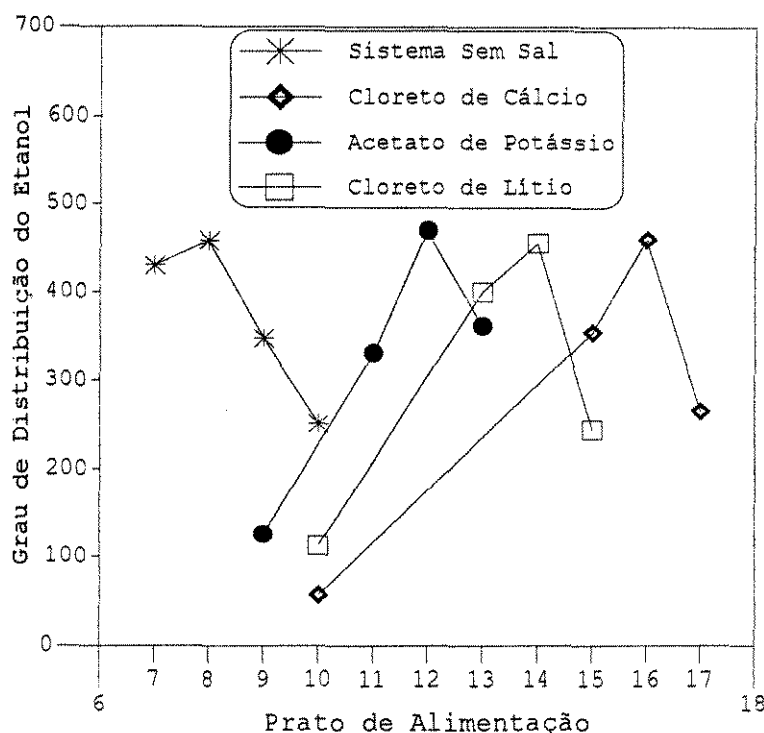


Figura 4.8 - Efeito do Local de Alimentação

A coluna de fracionamento isenta de sal requer 7 pratos na seção de esgotamento e 26 pratos na seção de enriquecimento para efetuar a mesma recuperação de etanol dos sistemas salinos. No entanto, deve-se ter em mente que a coluna operando com sal consegue maior pureza do produto de topo.

A fração molar de sal mantém-se praticamente constante em toda a seção de enriquecimento. Desta forma, o efeito salino nesta região é intenso e impõe valores menores de razão de refluxo em relação ao sistema sem sal.

Por outro lado, a fração molar de sal na seção de esgotamento diminui em virtude da alta vazão de alimentação de etanol diluído. Nesta seção o efeito salino é bem menor e, portanto, o número de pratos é necessariamente elevado de modo que todo o etanol seja removido da corrente de fundo.

A análise dos perfis de fração molar de sal, ilustrados nas figuras 4.20, 4.28 e 4.36 (linhas tracejadas), podem auxiliar na compreensão deste comportamento.

Na figura 4.9 estão ilustrados, para a coluna contendo cloreto de cálcio, os perfis de fração molar de etanol na fase vapor para três diferentes locais de alimentação.

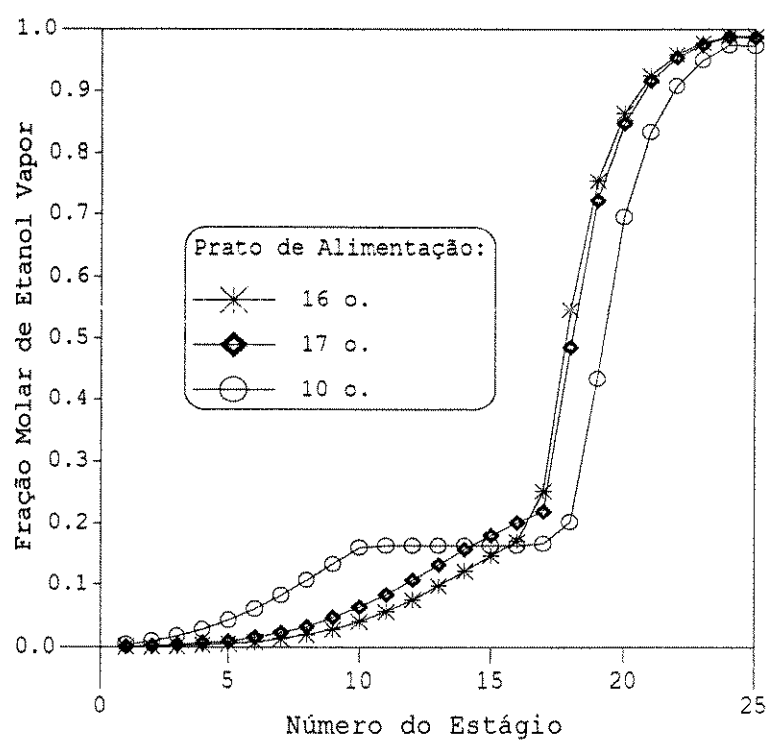


Figura 4.9 - Perfil de Fração Molar de Etanol na Fase Vapor

Para uma alimentação no prato 10 verifica-se a ocorrência de uma região, entre o 10º e o 17º prato, onde virtualmente não há enriquecimento da fase vapor (região de "pinch").

4.3.3 - Influência da Temperatura de Alimentação

Verificou-se em estudos preliminares que a diminuição da temperatura de alimentação favorece a obtenção de um produto de topo mais rico em etanol.

Deste modo optou-se por iniciar a simulação de uma coluna de fracionamento sendo alimentada por uma corrente fria de etanol. A temperatura desta corrente foi gradativamente aumentada, e a razão de refluxo ajustada de modo que a pureza do destilado se mantivesse muito próxima de 98,8% molar em cada sistema.

Conforme os dados apresentados na tabela 4.7, esta mudança da condição térmica da alimentação tende a aumentar a razão de refluxo necessária para que a pureza do destilado permaneça inalterada.

Tabela 4.7 - Influência da Temperatura de Alimentação.

Sal	N _{est}	PD (%)	t ^F	RR	Q ₁	ΔH ^F + Q ₁
KC ₂ O ₂ H ₃	25	98,8	25	3,8	22,85	22,85
	"	"	50	4,9	20,37	24,97
	"	"	75	6,2	18,28	27,48
	"	"	95	7,6	17,30	30,18
LiCl	25	98,8	25	3,0	21,48	21,48
	"	"	50	4,2	19,25	23,85
	"	"	75	5,5	17,22	26,42
	"	"	95	6,8	16,12	29,00
CaCl ₂	20	98,7	25	3,2	21,71	21,71
	"	"	50	4,0	18,66	23,26
	"	"	75	5,2	16,38	25,58
	"	"	95	6,3	14,84	27,72

No entanto, este aumento no valor da razão de refluxo não chega a ocasionar um aumento considerável no valor da carga térmica do refeedor Q₁(Mcal/h). Esta é virtualmente determinada pelo conteúdo energético da alimentação.

Por outro lado, se a energia ΔH^F (Mcal/h) necessária para aquecer a alimentação de etanol de 25 °C à temperatura t^F não for obtida a partir de uma corrente quente disponível no processo, o pré-aquecimento torna-se antieconômico.

4.3.4 - Influência da Fração Molar de Etanol na Corrente de Alimentação dos Solventes

Optou-se por testar a variação do prato e da temperatura de alimentação para um valor maior de fração molar de etanol na alimentação. Para tanto, diminuiu-se o valor da vazão de água nesta corrente, permanecendo o valor da vazão de etanol inalterado. A porcentagem molar de etanol foi fixada em 10,65% molar (45° GL). A alimentação está na forma de líquido saturado e a vazão de destilado foi mantida constante (tabela 4.8).

Tabela 4.8 - Especificação dos Fluxos de Solventes.

		CORRENTE*		
		(1)	(2)	(3)
VAZÃO TOTAL	(mol/h)	1859,750	200,0	1659,750
VAZÃO DE ETANOL	(mol/h)	198,0	-	-
VAZÃO DE ÁGUA	(mol/h)	1661,750	-	-
TEMPERATURA	(°C)	86,0	-	-
FRAÇÃO DE VAPOR	(%)	0,0	100,0	0,0

*Vide figura 4-7

Foi simulada uma coluna de 20 estágios para todos os sais. A razão externa de refluxo foi ajustada em 1,40 para o sistema contendo cloreto de cálcio, 2,57 para o cloreto de lítio e 3,85 para o acetato de potássio.

Primeiramente foi verificado o efeito do teor de etanol na alimentação sobre a proporção entre o número de pratos na seção de enriquecimento e o número de pratos na seção de esgotamento (N_{est}^E/N_{est}^S).

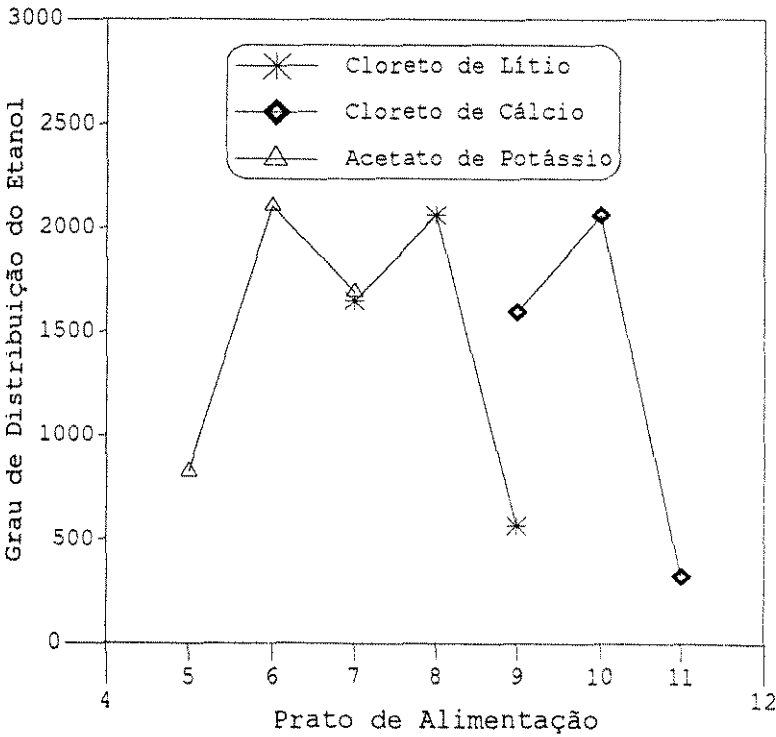


Figura 4.10- Efeito do Local de Alimentação dos Solventes.

Conforme ilustrado na figura 4.10, a proporção N_{est}^E/N_{est}^S tende a aumentar com o aumento da porcentagem de etanol na alimentação (13/5 para o acetato de potássio, 11/7 para o cloreto de lítio e 9/9 para o cloreto de cálcio).

O efeito da temperatura de alimentação foi analisado efetuando-se o mesmo procedimento de simulação do item 4.3.3. Observou-se o aumento da razão externa de refluxo, com o aumento da temperatura de alimentação, necessário para que a pureza do destilado se mantivesse constante (tabela 4.9). No entanto, esta variação não se mostrou tão acentuada como no caso da alimentação com 1,98% molar de etanol.

Tabela 4.9 - Influência da Temperatura de Alimentação.

Sal	N_{est}	PD (%)	t^F	RR	Q_1	$\Delta H^F + Q_1$
KC ₂ O ₂ H ₃	20	98,9	25	3,52	11,35	11,35
	"	"	55	3,68	10,54	11,66
	"	"	86	3,85	9,70	11,99
LiCl	20	98,9	25	2,33	9,19	9,19
	"	"	55	2,43	8,27	9,39
	"	"	86	2,57	7,39	9,67
CaCl ₂	20	98,9	25	1,23	6,93	6,93
	"	"	55	1,29	5,92	7,04
	"	"	86	1,40	4,97	7,26

Como no caso anterior, o consumo de energia no refeedor é determinado principalmente pela temperatura de alimentação.

4.3.5 - Influência da Quantidade de Sal Dissolvido no Refluxo

Todos os sistemas simulados apresentam 25 estágios. O teor de etanol na alimentação é de 1,98% molar. A razão de refluxo foi fixada em 6,0 para o sistema contendo cloreto de cálcio, 9,5 para o acetato de potássio e 8,0 para o cloreto de lítio.

Em cada sistema manteve-se constante a vazão da corrente de refluxo e diminuiu-se progressivamente a fração molar de sal dissolvido na mesma.

O efeito desta diminuição sobre a pureza do destilado está ilustrado na figura 4.11.

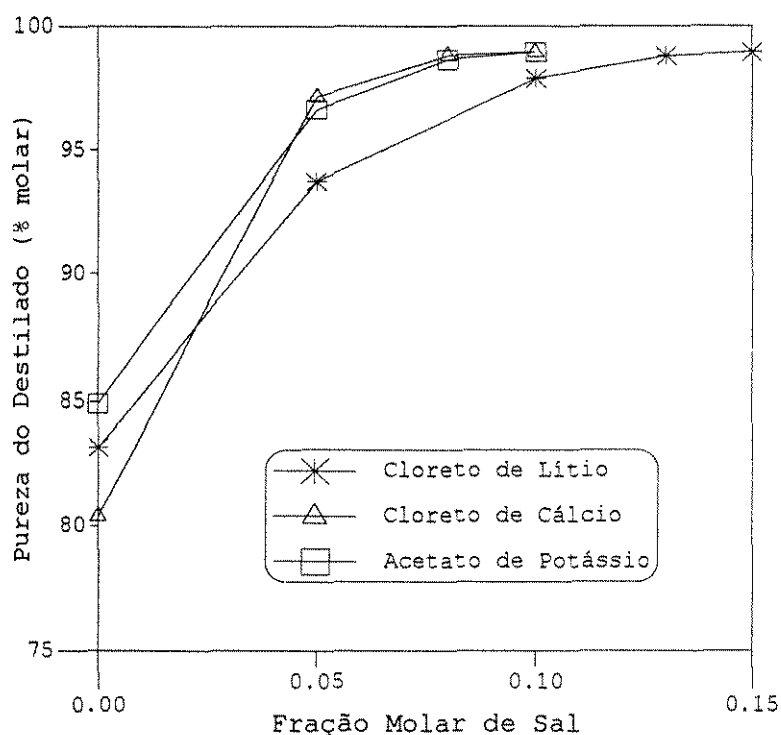


Figura 4.11 - Efeito da Fração Molar de Sal no Refluxo sobre a Pureza do Destilado.

Na região testada de fração molar de sal (de 0,05 a 0,15 para o cloreto de lítio, e de 0,05 a 0,1 para o cloreto de cálcio e acetato de potássio) o valor da pureza de destilado mantém-se acima do ponto de azeotropia. Todos os sistemas mostraram-se pouco sensíveis a uma variação de 0,02 no valor da fração molar de sal. Esta característica pode ser aproveitada em um estudo mais aprofundado de busca do valor ótimo de vazão de sal adicionado à coluna.

Observou-se também que a presença do sal no refeedor tende a elevar a temperatura de ebulição em alguns graus Celsius. Desta forma, há aumento, ainda que mínimo, da carga térmica do refeedor resultante da presença do sal (figura 4.12).

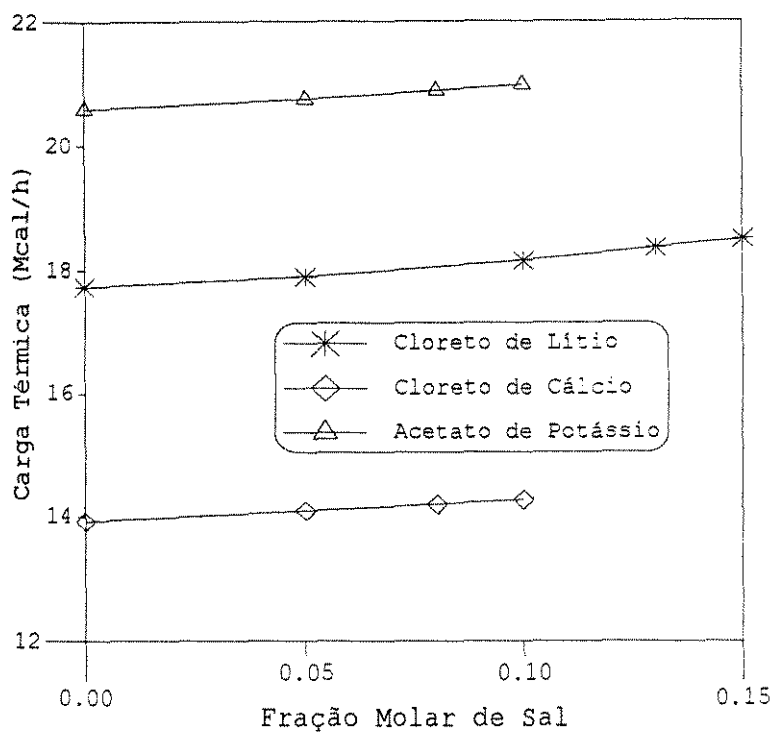


Figura 4.12 - Efeito da Fração Molar de Sal no Refluxo sobre a Carga Térmica do Refervedor.

Foi efetuada uma comparação, em termos de consumo específico do agente de separação, com os resultados publicados por Black (1980) para a destilação azeotrópica e extrativa do etanol com agentes de separação líquidos.

Tabela 4.10 - Consumo Específico do Agente de Separação para Diferentes Processos de Desidratação do Etanol

Agente de Separação	x^F (%)	M_{AS}	PD (%)	CS
$CaCl_2$	1,98	110,99	99,0	1,623
$CaCl_2$	10,65	"	99,0	0,379
$LiCl$	1,98	42,40	98,9	1,313
$LiCl$	10,65	"	99,0	0,421
$KC_2O_2H_3$	1,98	98,14	99,0	2,272
$KC_2O_2H_3$	10,65	"	99,0	0,921
Pentano	82,86	72,15	100,0	4,692
Benzeno	85,64	78,11	100,0	5,425
Etileno Glicol	85,64	62,07	100,0	5,506

Na tabela 4.10 estão colocados os consumos específicos CS de agente de separação (kg do agente de separação/kg de etanol produzido) para os sistemas salinos com teor de etanol na alimentação de 1,98% e 10,65% molar. No caso da alimentação contendo 10,65% molar de etanol foram empregados os resultados da simulação efetuada no item 4.3.4.

Nos sistemas contendo agentes líquidos de separação o consumo específico CS foi calculado para uma produção de 198,012 moles por hora de destilado com pureza de 100,0% molar de etanol.

Conforme os resultados, o consumo específico do agente de separação para os sistemas salinos é virtualmente menor do que no caso dos sistemas contendo agentes líquidos de separação, ainda que a alimentação nestes sistemas seja mais concentrada em etanol. Entre os sistemas salinos destacam-se aqueles contendo cloreto de cálcio e cloreto de lítio.

Embora apresente o maior valor de massa molecular, o cloreto de cálcio mostra-se particularmente eficiente para uma alimentação de 10,65% molar de etanol. Isto é devido ao baixo valor de razão de refluxo ($RR = 1,4$) que o intenso efeito deste sal permite.

O cloreto de lítio é o agente de separação com menor valor de massa molecular e, portanto, apresenta baixos valores de CS. No entanto, para a alimentação de 10,65% molar de etanol seu valor de CS é maior do que no caso do cloreto de cálcio. Isto deve-se ao fato do sistema que contém cloreto de lítio operar com valores maiores de refluxo ($RR = 2,57$) e de fração molar de sal no refluxo (15% molar).

4.3.6 - Influência da Razão de Refluxo

Os sistemas salinos simulados apresentam todos 25 estágios. O teor de etanol na alimentação é igual a 1,98% molar. Para efeito de comparação foi testado o efeito da razão de refluxo sobre uma coluna de 40 estágios isenta de sal.

Na figura 4.13 está ilustrado o efeito da razão de refluxo sobre o grau de distribuição do etanol. Este mostra-se mais

sensível à variação da razão de refluxo no caso da coluna contendo cloreto de cálcio.

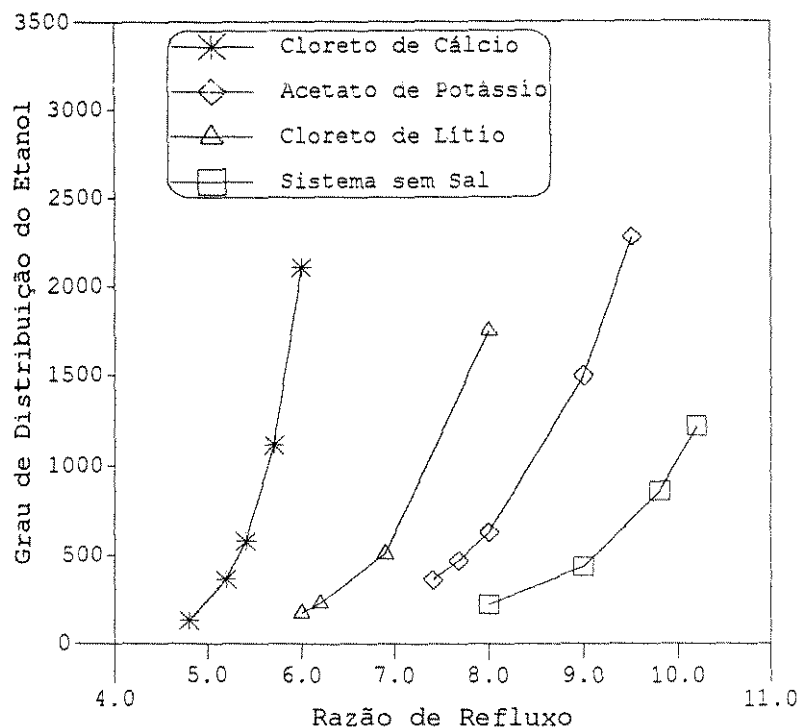


Figura 4.13 - Efeito da Razão de Refluxo.

De uma forma geral, em relação ao sistema sem sal, os sistemas salinos apresentam maior taxa de aumento do grau de distribuição de etanol com o aumento da razão de refluxo.

O valor da pureza do destilado, em função do consumo específico de energia no retervedor, está ilustrado na figura 4.14. Todos os sistemas apresentam maior incremento do consumo específico de energia na região de 98,7 a 99,0% molar de etanol.

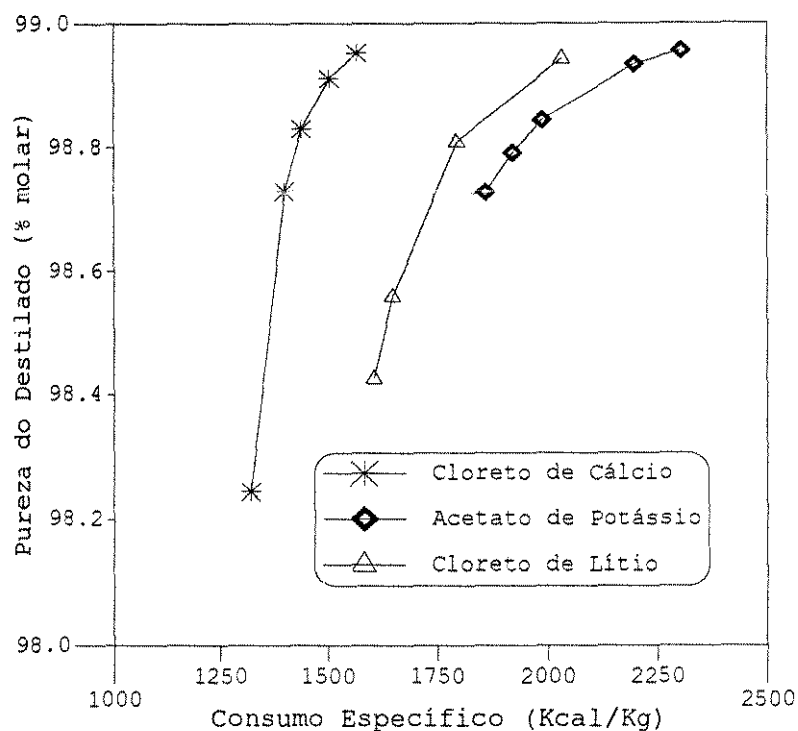


Figura 4.14 - Consumo Específico de Energia vs. Pureza do Destilado.

4.3.7 - Local de Alimentação do Sal

Em todos os casos práticos de destilação extrativa salina, o agente de separação é alimentado por dissolução na corrente de refluxo da coluna de fracionamento (Furter, 1972). Deste modo, o efeito salino é bastante intenso na região de enriquecimento, e é bem menor na seção de esgotamento da coluna.

Pode-se verificar por simulação o efeito da alimentação simultânea de sal na corrente de refluxo e no prato de alimentação dos solventes. Esta configuração está ilustrada na figura 4.15.

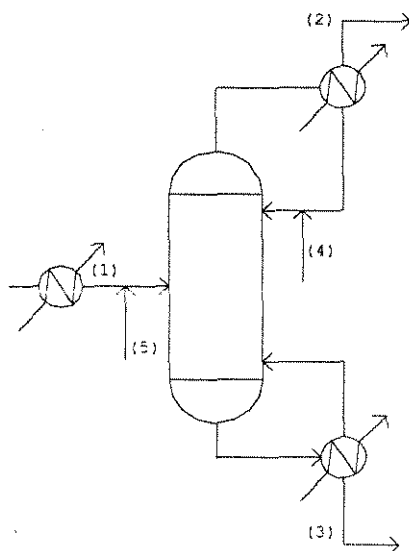


Figura 4.15 - Sistema com Duas Alimentações de Sal.

A vazão de sal $F_s(1)$ na corrente (1) foi ajustada em função dos seguintes fatores:

- Fração molar máxima de sal admitida pelo modelo termodinâmico na corrente (1) de alimentação, $x_s^M(1)$
- Solubilidade do sal na corrente (1) de alimentação, $S_s(1)$.
- Vazão de sal $F_s(4)$ na corrente de refluxo.
- Vazão máxima de sal $VS^M(3)$ na corrente de fundo (3).

A vazão máxima de sal $VS^M(3)$ (mol/h) na corrente de fundo é dada por:

$$VS^M(3) = \frac{xf_s^M(3) \cdot L(3)}{1 - xf_s^M(3)} \quad (4.5)$$

$L(3)$ é a vazão de solventes na corrente de fundo (3). O termo $xf_s^M(3)$ representa a fração molar máxima de sal nesta corrente. Este termo é determinado a partir de $S_s(3)$ (solubilidade do sal em fração molar) ou $x_s^M(3)$ (fração molar máxima de sal admitida pelo modelo termodinâmico), prevalecendo sempre o menor valor (tabela 4.11). Admite-se que a corrente 3 é constituída essencialmente de água e sal.

Tabela 4.11 - Valores Máximos de Fração Molar de Sal no Sistema

	Sal		
	CaCl ₂	KC ₂ O ₂ H ₃	LiCl
S _s (3) *	0,36 ^(a)	0,50 ^(b)	0,35 ^(c)
x _s ^M (3)	0,10	0,15	0,15
xf _s ^M (3)	0,10	0,15	0,15
VS ^M (3)	1089	1729	1729
S _s (1) *	0,357 ^(d)	0,493 ^(e)	0,347 ^(f)
x _s ^M (1)	0,10	0,15	0,15
xf _s ^M (1)	0,10	0,15	0,15

* Dados de Solubilidade obtidos de:

(a), (d) Perry e Chilton (1986).

(b), (e) Meranda e Furter (1966).

(c), (f) Rius Miró e outros (1957).

A vazão máxima de sal Fs^M(1) que pode ser alimentado na corrente de alimentação, é dada por:

$$Fs^M(1) = VS^M(3) - Fs(4) \quad (4.6)$$

É preciso ter em mente que, além da restrição acima, a fração molar de sal na corrente de alimentação (1) não poderá superar os valores de xf_s^M(1) dados na tabela 4.11 para 1,98% molar de etanol na alimentação.

No caso do acetato de potássio, optou-se por manter a fração molar de sal constante ao longo de toda a coluna, alimentando a corrente de solventes (1) com valor de fração molar de sal igual a 0,1.

Para o cloreto de lítio e o cloreto de cálcio este procedimento não pôde ser adotado. Em tais casos, a vazão de sal na corrente 1, Fs(1), supera o valor máximo Fs^M(1). Portanto, a vazão de sal alimentado no prato intermediário da coluna foi ajustada de acordo com a equação 4.6.

Os resultados mostrados na tabela 4.12 mostram a redução da razão de refluxo possibilitada pelo uso de dois pontos de alimentação de sal. Para todos os sistemas foi mantida constante a pureza do destilado em 98,6% molar de etanol. O valor da

temperatura da corrente de alimentação foi mantido igual a 95 °C. Os valores de vazão de sal estão em moles por hora.

Tabela 4.12 - Influência do Local de Alimentação do Sal

Sal	Fs (4)	Fs (1)	VS (3)	RR	CE
$KC_2O_2H_3$	156	-	156	7,00	1780
	100	1111	1211	4,50	1435
LiCl	219	-	219	6,20	1647
	141	1588	1729	4,00	1515
$CaCl_2$	112	-	112	5,05	1368
	40	1049	1089	1,82	1080

Conforme verificado no item 4.3.5, o aumento da vazão de sal alimentado à coluna tende a elevar a carga térmica do refeedor. Para os sistemas contendo cloreto de cálcio e cloreto de lítio foi diminuída a vazão de sal na corrente de alimentação dos solventes, a fim de verificar se há ocorrência de um mínimo no consumo específico de energia no refeedor. A razão de refluxo foi aumentada no sentido de manter-se o destilado com um valor de pureza igual a 98,6% molar.

Este mínimo consumo específico de energia foi observado, dentro dos limites de vazão de sal adotados, somente para o sistema contendo cloreto de cálcio, conforme ilustrado na figura 4.16.

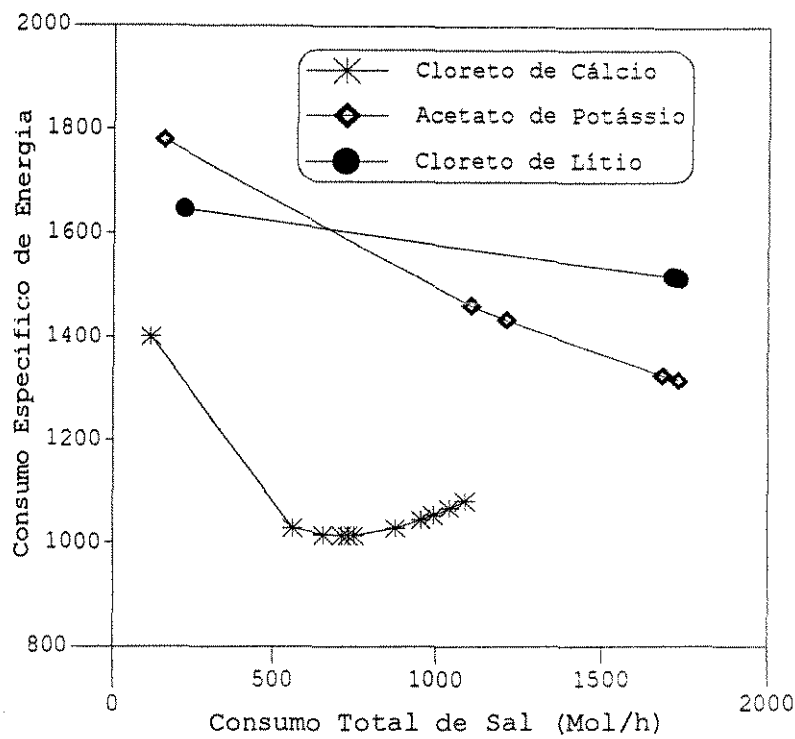


Figura 4.16 - Influência do Consumo Total de Sal sobre o Consumo Específico de Energia.

À direita deste ponto de mínimo, o aumento da carga térmica no refulvador é determinado pelo aumento da temperatura de equilíbrio resultante, por sua vez, do aumento de fração molar de sal no refulvador. À sua esquerda o aumento se dá em virtude do aumento no valor da razão de refluxo, necessário para compensar a diminuição da vazão de sal na corrente de alimentação (1).

No caso do cloreto de lítio, a diminuição da vazão de sal $F_s(1)$ ocasionou aumento do consumo específico de energia no refulvador. Para um valor de consumo total de sal maior que 600 moles/h, o consumo específico do sistema contendo cloreto de lítio passa a ser maior do que o do sistema contendo acetato de potássio.

Para o sistema contendo acetato de potássio aumentou-se o valor de $F_s(1)$ de modo que a vazão total de sal atingisse o limite de 1729 mol/h. Este procedimento proporcionou diminuição do consumo específico de energia no refulvador (figura 4.16). Em todos os pontos simulados, manteve-se o valor da pureza de destilado constante em 98,6% molar.

Embora este procedimento tenha proporcionado redução do consumo de energia, somente um estudo mais detalhado poderá

precisar até que ponto esta redução é viável à custa de um aumento no consumo de sal.

4.3.8 - Análise dos Perfis de Temperatura e de Fração Molar

A tabela 4.13 fornece as características dos sistemas cujos perfis são analisados.

Tabela 4.13 - Características dos Sistemas Representados nos Perfis.

Alimentações de Sal	Sal	Número de Estágios	Prato de Alimentação	Teor de Etanol na Alimentação (% molar)
1	CaCl ₂	25	16	1,98
2	"	"	15	"
1	"	20	10	10,65
1	LiCl	25	14	1,98
2	"	"	13	"
1	"	20	8	10,65
1	KC ₂ O ₂ H ₃	25	13	1,98
2	"	"	12	"
1	"	20	6	10,65

Foram levantados os perfis de temperatura e de fração molar para dois valores diferentes de concentração de etanol na corrente de alimentação dos solventes. Foram incluídos também os perfis para o caso de duas alimentações de sal.

O perfil de temperatura ao longo da coluna, para 1,98% molar de etanol na alimentação, é bastante influenciado pela presença do sal. Conforme ilustrado nas figuras 4.17 e 4.25 a elevação do ponto de bolha ocasiona uma descontinuidade mais acentuada no perfil de temperatura a partir do prato de alimentação dos solventes, no caso em que a alimentação do sal se dá unicamente na corrente de refluxo. É justamente a partir do prato de alimentação dos solventes que a fração molar de sal na fase líquida diminui,

possibilitando a queda da temperatura nos pratos da seção de esgotamento.

O aumento progressivo da temperatura, na seção de enriquecimento, é devido à diminuição da fração molar de etanol na fase líquida no sentido descendente da coluna, ou seja, na região rica em água a elevação do ponto de bolha tende a se acentuar. O sistema contendo acetato de potássio é uma exceção, já que apresenta um perfil contínuo de temperatura (figura 4.33). Conforme visto no item 4.2.2, este sal não ocasiona um aumento significativo do ponto de bolha do binário etanol-água, como é o caso dos outros sais.

A este efeito é preciso acrescentar o fato de que a fração molar do sal aumenta nos primeiros pratos acima do prato de alimentação (Figuras 4.20, 4.28 e 4.36). É possível observar nos perfis de fração molar de sal um ponto de máximo nesses pratos.

Estas duas características revelaram-se particularmente significativas no caso dos sistemas contendo cloreto de cálcio e cloreto de lítio. A análise dos valores de temperatura e de vazão molar de vapor e de líquido nos pratos acima da alimentação auxilia na compreensão deste comportamento. Conforme os dados da tabela 4.14, o vapor que entra no prato 18 a 112,9 °C ocasiona a evaporação de parte do líquido proveniente do prato 19. Já que a vazão molar de sal é constante ao longo de toda a coluna, o valor de fração molar de sal aumenta no prato 18. A diminuição do valor da fração molar de sal no prato 17 é decorrente da condensação de vapor que provém do prato 16 a 95,7 °C.

Tabela 4.14 - Dados de Vazão Molar e Temperatura para o Sistema Contendo Cloreto de Cálcio.

Estágio	t_e	L_e	V_e	x_s
20	83,1	1011,8	-	0,100
19	85,0	980,2	1211,8	0,103
18	98,7	968,6	1180,2	0,104
17	112,9	1011,6	1168,6	0,100
16	95,7	-	1211,6	-

A descontinuidade do perfil de temperatura é atenuada pela complementação de sal na corrente de alimentação dos solventes. A fração molar de sal mantém-se praticamente constante ao longo de toda a coluna, mantendo portanto o mesmo grau de elevação da temperatura do ponto de bolha (figuras 4.20, 4.28 e 4.36).

No prato de alimentação dos solventes ocorre pequena queda de temperatura nos sistemas contendo cloreto de cálcio e cloreto de lítio, devido ao valor da temperatura da alimentação (figura 4.17 e 4.25). Esta foi mantida em 95 °C, independentemente da presença do sal, o que equivale a alimentar uma solução líquida salina não-saturada.

Para duas alimentações do agente de separação, os perfis de fração molar de sal apresentam um ponto de máximo nos pratos acima da alimentação dos solventes, resultado do comportamento exposto acima.

Nas figuras 4.18, 4.26 e 4.34 fica explícito o resultado da utilização de dois pontos de alimentação de sal: a fração molar de etanol na fase vapor aumenta na região de esgotamento. Particularmente para o cloreto de cálcio este aumento é bastante significativo.

De uma forma geral, o aumento da fração molar de etanol na alimentação dos solventes não introduz muitas modificações nos perfis de temperatura e de fração molar de sal.

Por outro lado, os perfis de fração molar de etanol na fase líquida (figuras 4.23, 4.31 e 4.39) indicam melhor aproveitamento dos pratos da seção de esgotamento do que no caso dos sistemas com alimentação mais diluída em etanol (figuras 4.19, 4.27, 4.35).

Esta característica sugere a viabilidade que há no emprego de um sistema de pré-concentração do etanol, o que permitiria o uso de uma coluna de desidratação de menores dimensões.

A seguir são apresentados os perfis, agrupados de acordo com o sal utilizado.

◆ Perfis para os Sistemas Contendo Cloreto de Cálcio

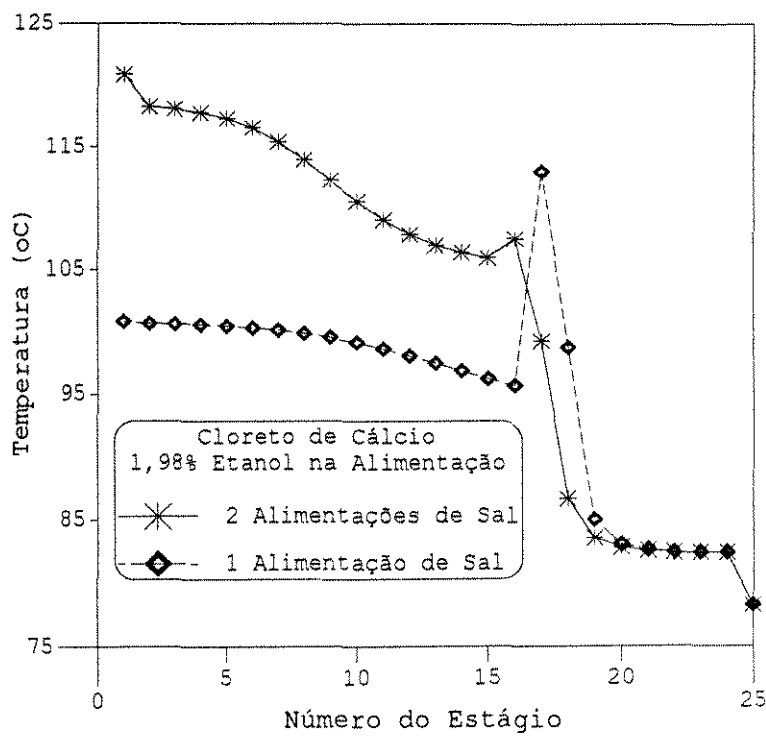


Figura 4.17 - Perfil de Temperatura.

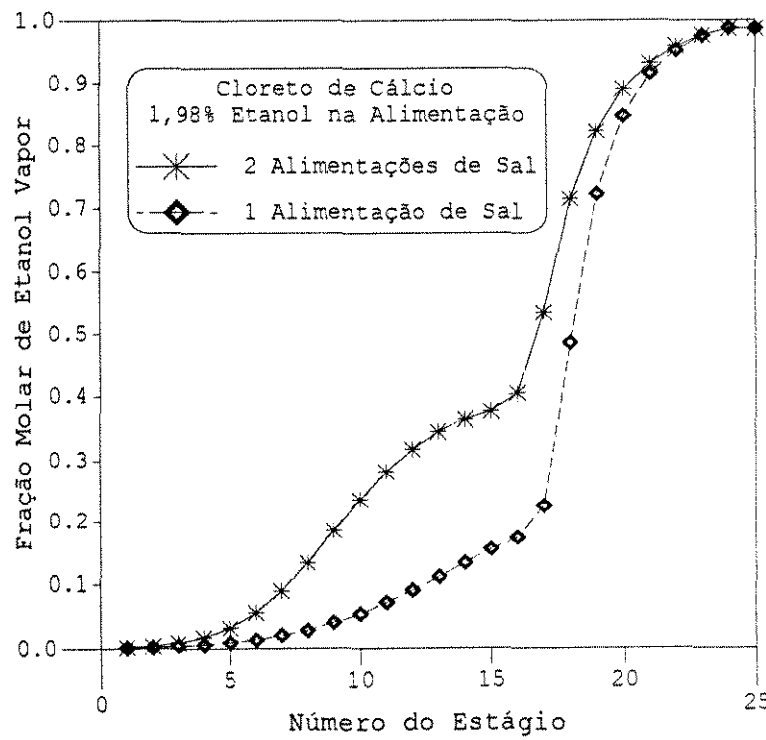


Figura 4.18 - Perfil de Fração Molar de Etanol na Fase Vapor.

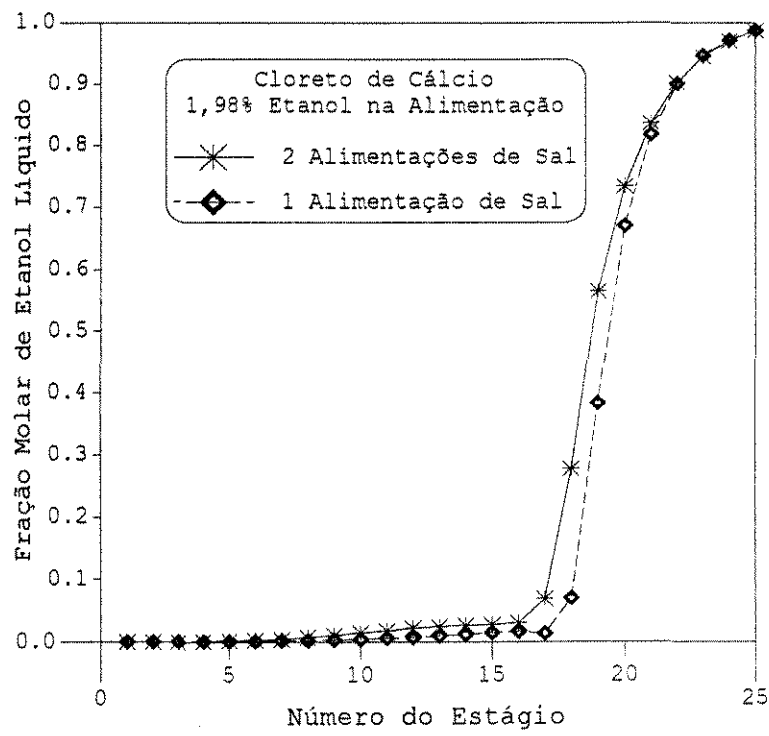


Figura 4.19 - Perfil de Fração Molar de Etanol na Fase Líquida.

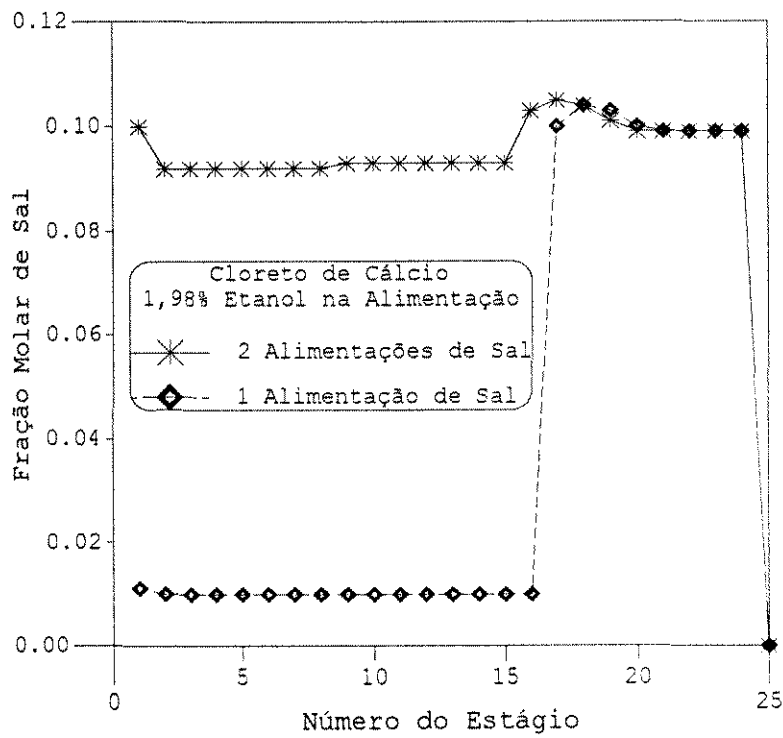


Figura 4.20 - Perfil de Fração Molar de Sal.

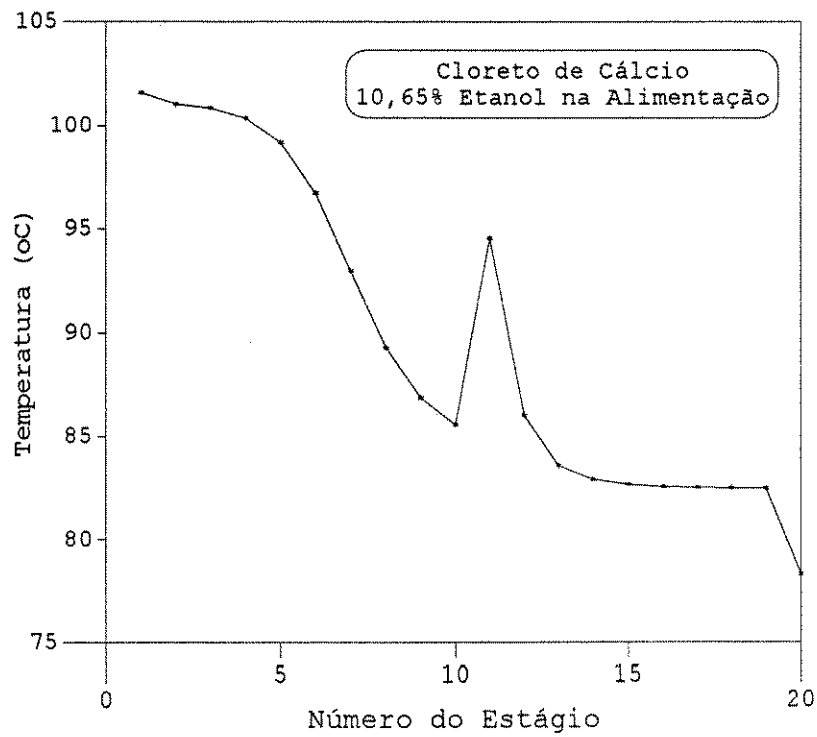


Figura 4.21 - Perfil de Temperatura.

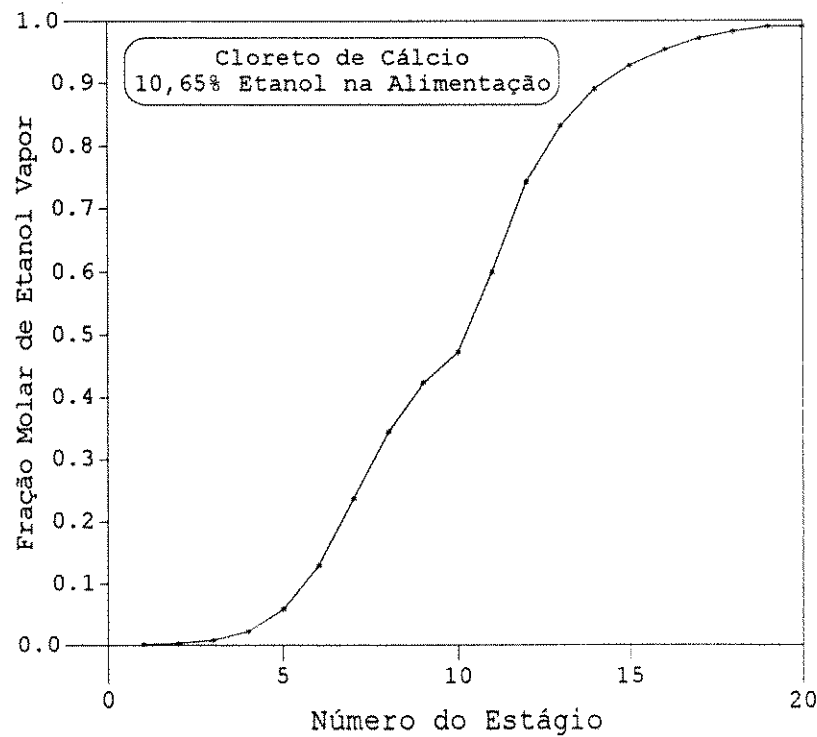


Figura 4.22 - Perfil de Fração Molar na Fase Vapor.

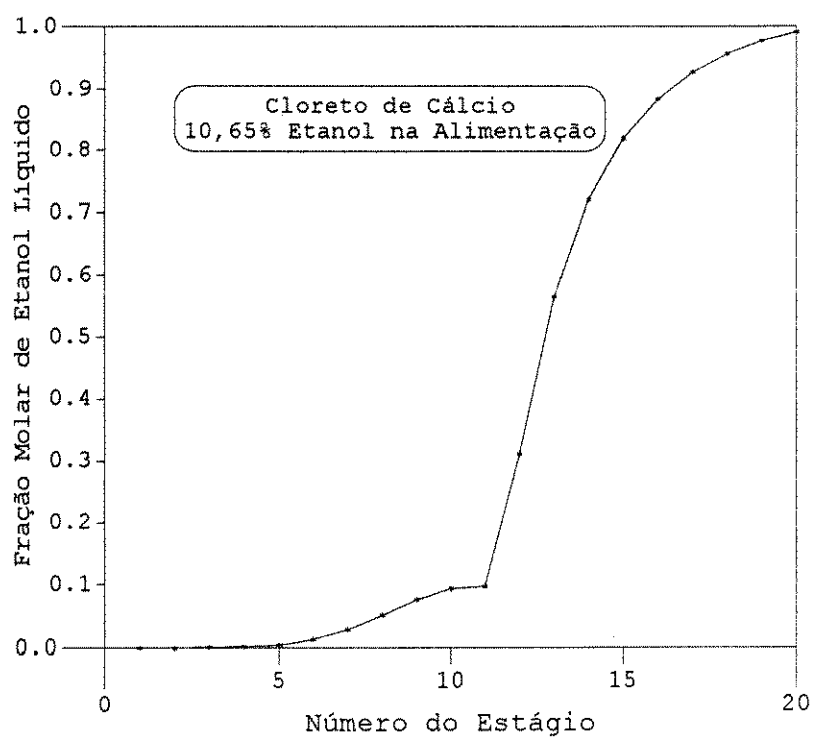


Figura 4.23 - Perfil de Fração Molar de Etanol na Fase Líquida.

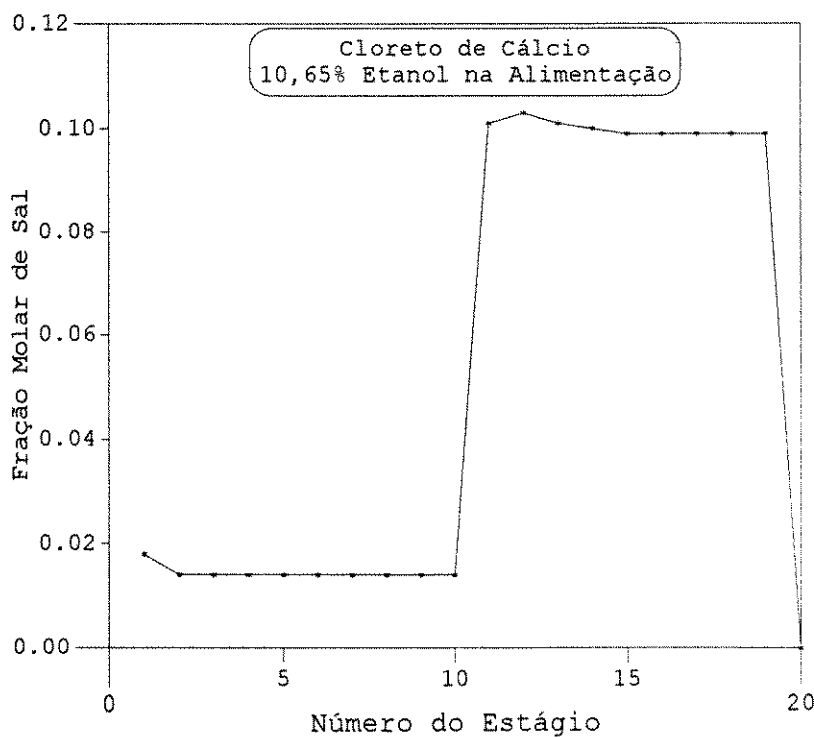


Figura 4.24 - Perfil de Fração Molar de Sal.

◆ Perfis para Sistema Contendo Cloreto de Lítio

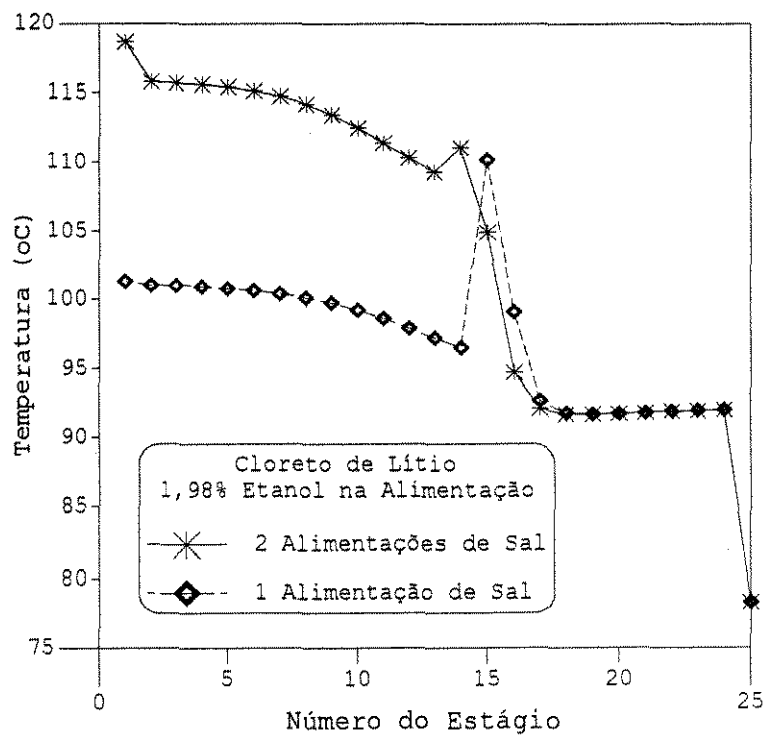


Figura 4.25 - Perfil de Temperatura.

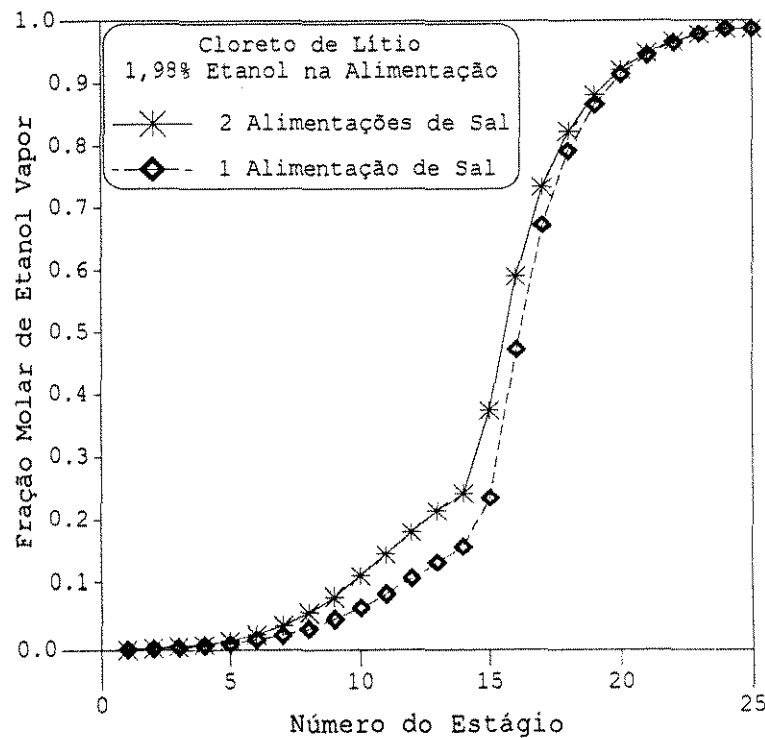


Figura 4.26 - Perfil de Fração Molar de Etanol na Fase Vapor.

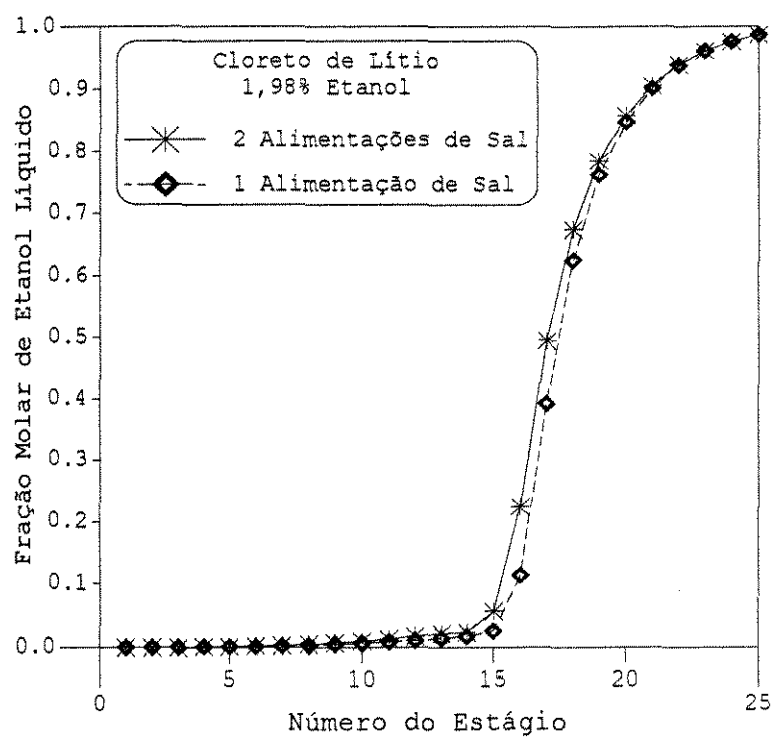


Figura 4.27 - Fração Molar de Etanol na Fase Líquida.

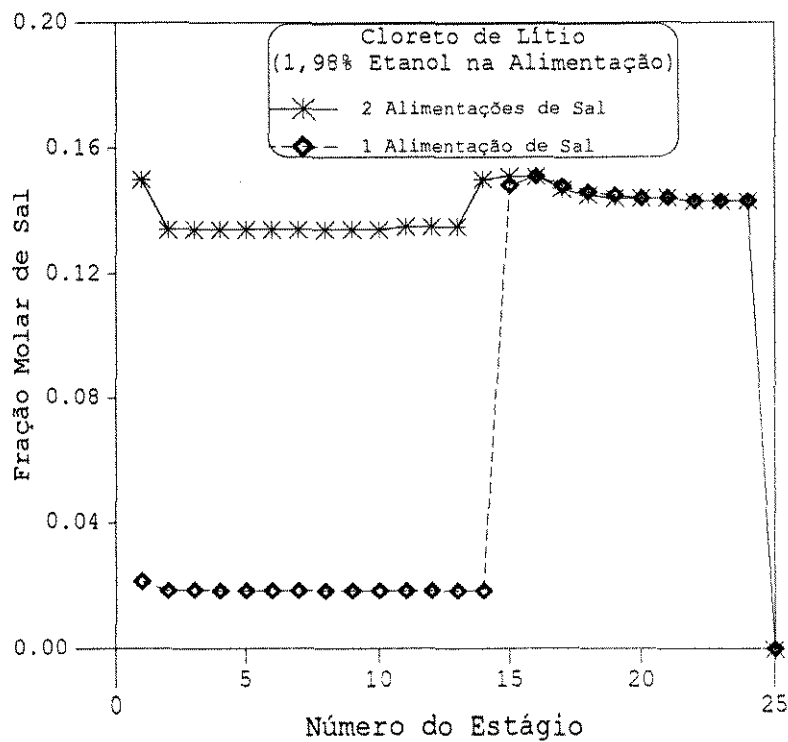


Figura 4.28 - Perfil de Fração Molar de Sal.

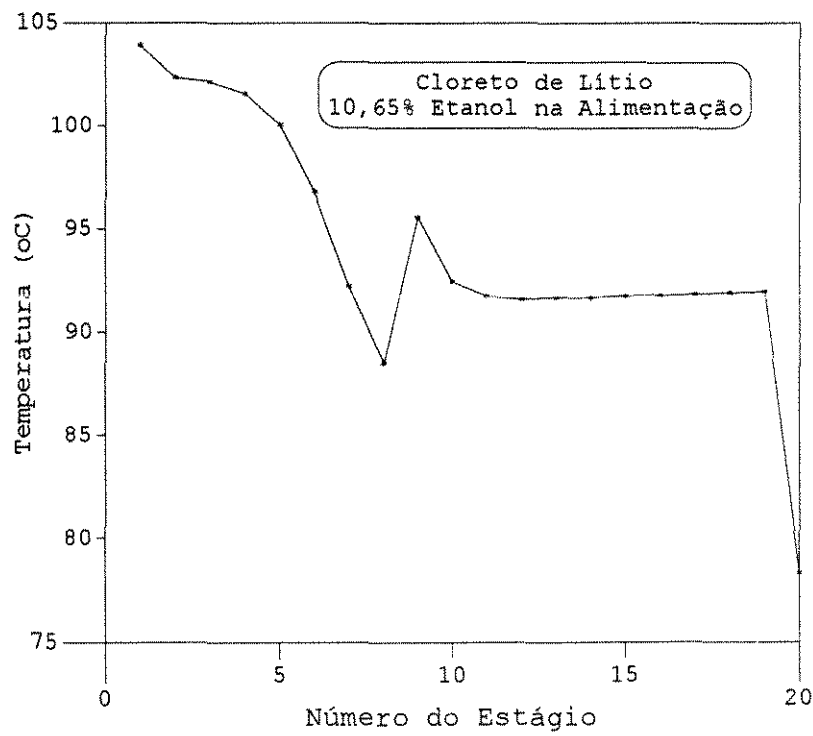


Figura 4.29 - Perfil de Temperatura.

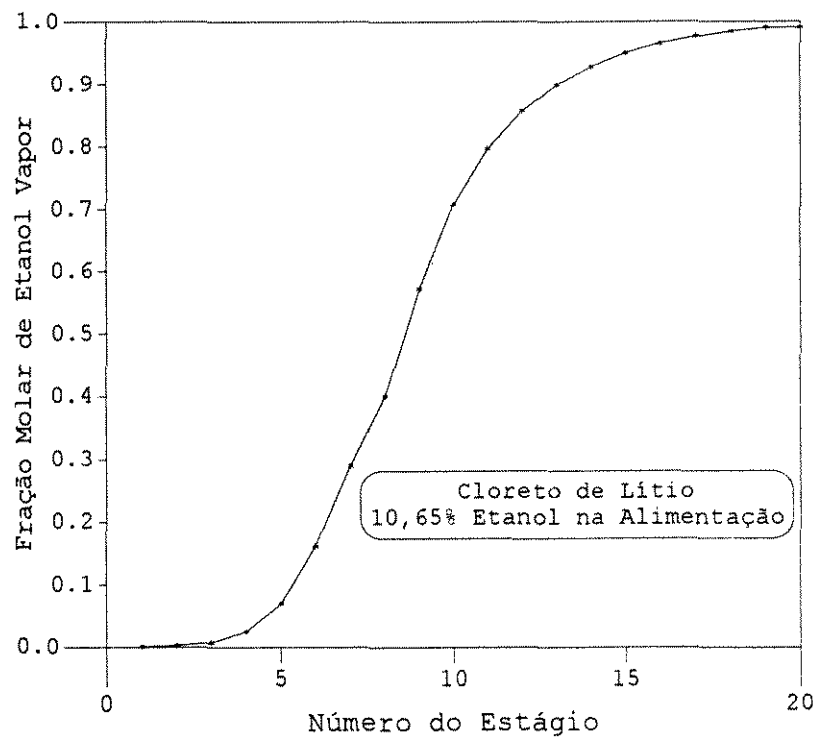


Figura 4.30 - Perfil de Fração Molar de Etanol na Fase Vapor.

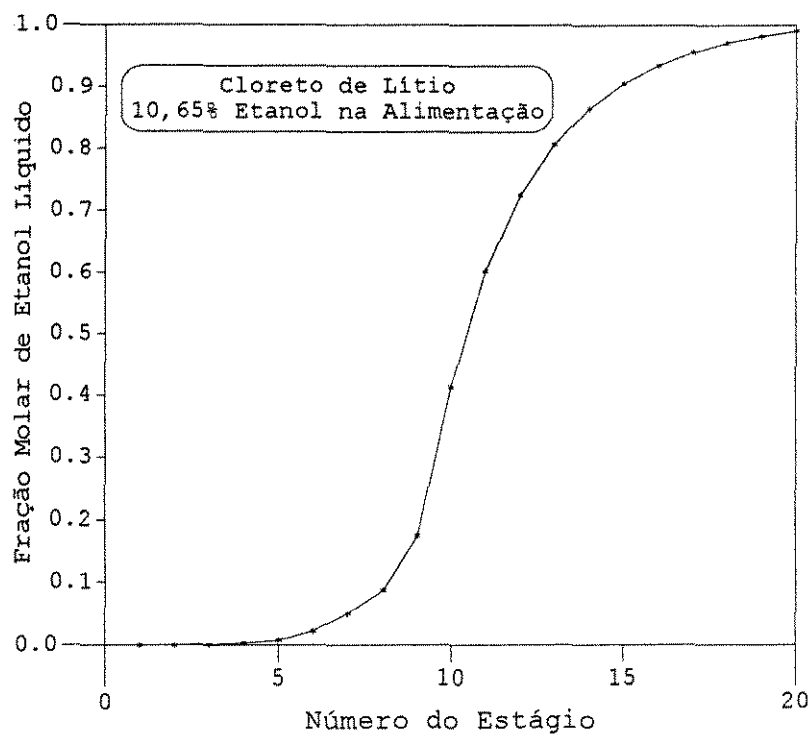


Figura 4.31 - Perfil de Fração Molar de Etanol na Fase Líquida.

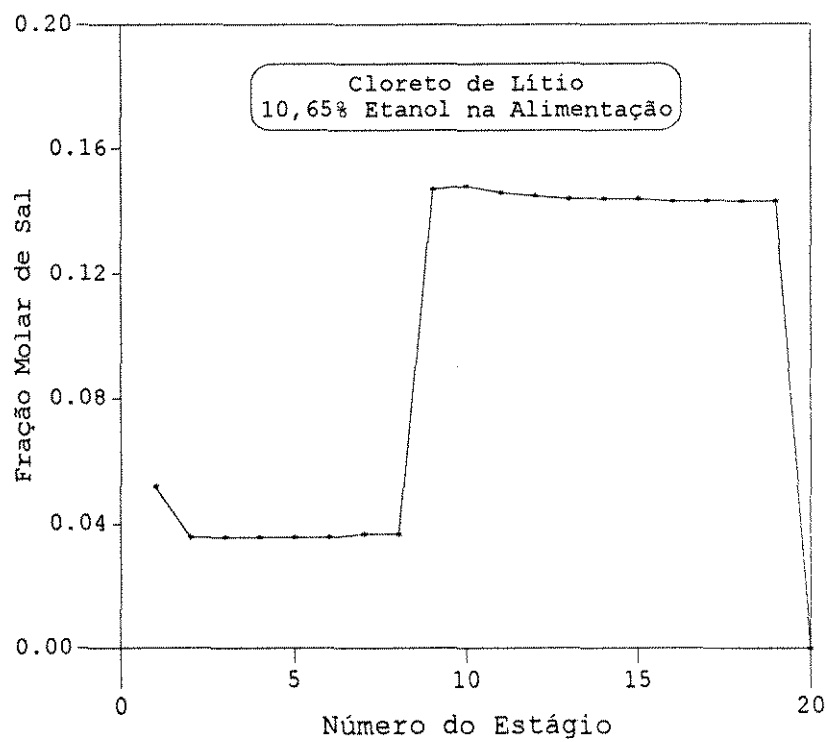


Figura 4.32 - Perfil de Fração Molar de Sal.

◆ Perfis para o Sistema Contendo Acetato de Potássio

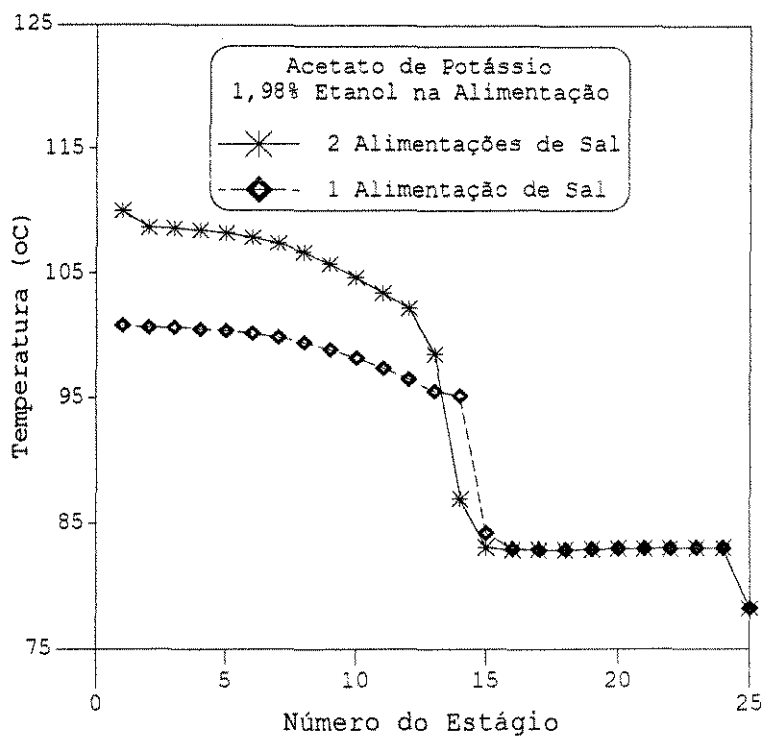


Figura 4.33 - Perfil de Temperatura.

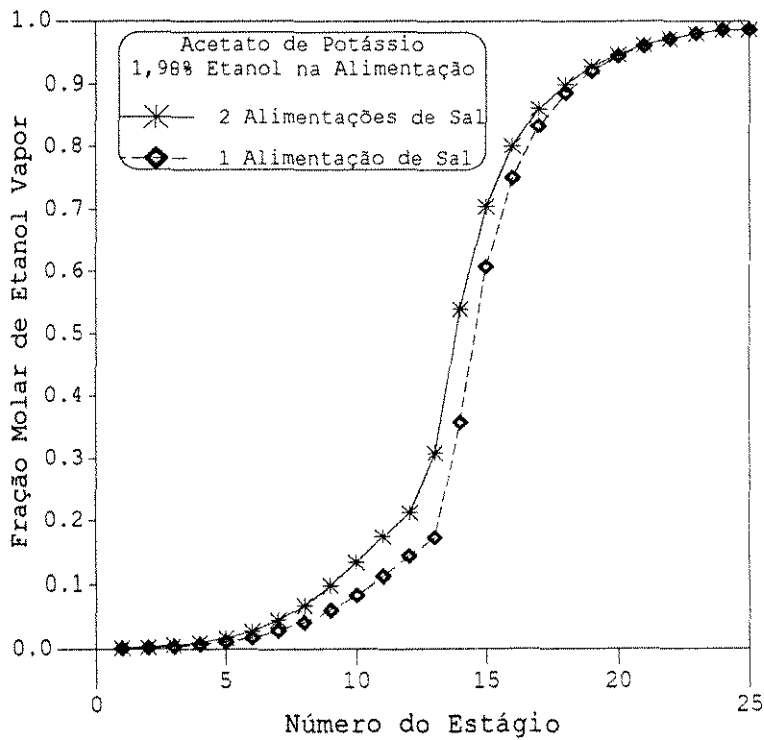


Figura 4.34 - Perfil de Fração Molar de Etanol na Fase Vapor.

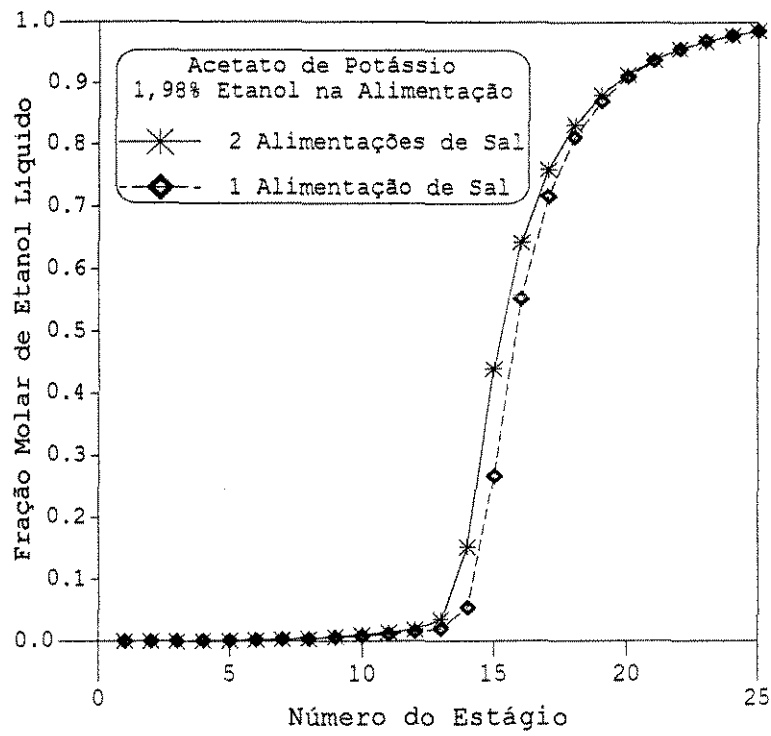


Figura 4.35 - Perfil de Fração Molar de Etanol na Fase Líquida.

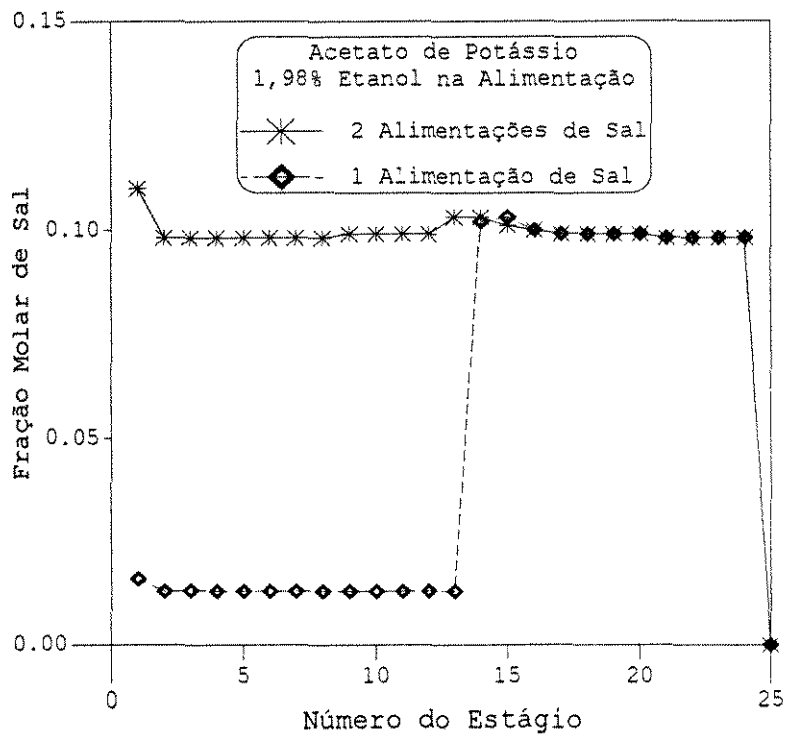


Figura 4.36 - Perfil de Fração Molar de Sal.

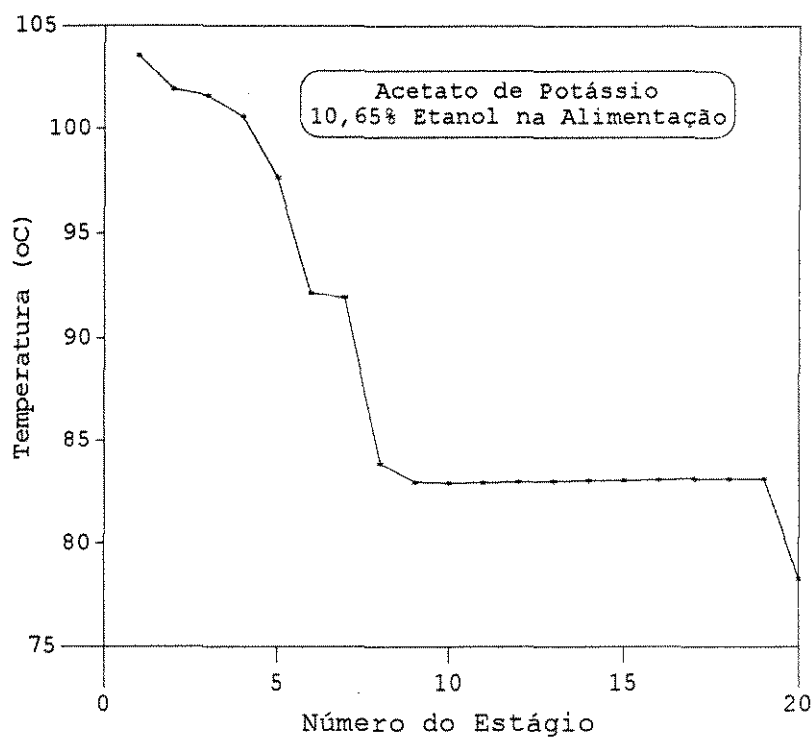


Figura 4.37 - Perfil de Temperatura.

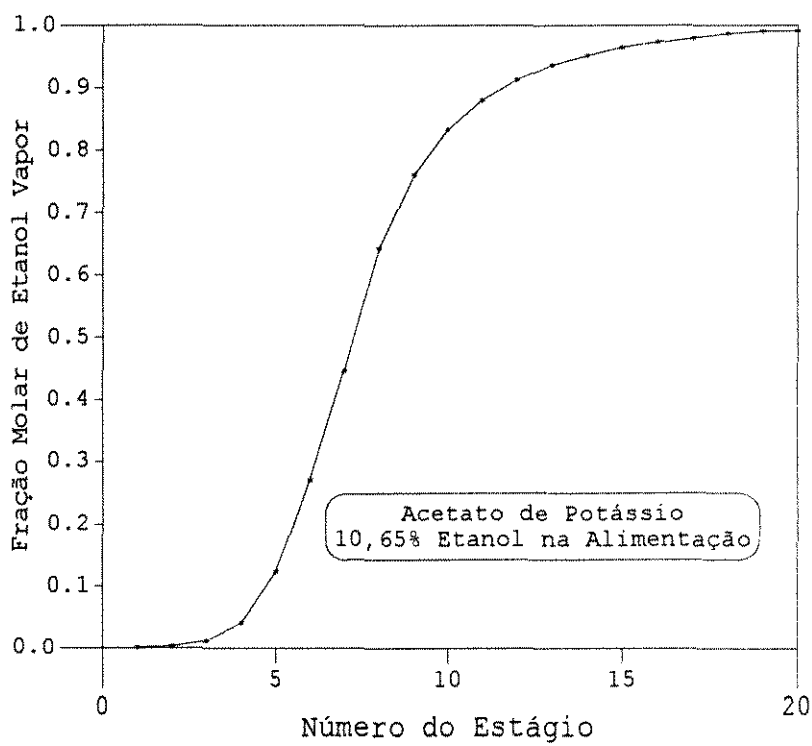


Figura 4.38 - Perfil de Fração Molar de Etanol na Fase Vapor.

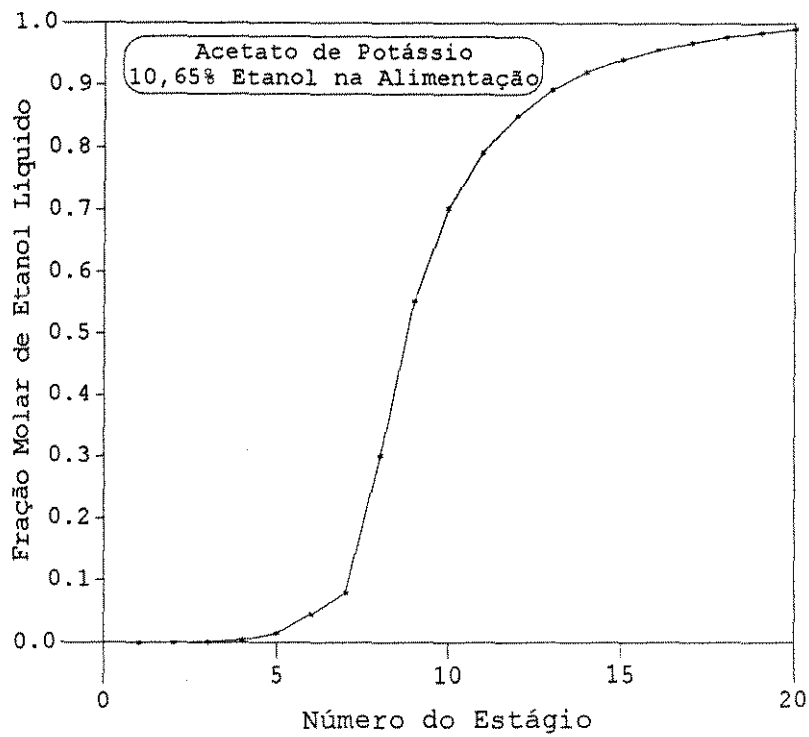


Figura 4.39 - Perfil de Fração Molar de Etanol na Fase Líquida.

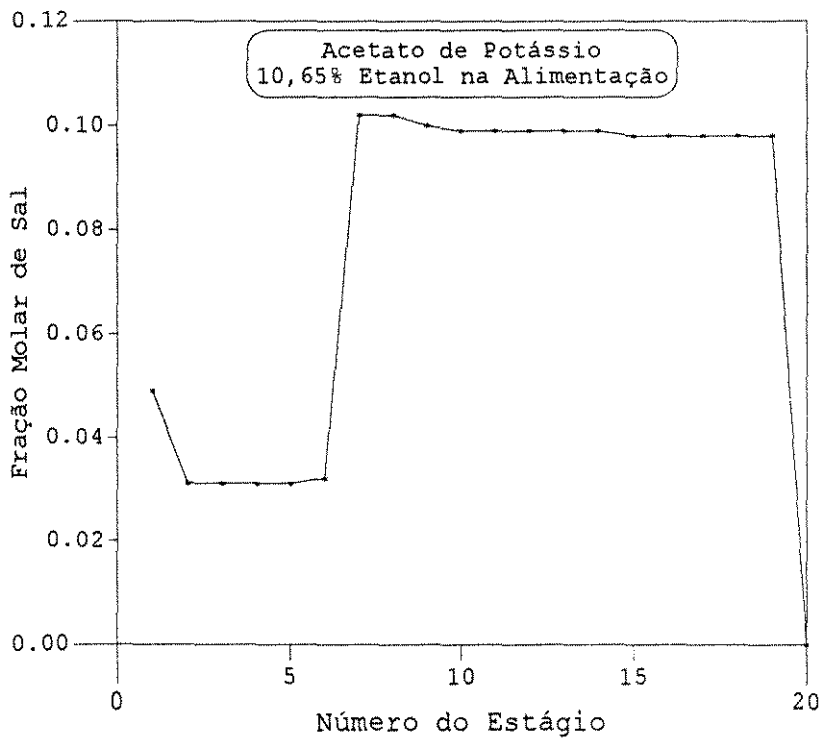


Figura 4.40 - Perfil de Fração Molar de Sal.

4.3.9 - Comparação com o Processo de Destilação Azeotrópica Empregando Pentano como Agente de Separação

Com a finalidade de obter uma igual base de comparação, foram simuladas para os sistemas salinos as condições dadas por Black (1980), reproduzidas na tabela 4.15, para a destilação azeotrópica com pentano.

Tabela 4.15 - Especificação dos Fluxos de Solventes na Coluna.

		CORRENTE*		
		(1)	(2)	(3)
VAZÃO TOTAL	(kmol/h)	39,291	32,556	6,735
VAZÃO DE ETANOL	(kmol/h)	32,554	-	-
VAZÃO DE ÁGUA	(kmol/h)	6,737	-	-
TEMPERATURA	(°C)	73,9	-	-
FRAÇÃO DE VAPOR	(%)	0,224	100,0	0,0

*Vide figura 4.7

A vazão de sal alimentado na corrente de refluxo foi ajustada em função da solubilidade do mesmo na corrente de fundo (constituída essencialmente por água), independentemente deste valor superar o limite imposto pelo modelo termodinâmico (verificar dados de solubilidade na tabela 4.11). Este procedimento fez-se necessário em virtude do baixo valor de vazão da corrente de fundo, que impõe valores baixos de vazão de sal alimentado.

Os resultados para diversas simulações estão ilustrados na tabela 4.16. Inicialmente foi simulada uma coluna de 19 estágios conforme com o exemplo de Black (1980). Para o valor de razão de refluxo empregado, os sistemas salinos não atingiram a especificação de produto de topo com 100,0% molar de etanol (corridas 1, 7 e 12). O sistema contendo cloreto de cálcio atingiu um valor mais próximo do especificado do que o sistema contendo cloreto de lítio ou acetato de potássio.

Tabela 4.16 - Consumo Específico de Sal para Alimentação Contendo 82,85% molar de Etanol

Nº	Sal	N _{est}	RR	Fs (kg/h)	x _s [*] Refluxo	PD(%)	CS
1	CaCl ₂	19	1,0	420,4	0,104	99,8	0,281
2	"	19	1,5	420,4	0,072	99,7	0,281
3	"	29	1,0	420,4	0,104	100,0	0,280
4	"	29	1,6	277,5	0,046	99,4	0,186
5	"	36	1,6	277,5	0,046	99,8	0,185
6	"	35	2,7	111,0	0,011	94,6	0,196
7	LiCl	19	2,0	153,7	0,053	95,6	0,107
8	"	19	3,0	153,7	0,036	95,2	0,108
9	"	23	2,0	153,7	0,053	96,0	0,107
10	"	30	3,0	153,7	0,036	96,5	0,106
11	"	55	3,0	153,7	0,036	97,7	0,105
12	KC ₂ O ₂ H ₃	19	2,7	196,3	0,022	93,5	0,140
13	"	30	2,7	196,3	0,022	94,5	0,139

O aumento no valor da razão de refluxo (corridas 2 e 8) revela-se ineficiente já que, mantida constante a vazão de sal, ocorre diminuição dos valores de fração molar deste na região de enriquecimento da coluna. Desta forma, o aumento do valor da pureza de destilado é obtido pelo aumento do número de pratos (corridas 3, 9 e 13). Este aumento do número de pratos revela-se satisfatório apenas para o sistema contendo cloreto de cálcio. Além de não atingir a especificação de 100,0% molar de etanol, os sistemas contendo cloreto de lítio ou acetato de potássio não atingem a especificação mínima para o produto de topo (98,2% molar de etanol), ainda que à custa de um elevado número de pratos (corridas 10, 11 e 13).

Para o sistema contendo cloreto de cálcio foi possível testar valores menores de vazão de sal alimentado à coluna, de modo que a corrente de fundo não se apresentasse saturada com sal. Para tal caso foi preciso aumentar o número de pratos e a razão de refluxo (corridas 4 e 5), obtendo-se valores razoáveis de pureza de

produto de topo e de consumo específico de sal. Esta redução no consumo de sal é entretanto limitada pela queda no valor da fração molar de sal na região de enriquecimento da coluna (corrida 6).

Os valores obtidos na tabela 4.16 confirmam a economia no consumo do agente de separação possibilitada pela utilização de sais ao invés de agentes de separação líquidos (ver tabela 4.10).

Quanto ao consumo energético, na figura 4.41 a pureza do produto de topo foi colocada em função do consumo específico de energia para os quatro agentes de separação.

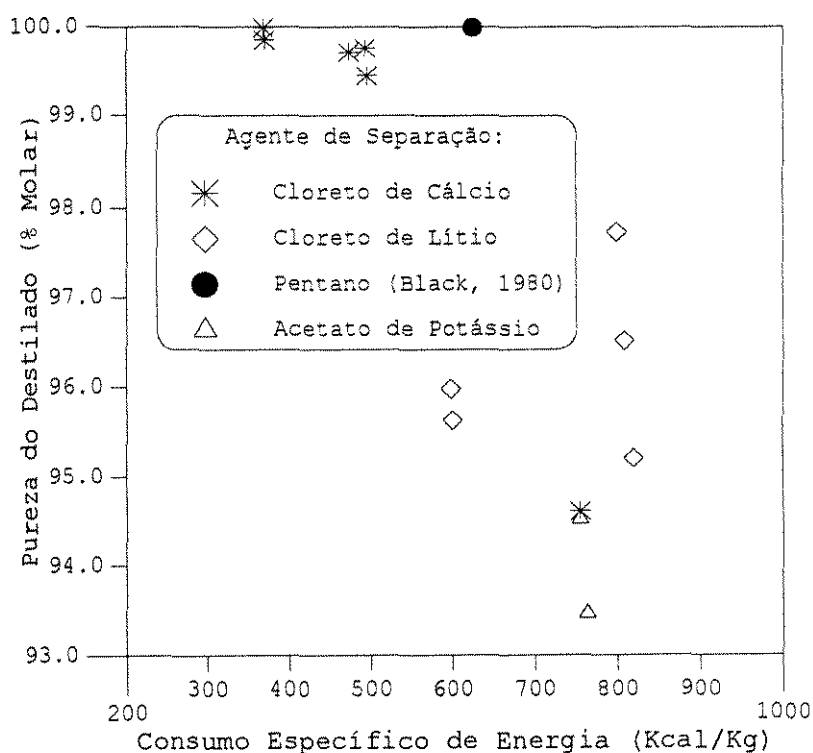


Figura 4-41 - Pureza do Destilado vs. Consumo Específico de Energia.

O sistema contendo cloreto de cálcio obteve os menores valores de demanda energética para valores de pureza de destilado acima da especificação mínima (de 368 a 500 Kcal/kg). A coluna de desidratação contendo pentano apresentou consumo específico de 625 Kcal/kg. Para um igual número de pratos (corrida 1), a redução no consumo específico de energia no sistema contendo cloreto de cálcio com relação ao sistema contendo pentano foi de aproximadamente 41%.

O consumo específico de energia para o sistema contendo cloreto de lítio manteve-se na faixa de 600 a 800 Kcal/kg, tanto

pelo maior nível de razão de refluxo do sistema (corridas 7 a 11), quanto pela menor quantidade de etanol no topo da coluna.

Para o sistema contendo acetato de potássio o consumo específico situa-se entre 700 e 800 Kcal/kg. Este sistema apresentou os menores valores de pureza de destilado. Para este sistema a vazão de sal alimentado no refluxo foi ajustada de tal forma que a fração molar de sal na corrente de fundo estivesse bem abaixo do ponto de saturação em água.

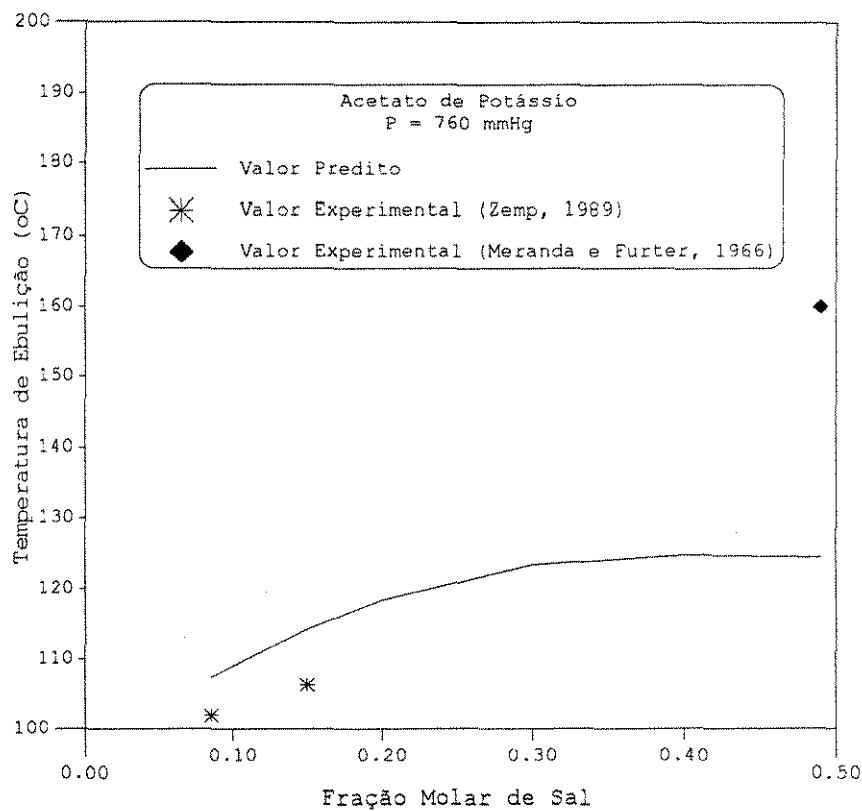


Figura 4.42 - Efeito da Fração Molar de Sal sobre a Predição da Temperatura de Equilíbrio do Binário Água-Sal.

Este procedimento se justifica através da figura 4.42. Quanto mais afastada a fração molar de sal do limite imposto pelo modelo termodinâmico, maior é o erro na predição da temperatura de equilíbrio. Neste exemplo, para o sistema água-sal, verifica-se a ocorrência de um máximo de temperatura predita na proximidade do ponto de saturação do sal.

No entanto, esta anomalia é verificada em qualquer ponto de composição relativa dos solventes. Assim, a simulação de uma coluna de fracionamento com o retervedor saturado com acetato de

potássio, resultou em uma temperatura do refeedor menor que a temperatura do condensador.

Deste modo, é preciso muita cautela na análise destes valores de consumo energético obtidos por simulação, para alimentações com elevado teor de etanol. Uma análise mais precisa exigiria a obtenção de parâmetros do modelo UNIQUAC/Debye-Hückel válidos para maiores concentrações de sal.

4.4 - CONCLUSÃO

Dos três sais escolhidos, o cloreto de cálcio mostrou-se como mais o eficiente em termos de grau de separação: sua utilização permite a operação do sistema em níveis de razão de refluxo externa menores do que no caso dos outros sais.

Para uma alimentação diluída em etanol a coluna de fracionamento salina exigiu um número elevado de pratos na seção de esgotamento, em relação ao necessário para um sistema isento de sal. Os perfis de fração molar de etanol indicaram a baixa eficiência de separação dos pratos nessa região.

O aumento da fração molar de etanol na corrente de alimentação dos solventes reverteu esta situação: verificou-se uma diminuição do número de pratos necessários na seção de esgotamento ao mesmo tempo que os perfis de fração molar de etanol mostraram um melhor aproveitamento dos pratos nessa seção.

Um outro aspecto de relevância nos sistemas salinos diz respeito à alta sensibilidade destes com relação às variações da temperatura de alimentação dos solventes. De forma geral, o aumento da temperatura de alimentação requer o aumento da razão de refluxo para que se mantenha constante a pureza do destilado. Tal situação tende a ser minimizada com o aumento da concentração de etanol na corrente de alimentação.

Os sistemas de fracionamento por efeito salino se caracterizam pela necessidade de pequenas quantidades do agente de separação. Da mesma forma, mostraram-se pouco sensíveis a variações da ordem

de 20% na fração molar de sal na corrente de refluxo: dentro desta faixa as variações no valor da pureza do destilado foram pequenas.

Os sistemas contendo cloreto de cálcio e cloreto de lítio caracterizaram-se pelos baixos valores de consumo específico de sal com relação aos processos convencionais de desidratação do etanol com agentes líquidos de separação (pentano, benzeno, etileno glicol). O consumo específico de sal decresce com o aumento do teor de etanol na alimentação. Particularmente para a coluna contendo cloreto de cálcio este decréscimo é significativo, ainda que este sal tenha um elevado valor de massa molecular. Isto pode ser explicado pelo forte efeito salino que o cloreto de cálcio apresenta. O sistema contendo cloreto de lítio apresenta também baixos valores de consumo específico de sal para a alimentação com alto teor de etanol. Entretanto, para a alimentação com 82,85% molar de etanol não houve a possibilidade de obter-se um produto de topo com pureza superior à especificação mínima. Isto sugere a necessidade de se estudar um valor ótimo para o teor de etanol na alimentação.

É preciso ter em mente que para a alimentação com 82,85% molar de etanol, a fração molar de sal no refeedor está acima das restrições do modelo termodinâmico. De tal modo, os resultados de consumo energético devem ser tomados com cautela, especialmente para o sistema contendo acetato de potássio. A estimativa de parâmetros da equação UNIQUAC/Debye-Hückel para valores elevados de fração molar de sal seria uma alternativa para verificar-se até que ponto os resultados obtidos acima são confiáveis.

A alternativa de se alimentar o sal em dois pontos da coluna mostrou ser viável do ponto de vista energético. Tal procedimento permitiu ao sistema operar em níveis menores de razão de refluxo. Nos perfis de fração molar de etanol fica claro o efeito exercido pelo sal na região de esgotamento. É claro que esta alternativa de redução do consumo de energia se dá à custa de um aumento no consumo de sal.

Os resultados acima obtidos indicam que o processo de destilação extrativa salina é uma alternativa bastante viável em relação aos processos convencionais com agentes líquidos de separação. O programa de simulação utilizado pôde auxiliar na

coleta das principais características de tais sistemas. Ainda assim, fazem-se necessários estudos na área de recuperação e reciclagem do sal.

CAPÍTULO 5 - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

5.1 - DISCUSSÃO

No capítulo 2 foi efetuado um levantamento bibliográfico para o processo de destilação extrativa salina. Verificou-se um relativo avanço na área da modelagem termodinâmica de sistemas salinos, principalmente a partir da década de 80, com a adaptação de diversos modelos de composição local às diferentes teorias sobre eletrólitos. É grande o número de aplicações de modelos termodinâmicos sobre o binário etanol-água contendo sais, em virtude do elevado número de dados de equilíbrio líquido-vapor disponíveis para este sistema.

O mesmo não pode ser afirmado com relação aos processos de destilação salina. Grande parte das mais recentes publicações sobre o assunto ainda mantém como principal referência o extenso trabalho de revisão bibliográfica efetuado por Furter (1977) e Furter e Cook (1967). E é justamente nestes trabalhos onde são citadas diversas patentes industriais do processo de destilação salina de diferentes sistemas.

Com a disponibilidade de modelos termodinâmicos alguns autores têm optado por estudar a destilação salina do etanol por meio de simulação matemática. Isto permitiu a proposta de novos fluxogramas de destilação salina com valores de consumo energético extremamente vantajosos com relação aos procedimentos convencionais de destilação azeotrópica ou extrativa. É certo que outras propostas mantêm valores ainda inferiores de consumo específico de energia. A maioria delas, no entanto, é o resultado da aplicação de técnicas de integração energética e de otimização, não empregadas na elaboração dos fluxogramas de destilação salina. Desta forma, tendo em conta a não-volatilidade do sal ao longo da coluna, é razoável admitir que, sujeito às mesmas técnicas de otimização e integração energética, um fluxograma de destilação salina apresentará resultados tão ou mais satisfatórios quanto qualquer processo que empregue agentes líquidos de separação.

Na etapa de modelagem do processo de destilação salina em estado estacionário optou-se por efetuar uma adaptação do modelo Naphtali-Sandholm para sistemas isentos de sal, pelo fato do mesmo ser um método robusto para resolução de colunas de destilação. A

não-idealidade da fase líquida foi considerada através de um modelo termodinâmico do tipo UNIQUAC/Debye-Hückel para o coeficiente de atividade dos solventes. Deste modo, através da aplicação de balanços de massa e energia e do conceito de eficiência de prato de Murphree formam-se três diferentes conjuntos de funções discrepância a serem simultaneamente resolvidos pelo método de Newton-Raphson. Merece destaque o fato do número de equações a serem resolvidas permanecer somente uma função do número de pratos e do número de componentes voláteis, não sendo alterado pela presença do sal.

Para a elaboração do programa de simulação optou-se por alterar o programa proposto por Fredenslund e outros (1977), amplamente testado em diferentes situações. Particularmente para sistemas com retirada lateral de líquido faz-se necessário programar a correção da vazão de sal a cada ciclo iterativo. O programa de Fredenslund (1977) mostrou-se muito robusto para a simulação do processo de destilação salina, mesmo se tratando de sistemas extremamente não-ideais.

Os resultados levantados através de simulação matemática confirmam as vantagens técnicas da destilação extrativa salina, citadas na literatura, quanto ao consumo específico de energia, número de pratos necessários e consumo específico do agente de separação.

Dos três sais testados o cloreto de cálcio mostrou ser o mais eficiente agente de separação. O seu intenso efeito salino permite a operação do sistema em baixos níveis de razão externa de refluxo, com a necessidade de menor número de pratos, mesmo para uma alimentação com baixo teor de etanol. Deste modo, há consideráveis reduções nos consumos específicos de energia e de sal.

De forma geral, com relação aos processos convencionais de desidratação de etanol com agentes líquidos de separação, o processo de destilação salina apresenta baixo consumo específico de sal. Este, por sua vez, está intimamente relacionado com o teor de etanol na corrente de alimentação.

Assim, tais resultados sugerem a viabilidade de empregar-se uma coluna de pré-concentração do etanol antes da etapa de

desidratação. O grau ideal de pré-concentração só pode ser determinado mediante um criterioso estudo que leve em conta, entre outros fatores, o tipo de sal empregado, a solubilidade do mesmo na corrente de fundo da coluna de desidratação, o destino dado a essa corrente salina, a dimensão ótima da coluna e os consumos de energia e de sal permitidos.

Deste modo, para um teor de 82,8% molar de etanol na corrente de alimentação à coluna de destilação salina, dos sais testados apenas o cloreto de cálcio permitiu a obtenção de um destilado com grau de pureza acima da especificação mínima para álcool anidro. O sistema contendo cloreto de lítio, um sal de menor massa molecular e de menor efeito salino com relação ao cloreto de cálcio, apresentou baixos valores de consumo específico de sal, porém forneceu um produto de topo com pureza abaixo da especificação mínima. Esta característica resulta dos baixos valores de vazão da corrente líquida de fundo e das limitações de solubilidade de sal na mesma.

Se o sal empregado for útil na fertilização da cultura canavieira, poderá ser dispensada a etapa de evaporação e secagem de parte ou de toda a corrente aquosa salina de fundo. Em tal situação seria conveniente alimentar à coluna de destilação salina uma corrente com elevado teor de etanol, a fim de que o consumo de sal seja baixo. Entretanto apenas um estudo detalhado que envolva o custo de aquisição do sal, a quantidade do mesmo necessária à fertilização e seu custo de recuperação por evaporação e secagem poderá precisar até que ponto é viável esta alternativa.

O programa de simulação desenvolvido permite a elaboração de estudos neste sentido. É claro que a variedade de sais passíveis de serem testados dependerá sobremaneira da disponibilidade de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor que possam ser ajustados ao modelo termodinâmico UNIQUAC/Debye-Hückel.

Uma deficiência detectada neste estudo diz respeito à inexistência de dados publicados quanto às características hidrodinâmicas e da eficiência dos pratos de uma coluna de destilação salina. Estudos experimentais neste sentido fazem-se necessários para que tais dados possam ser incorporados ao programa de simulação matemática.

Os mecanismos de alimentação e de transporte de sal ao longo do sistema também mereceriam maior atenção, visto que constituem aspectos que podem tornar o processo destilação salina tecnicamente ineficiente.

Um outro campo ainda não explorado para a destilação salina diz respeito à utilização das técnicas de seqüenciamento, integração energética e otimização das diferentes etapas do processo, tal como tem sido feito para os sistemas envolvendo os agentes líquidos convencionais de separação. A não-volatilidade do sal ao longo da coluna é um bom motivo para esperar que hajam resultados positivos nessa área em termos de consumo energético.

Particularmente, a integração energética poderia ser aplicada no caso de a coluna de destilação salina operar a baixa pressão. À primeira vista tal situação parece cabível se for levada em conta a alta temperatura no refeedor decorrente do aumento da temperatura de bolha ocasionado pelo sal, principalmente para alimentações com alto teor de etanol. A utilização de sistemas de vácuo na etapa de evaporação do sal possibilitaria a integração do mesmo com a coluna de destilação salina.

Em suma, diante de um quadro no qual faz-se necessário encontrar um substituto para um produto extremamente tóxico, como é o benzeno, atualmente o mais empregado agente de separação, o processo de destilação salina aplicado à obtenção de etanol ressurgiu como uma alternativa promissora, energeticamente passível de ter a sua eficiência melhorada e ambientalmente limpa.

5.2 - SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS NA ÁREA DE MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA DESTILAÇÃO SALINA

1) A validade dos resultados obtidos para a destilação salina do binário etanol-água dependerá sobremaneira de trabalhos em colunas de laboratório ou escala piloto, a fim de que possam ser verificadas as principais características que este estudo aponta. Mereceriam especial atenção a verificação da sensibilidade dos sistemas salinos com relação à temperatura de

alimentação, e da relação entre o número de pratos na seção de enriquecimento e na seção de esgotamento.

- 2) A modelagem do processo de destilação salina empregando outros modelos termodinâmicos, como o de Mock (1986) ou Tan (1987a), também mereceria atenção. Deste modo o comportamento da coluna de fracionamento salina predito através do modelo UNIQUAC/Debye-Hückel poderá ser cotejado com predições de modelos baseados nas equações NRTL e de Wilson. A equação de Wilson modificada por Tan (1987a) é particularmente interessante visto que a etapa de correlação deste modelo é extremamente simples.
- 3) O programa de simulação deste trabalho poderá ser aplicado em um estudo mais detido do processo de obtenção de etanol anidro, através da sua inserção em um programa gerenciador. Assim a simulação conjunta de uma unidade de evaporação e secagem de sal, permitirá que o custo de recuperação e reciclagem deste esteja incluído no valor do consumo energético global do processo. A sugestão de Gunn e Njenga (1992) de retirar-se o sal no prato acima da alimentação é uma alternativa passível de ser testada por simulação.
- 4) Parece importante estender o estudo da destilação salina a outros sistemas que não o etanol-água. Por exemplo, este é o caso do binário ácido nítrico-água, no qual além do equilíbrio de fases deve ser incluído o equilíbrio químico. Pesquisas na área de análise da recuperação de produtos provenientes de correntes salinas assumem igual importância, principalmente se for levada em conta a relevância que o aspecto de conservação ambiental assume na indústria moderna.

APÊNDICE A - CÁLCULO DO SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL

A.1 - Segundo Coeficiente Virial para Interações Bimoleculares

O método proposto por Hayden e O'Connell (1975) prediz o segundo coeficiente virial cruzado utilizando somente propriedades críticas e parâmetros moleculares.

O segundo coeficiente virial B_{nm} (cm^3/mol) resulta da soma de dois tipos de contribuições:

$$B_{nm} = (B_{nm}^F + B_{nm}^P + B_{nm}^{MP}) + B_{nm}^Q \quad (\text{A.1})$$

$(B_{nm}^F + B_{nm}^P + B_{nm}^{MP})$ corresponde à contribuição das interações físicas entre as moléculas, sendo que B_{nm}^F representa o volume molecular e $B_{nm}^P + B_{nm}^{MP}$ refere-se à energia potencial de pares de moléculas ligadas. B_{nm}^Q representa a contribuição resultante da associação química entre as substâncias. A relação acima é válida tanto para o cálculo de B_{nm} puro ($n = m$) quanto para o cálculo de B_{nm} cruzado ($n \neq m$).

O valor de B_{nm}^F é dado por:

$$B_{nm}^F = b_{onm} \cdot \left(0,94 - \frac{1,47}{T_{nm}^{*1}} - \frac{0,85}{T_{nm}^{*2}} + \frac{1,015}{T_{nm}^{*3}} \right) - b_{onm} \cdot \mu_{nm}^* \cdot \left(0,75 - \frac{3}{T_{nm}^{*1}} + \frac{2,1}{T_{nm}^{*2}} + \frac{2,1}{T_{nm}^{*3}} \right) \quad (\text{A.2})$$

O valor de $B_{nm}^P + B_{nm}^{MP}$ é dado por:

$$B_{nm}^{MP} + B_{nm}^P = b_{onm} \cdot A_{nm} \cdot \exp \left[\frac{\Delta H_{nm}}{(k \cdot T/\epsilon_{nm})} \right] \quad (\text{A.3})$$

O valor de B_{nm}^Q é dado por:

$$B_{nm}^Q = b_{onm} \cdot \left\{ 1 - \exp \left[\frac{1500 \cdot \eta_{nm}}{T} \right] \right\} \cdot \exp \{ \eta_{nm} \cdot [E_{nm} - 4,27] \} \quad (\text{A.4})$$

onde k é a constante de Boltzmann ($1,3805 \cdot 10^{-16}$ ergs/molécula.K) e T é a temperatura absoluta em Kelvin.

O volume das moléculas equivalente a uma esfera rígida b_{onm} (cm^3/mol), a temperatura reduzida T_{nm}^* , a entalpia efetiva de formação de pares fisicamente ligados ΔH_{nm} (ergs/molécula) e o parâmetro A_{nm} são determinados conforme:

$$b_{onm} = \frac{2 \cdot \pi}{3} \cdot N_o \cdot \sigma_{nm}^3 \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{1}{T_{nm}^*} = \frac{\epsilon_{nm}}{k \cdot T} - 1,6 \cdot \omega'_{nm} \quad (\text{A.6})$$

$$A_{nm} = -0,3 - 0,05 \cdot \mu_{nm}^* \quad (\text{A.7})$$

$$\Delta H_{nm} = 1,99 + 0,2 \cdot \mu_{nm}^{*2} \quad (\text{A.8})$$

onde N_o é o número de Avogadro.

Os parâmetros necessários para a determinação do segundo coeficiente virial puro B_{nn} são calculados conforme:

$$\omega'_{nn} = 0,006 \cdot R_n' + 0,02087 \cdot R_n'^2 - 0,00136 \cdot R_n'^3 \quad (\text{A.9})$$

$$\frac{\epsilon'_{nn}}{k \cdot T_{cn}} = 0,748 + 0,91 \cdot \omega'_{nn} - \frac{0,4 \cdot \eta_{nn}}{2 + 20 \cdot \omega'_{nn}} \quad (\text{A.10})$$

$$\sigma'_{nn} = (2,44 - \omega'_{nn}) \cdot \left(\frac{T_{cn}}{P_{cn}} \right)^{1/3} \quad (\text{A.11})$$

$$n = 16 + 400 \cdot \omega'_{nn} \quad (\text{A.12})$$

$$C = 2,882 - \frac{1,882 \cdot \omega'_{nn}}{0,03 + \omega'_{nn}} \quad (\text{A.13})$$

$$\xi = \frac{k \cdot \mu_n^4}{5,723 \cdot 10^{-8} \cdot C \cdot \epsilon'_{nn} \cdot \sigma_{nn}'^6 \cdot T_{cn}} \quad \text{para } \mu_n > 1,45 \quad (\text{A.14a})$$

$$\xi = 0 \quad \text{para } \mu_n \leq 1,45 \quad (\text{A.14b})$$

$$\epsilon_{nn} = \epsilon'_{nn} \cdot \left\{ 1 - \left(\frac{n}{n-6} \right) \cdot \xi \cdot \left[1 - \left(\frac{n}{n-6} + 1 \right) \cdot \frac{\xi}{2} \right] \right\} \quad (\text{A.15})$$

$$\sigma_{nn}^3 = \sigma_{nn}^{\prime 3} \left(1 + \frac{3 \cdot \xi}{n-6} \right) \quad (\text{A.16})$$

$$\mu_{nn}^* = \frac{\mu_n^2}{\epsilon_{nn} \cdot \sigma_{nn}^3} \quad (\text{A.17})$$

onde R'_n é o raio médio de giro (Amstrongs), η_{nn} é o parâmetro de associação, μ_n é o momento dipolar do componente n (Debye), σ_{nn} é o parâmetro de tamanho molecular (Amstrongs), ϵ_{nn} é o parâmetro de energia (ergs/molécula) e ω'_{nn} é o fator acêntrico apolar. A temperatura crítica do componente T_{cn} é dada em Kelvin e a pressão crítica P_{cn} é dada em atmosferas.

O termo E_{nm} para $\eta_{nm} \leq 4$ é dado por:

$$E_{nm} = \frac{650}{(\epsilon_{nm}/k) + 300} \quad (\text{A.18a})$$

e para $\eta_{nm} > 4$ (normalmente sistemas contendo ácidos carboxílicos) tem-se:

$$E_{nm} = \frac{42800}{(\epsilon_{nm}/k) + 22400} \quad (\text{A.18b})$$

Os parâmetros necessários ao cálculo de B_{nm} cruzado são dados por:

$$\epsilon_{nm} = 0,7 \cdot (\epsilon_{nn} \cdot \epsilon_{mm})^{0,5} + 0,6 \left/ \left(\frac{1}{\epsilon_{nn}} + \frac{1}{\epsilon_{mm}} \right) \right. \quad (\text{A.19})$$

$$\sigma_{nm} = (\sigma_{nn} \cdot \sigma_{mm})^{0,5} \quad (\text{A.20})$$

$$\omega'_{nm} = 0,5 \cdot (\omega'_{nn} + \omega'_{mm}) \quad (A.21)$$

No caso de uma interação do tipo polar(n)-apolar(m), onde $\mu_n > 2$ e $\mu_m = 0$, é considerado o efeito de indução no cálculo de ϵ_{nm}^{pa} e σ_{nm}^{pa} :

$$\epsilon_{nm}^{pa} = \epsilon_{nm} \cdot \left(1 + \frac{\xi^{pa} \cdot n}{n - 6} \right) \quad (A.22)$$

$$(\sigma_{nm}^{pa})^3 = (\sigma_{nm})^3 \cdot \left(1 - \frac{3 \cdot \xi^{pa}}{n - 6} \right) \quad (A.23)$$

$$\xi^{pa} = \frac{\mu_n^2 \cdot (\epsilon_{mm})^{2/3} \cdot (\sigma_{mm})^4}{\epsilon_{nm} \cdot (\sigma_{nm})^6} \quad (A.24)$$

$$n = 16 + 400 \cdot \omega'_{nm} \quad (A.25)$$

onde ω'_{nm} , σ_{nm} e ϵ_{nm} são determinados a partir das equações (A.21), (A.20) e (A.19) respectivamente.

O momento dipolar reduzido μ_{nm}^* ($n \neq m$) é dado por:

$$\mu_{nm}^* = \frac{\mu_n \cdot \mu_m}{\epsilon_{nm} \cdot \sigma_{nm}^3} \quad (A.26)$$

Para o cálculo de μ_{nm}^{**} ($n=m$ e $n \neq m$) utilizam-se os seguintes critérios:

$$\mu_{nm}^{**} = \mu_{nm}^* - 0,25 \quad \text{se } \mu_{nm}^* \geq 0,25 \quad (A.27a)$$

$$\mu_{nm}^{**} = 0 \quad \text{se } 0,25 > \mu_{nm}^* \geq 0,04 \quad (A.27b)$$

$$\mu_{nm}^{**} = \mu_{nm}^* \quad \text{se } 0,04 > \mu_{nm}^* \geq 0 \quad (A.27c)$$

O parâmetro de solvatação η_{nm} ($n \neq m$) é determinado experimentalmente.

Na tabela A.1 estão dados os valores das constantes críticas e dos parâmetros moleculares para o etanol e a água, conforme fornecidos por Fredenslund e outros (1977). Os autores fornecem um programa, em linguagem de programação FORTRAN, para o cálculo de B_{nm} .

Tabela A.1 - Parâmetros Moleculares e Constantes Críticas para o Etanol e a Água.

Componente	P_{cn} (atm)	T_{cn} (K)	R_n' (Å)	μ_n (Debye)	η_{nm}
Etanol (1)	63,0	516,3	2,250	1,69	1,40
Água (2)	218,3	647,3	0,615	1,83	1,70
Binário (1-2)	-	-	-	-	1,55

APÊNDICE B - EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS SALINOS

B.1 - Cálculo da Razão de Equilíbrio de Fases para Sistemas Isobáricos

O cálculo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas salinos, quando a pressão total e a composição da fase líquida são especificadas, está baseado no procedimento citado por Holland (1967) para sistemas com um componente "pesado" na fase líquida.

Seja um mol de um sistema salino líquido, a uma dada pressão P , constituído por $\sum_m x_m$ moles de componentes voláteis ($n = 1, \dots, N_{sol}$) e $\sum_i x_i$ moles de íons ($i = 1, \dots, N_{ion}$), onde:

$$\sum_m x_m + \sum_i x_i = 1 \quad (B.1)$$

A aplicação do critério de isofugacidade para os componentes voláteis na fase vapor e na fase líquida, admitindo a fase vapor como ideal e desprezando o termo de correção de Poynting, permite a obtenção razão de equilíbrio K_n entre as fases conforme:

$$\frac{y_n}{x_n} = K_n = \frac{\gamma_n \cdot P_n^s}{P} \quad (B.2)$$

Para o sistema supracitado há um total de N_{sol} equações do tipo (B.2), para um igual número de variáveis independentes ($N_{sol}-1$ valores de y_n e a temperatura de equilíbrio T_B).

Este sistema de equações pode ser reduzido a uma única relação conforme:

$$\sum_n y_n = \sum_n K_n \cdot x_n = 1 \quad (B.3)$$

Esta relação colocada em forma funcional apresenta-se como:

$$F(T) = \sum_n K_n \cdot x_n - 1 = 0 \quad (B.4)$$

Deste modo, o problema reduz-se à busca de um valor de temperatura T_b , positivo e dentro de um intervalo preestabelecido, que satisfaça a relação (B.4).

Optou-se por resolver esta relação não-linear através do método de interpolação ("regula-falsi"). Neste procedimento, a partir de dois valores arbitrários da variável z , obtém-se um terceiro valor que se aproxima da raiz da função $f(z)$ (Holland, 1963), de acordo com:

$$z_{n+2} = \frac{z_n \cdot f(z_{n+1}) - z_{n+1} \cdot f(z_n)}{f(z_{n+1}) - f(z_n)}$$

(B.5)

Pode-se verificar se haverá dificuldades na busca da raiz da função (B.4) efetuando o cálculo de $F(T)$ para várias temperaturas compreendidas em uma faixa admitida como razoável. Conforme ilustrado na figura B.1 para o sistema etanol-água-cloreto de lítio à pressão atmosférica, há uma única raiz para $F(T)$ dentro da faixa de valores de temperatura de 200 a 1000 Kelvin.

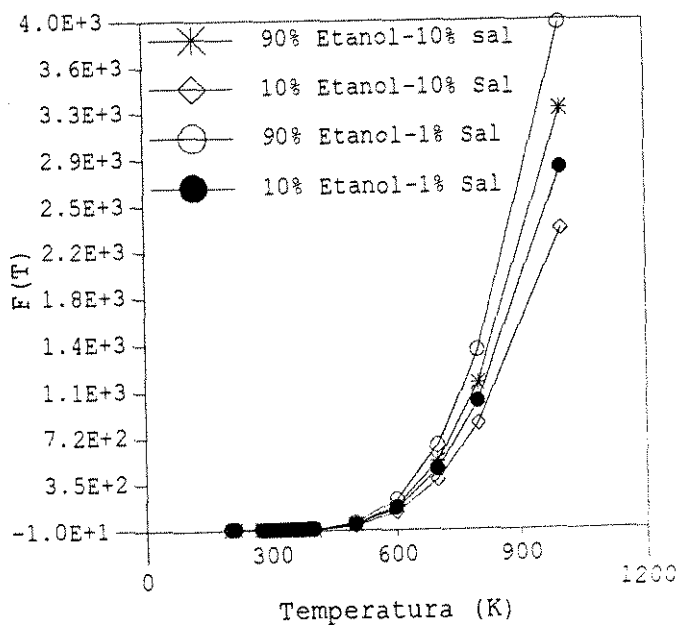


Figura B.1 - Diagrama de $F(T)$ em função da temperatura.

Na figura B.2 está ilustrado um esquema simplificado para o cálculo do ponto de bolha de um sistema salino.

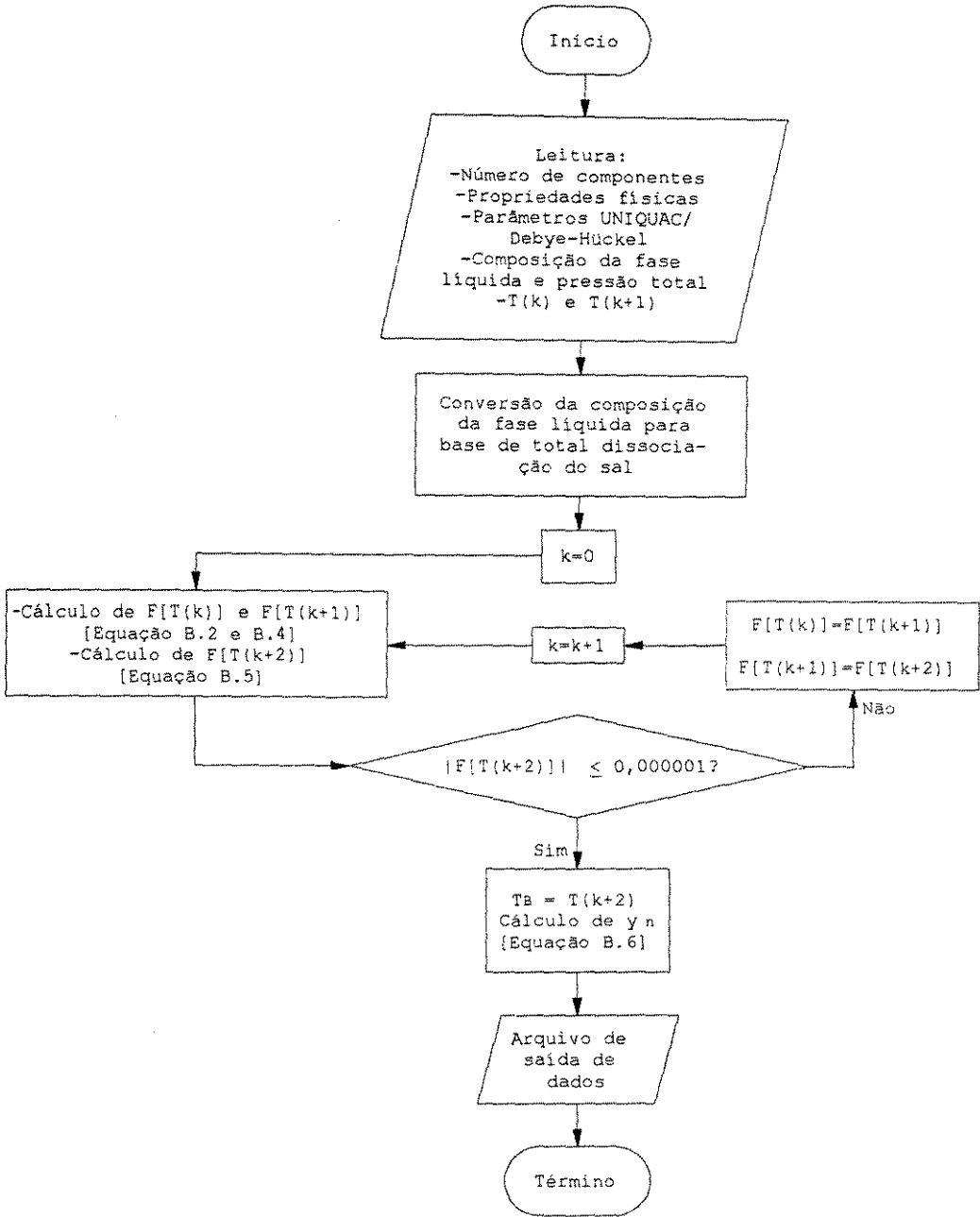


Figura B.2 - Procedimento de Cálculo do Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas Salinos.

Uma vez determinado o valor de T_B , a composição da fase vapor é determinada através de:

$$y_n = \frac{x_n \cdot \gamma_n \cdot P_n^s}{P} \tag{B.6}$$

Com o procedimento empregado a resolução da equação (B.4) não requer mais do que, em média, seis iterações.

APÊNDICE C - PROGRAMA PARA SIMULAÇÃO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO
EXTRATIVA SALINA OPERANDO EM ESTADO ESTACIONÁRIO.

C.1 - PROGRAMA PRINCIPAL DESTSAL3

A estrutura principal do programa listado a seguir corresponde à versão completa desenvolvida por Fredenslund e outros (1977) para sistemas contendo componentes voláteis, em linguagem de programação FORTRAN. O modelo da coluna de destilação adotado pelos autores é o proposto por Naphtali e Sandholm (1971), e o coeficiente de atividade dos solventes é calculado a partir do modelo UNIQUAC.

Para a destilação de sistemas salinos manteve-se o modelo da coluna de fracionamento e substituiu-se a equação UNIQUAC pelo modelo termodinâmico UNIQUAC/Debye-Hückel de Sander e outros (1986).

Criou-se uma sub-rotina para o cálculo da vazão de sal em cada estágio, assim como foram feitas as alterações necessárias para incluir a presença de sais totalmente dissociados no meio líquido.

C.1.1 - Lista de Variáveis

ANT(K,J)	Constante de Antoine para o componente J.
AMAT(J,K)	Matriz A do Jacobiano.
BMAT(I,J,K)	Matriz B do Jacobiano.
BU	Vazão total dos produtos voláteis na corrente de fundo.
CONESP	Consumo específico de energia.
CM(J,K)	Matriz empregada na sub-rotina GAUSL.
DEST	Vazão de destilado.
DFK(I,J,K)	Derivada do fator K com relação à temperatura, e vazão do componente volátil na fase líquida e vapor.
D(I,J)	Função discrepância para o componente J no estágio I ou correções destas funções discrepância.
ENP(J,K)	Parâmetros de entalpia para o componente J na fase líquida (K = 1, 2) e na fase vapor (K = 3, 4).
FKV(I)	Fração de vapor na alimentação ao prato I.
FSTR(I,NK1)	Alimentação total no estágio I.
FSTR(I,J)	Alimentação do componente J no estágio I.
FV(I)	Vazão total de vapor no estágio I.
FL(I)	Vazão total de líquido no estágio I.
FEED(J)	Vazão total do componente J alimentado.
FEED(NK1)	Vazão total da alimentação.
FVMAX(J)	Limite para a correção da vazão de vapor.
FLMAX(J)	Limite para a correção da vazão de líquido.
FVV(I,J)	Vazão do componente J vapor no estágio I.
FLL(I,J)	Vazão do componente J líquido no estágio I.
FINM(1,I,J)	Fração molar do componente J líquido no estágio I (base de sal não-dissociado).
FINM(2,I,J)	Fração molar do componente J vapor no estágio I.
FIBL(I,J)	Fração molar do componente J líquido no estágio I (base livre de sal).
FRSAL(I,J)	Fração molar do sal J no estágio I.
HF(I)	Entalpia da corrente de alimentação.
ICONT	Número de iterações.
KMU	Se KMU for maior que zero assume-se que os valores de eficiência de Murphree são iguais em todos os pratos acima do refeedor. Se KMU for nulo é efetuada a leitura de um valor de eficiência para cada prato.
LLFG	Número de configurações da coluna.
MU(I)	Eficiência de Murphree do estágio I.
MUS	Valor da eficiência de Murphree constante em todos os pratos acima do refeedor.
NK = NKO	Número total de componentes voláteis.
NTSAL	Número total de sais.
NION	Número total de íons.
NTCO	Número total de componentes (íons e solventes).
NKEY	Número do componente principal.
NOAC	Se NOAC for menor do que a unidade, os coeficientes de atividade são igualados a um.
NOFUG	Se NOFUG for menor do que a unidade, os coeficientes de fugacidade são igualados a um.
NODIM	Se NODIM for menor do que a unidade não é considerada a

	dimerização da fase vapor no cálculo do coeficiente de fugacidade.
NOEX	Se NOEX for menor do que a unidade, a entalpia excesso é nula.
NDIM	Número do componente que dimeriza na fase vapor.
NCON	Se NCON for nulo o programa é interrompido na etapa de leitura das variáveis.
NAVN(I)	Texto indicando o sistema simulado.
NST	Número total de estágios.
NFEED	Número de alimentações do componente volátil.
NFDSAL	Número de alimentações de sal.
NSL	Número de saídas laterais de líquido.
NSV	Número de saídas laterais de vapor.
NF	Número do prato de alimentação.
P	Pressão total.
PROD(1,I,J)	Vazão do componente volátil J na retirada lateral de líquido.
PROD(2,I,J)	Vazão do componente volátil J na retirada lateral de vapor.
QQ	Correção máxima aplicada sobre as variáveis independentes.
QR	Carga térmica do refeedor.
QC	Carga térmica do condensador.
RES	Resíduo.
RFLX	Razão de refluxo.
SV(I)	Vazão total da retirada lateral de vapor no estágio I.
SL(I)	Vazão total da retirada lateral de líquido no estágio I.
SAL(I)	Vazão total da retirada lateral dos componentes não-voláteis no estágio I.
SSAL(I,J)	Vazão da retirada lateral de sal J no estágio I.
SCOEF(J)	Soma dos coeficientes estequiométricos dos íons no sal J.
TMAX	Limite para a correção da temperatura.
TT	Temperatura estimada no topo da coluna.
TB	Temperatura estimada na base da coluna.
TF(NF)	Temperatura da alimentação dos componentes voláteis.
T(I)	Temperatura do estágio I.
VALOR	Valor mínimo do resíduo para término da etapa iterativa.
VSAL(I)	Vazão total de sal no estágio I.
VSSAL(I,J)	Vazão individual do sal J no estágio I.
VION(I)	Vazão total de íons no estágio I.
VDSAL(I,J)	Vazão da alimentação de sal J no estágio I.
VEDAL(J)	Quantidade total de sal J alimentado à coluna.
XDEST	Vazão total das retiradas laterais de líquido e vapor.
XFK(I,J)	Fator de separação para o componente J no estágio I.

C.1.2 - Listagem do programa

```

C      MODELO TERMODINAMICO DE SANDER (1986).
C      TMAX E RESIDUO MAXIMO ADQUIRIDOS POR LEITURA.
C      MODIFICADA A MATRIZ BMAT.
C      CALCULO DO CONSUMO ESPECIFICO
$ DEBUG
PROGRAM DESTSAL3
REAL MU(60),MUS
DIMENSION FLMAX(3),FVMAX(3),FIBL(60,3),FRSAL(60,2)
DIMENSION PROD(2,60,3),HLL(60,3),SCOEF(2),SCF(4)
DIMENSION FEED(4),FL(60),FV(60),XFK(60,3),FLL(60,3),T(60)
DIMENSION FVV(60,3),HV(60),HL(60),CV(60),CL(60),HVV(60,3)
DIMENSION HF(60),TF(60),AMAT(7,7),BMAT(60,7,7),D(60,7)
DOUBLE PRECISION CM(7,14)
DIMENSION SL(60),SV(60),FKV(60),FSTR(60,4),DFK(60,3,7)
DIMENSION ANT(3,3),NAVN(30),HHE(60),DEXH(60,4),TION(60)
DIMENSION FINM(2,60,3),ANTM(2,3),VION(60),SSAL(60,2)
DIMENSION VSAL(60),VSSAL(60,2),VDSAL(60,3),VEDAL(3),SAL(60)
COMMON NDIM,NOAC,NOFUG,NODIM,NOEX,NK,NK1,NTCO,
!Q(7),R(7),AAS(7,7),DELT(4,4,3),COES(4),PMOL(3),

```

```

      !CAR(4),ENP(3,4),BI1(3,3),BI2(3,3),T1,T2,A,BX,
      !NTSAL,NION
      OPEN(21,FILE='DSL3.DAT',STATUS='OLD')
      OPEN(19,FILE='DSL4.DAT',STATUS='NEW')
C      LLFG = NUMERO DE CONFIGURACOES DA COLUNA
C      NK = NUMERO TOTAL DE SOLVENTES
C      NTSAL = NUMERO TOTAL DE SAIS
C      NKEY = NUMERO DO COMPONENTE PRINCIPAL
      READ (21,*) LLFG,VALOR,TMAX
      READ (21,*) NK,NTSAL,NKEY
      READ (21,*) NOAC,NOFUG,NODIM,NOEX,NDIM
C      NTSAL = NUMERO TOTAL DE SAIS
C      NION = NUMERO TOTAL DE IONS
      KTT = 0
      NKO = NK
      NK1 = NK+1
      NK2 = 2*NK+1
      NK11 = NK1+1
      NK21 = NK2-1
      NT31 = NTSAL+1
      NION = NTSAL*2
      NIONI = NION-1
      NTCO = NK+NION
      WRITE(19,2000) NK,NTSAL
2000  FORMAT(/,3X,'NUMERO DE SOLVENTES=',I3,3X,
      !'NUMERO DE SAIS=',I3)
      CALL PARIN(NAVN)
      WRITE(19,12) NAVN
12    FORMAT(///,3X,30A2)
      IF(NOAC.GT.0) WRITE(19,801)
801  FORMAT(/,3X,'INCLUINDO COEFICIENTE DE ATIVIDADE')
      IF(NOFUG.GT.0) WRITE(19,802)
802  FORMAT(/,3X,'INCLUINDO COEFICIENTE DE FUGACIDADE')
      IF(NODIM.GT.0) WRITE(19,803)
803  FORMAT(/,3X,'INCLUINDO DIMERIZACAO')
      IF(NOEX.GT.0) WRITE(19,804)
804  FORMAT(/,3X,'INCLUINDO EXCESSO DE ENTALPIA',/)
      DO 17 J=1,NK
17    READ(21,*) (ANT(K,J),K=1,3)
      DO 19 J=1,NK
      ANTM(1,J) = ANT(1,J)
      ANT(1,J) = 2.302585*(ANT(1,J)-2.880814)
      ANTM(2,J) = ANT(2,J)
19    ANT(2,J) = 2.302585*ANT(2,J)
      DO 1 J=1,NK
      READ(21,*) (ENP(J,K),K=1,4)
      WRITE(19,2002) (ENP(J,K),K=1,4)
2002  FORMAT(/,3X,'ENTALPIAS',4F10.3)
1    CONTINUE
333  READ(21,*) NST,NFEED,NSL,NSV,NCON
      WRITE(19,2003) NST,NFEED,NSL,NSV,NCON
2003  FORMAT(/,3X,'NST=',I3,3X,'NFEED=',I3,3X,'NSL=',I3,
      !3X,'NSV=',I3,3X,'NCON=',I3)
      IF(NCON.EQ.0) GO TO 555
      READ(21,*) DEST,RFLX,P,TT,TB
      WRITE(19,2004) TT,TB
2004  FORMAT(/,3X,'TT=',F10.5,3X,'TB=',F10.5)
      READ(21,*) KMU
      WRITE(19,2005) KMU
2005  FORMAT(/,3X,'KMU=',I5)
      IF(KMU)1001,1001,1002
1001  CONTINUE
      DO 1000 I=2,NST
      READ(21,*) MU(I)
      WRITE(19,2006) MU(I)
2006  FORMAT(/,3X,'EFIC.PRATO=',30F10.5)
1000  CONTINUE

```

```

      GO TO 1004
1002 READ(21,*) MUS
      WRITE(19,2007) MUS
2007 FORMAT(3X,'EFIC.PRATO=',F10.5)
      DO 1005 I=2,NST
1005 MU(I)=MUS
1004 CONTINUE
      MU(1) =1.0
      DO 200 I=1,NST
        SL(I)=0.0
        SV(I)=0.0
        FKV(I)=0.0
        FSTR(I,NK1)=0.0
      DO 200 J=1,NK
200 FSTR(I,J)=0.0
      DO 1010 I=1,NST
1010 HF(I)=0.0
      DO 201 I=1,NFEED
        READ(21,*) NF
        WRITE(19,2012)
2012 FORMAT(/,3X,'ALIMENTACAO SOLVENTES')
        READ(21,*) TF(NF),FKV(NF),(FSTR(NF,J),J=1,NK)
        WRITE(19,2008) NF, TF(NF),FKV(NF)
2008 FORMAT(/,4X,'PRATO ALIM=',I4,/,4X,'TEMP ALIM=',F10.5,/,
!4X,'FRAC VAPOR=',F10.5,/)
      DO 20156 J=1,NK
        HF(NF)=HF(NF)+FSTR(NF,J)*(FKV(NF)*(ENP(J,3)+ENP(J,4)*TF(NF))
!+(1.0-FKV(NF))*(ENP(J,1)+ENP(J,2)*TF(NF)))
        FSTR(NF,NK1)=FSTR(NF,NK1)+FSTR(NF,J)
20156 CONTINUE
201 CONTINUE
      IF(NSL.EQ.0) GO TO 203
      DO 202 I=1,NSL
        READ(21,*) NF
202 READ(21,*) SL(NF)
203 IF(NSV.EQ.0) GO TO 204
      DO 205 I=1,NSV
        READ(21,*) NF
205 READ(21,*) SV(NF)
204 FV(NST)=DEST
      FL(NST) = DEST*RFLX
      FV(NST-1)=FL(NST)-FSTR(NST,NK1)+SV(NST)+SL(NST)+DEST
      DO 210 II=3,NST
        IF(NST.LE.2) GO TO 210
        I=NST+2-II
        FL(I)=FL(I+1)-SL(I)+(1.0-FKV(I))*FSTR(I,NK1)
        FV(I-1) = FV(I)+SV(I)-FKV(I)*FSTR(I,NK1)
210 CONTINUE
        FL(1)=FL(2)-SL(1)+(1.0-FKV(1))*FSTR(1,NK1)
        FL(1)=FL(1)-FV(1)
      DO 3000 I = 1,NST
        FL(I) = ABS( FL(I) )
3000 FV(I) = ABS( FV(I) )
C
      DO 211 J=1,NK1
        FEED(J)=0.0
      DO 211 I=1,NST
211 FEED(J)=FEED(J)+FSTR(I,J)
        BU = 0.0
      DO 212 J=1,NKO
212 BU = BU+FEED(J)
        XDEST = 0.0
      DO 213 I=1,NST
213 XDEST=XDEST +SV(I)+SL(I)
        BU = BU-DEST-XDEST
        WRITE(19,18)
18 FORMAT(/,3X,'COMPOSICAO DA ALIMENTACAO E CONST. DE ANTOINE')

```

```

WRITE(19,23) (J,FEED(J),ANTM(1,J),ANTM(2,J),ANT(3,J),J=1,NK)
23  FORMAT(I3,F12.3,5X,3F12.3)
    DO 24 J=1,NK
        FVMAX(J) = FEED(J)*RFLX
24  FLMAX(J) = FEED(J)*RFLX
    WRITE(19,16)NST,DEST,RFLX,P
16  FORMAT(/,3X,'NUMERO DE ESTAGIOS ',I3,/,3X,'DESTILADO ',
!F10.6,/,3X,'RAZAO DE REFLUXO ', F10.6,/,3X
!, 'PRESSAO TOTAL ',F6.3,/)
    DO 26 I=1,NST
26  T(I) = TB+(I-1)*(TT-TB)/(NST-1)
    DO 3 I=1,NST
    DO 3 J=1,NK
        FVV(I,J) = FEED(J)/FEED(NK1)*FV(I)
3  FLL(I,J) = FEED(J)/FEED(NK1)*FL(I)
C  DADOS DO SISTEMA SALINO
    DO 4001 I=1,NST
        VDSAL(I,NT31)=0.0
    DO 4001 J=1,NTSAL
        VDSAL(I,J)=0.0
4001 VSSAL(I,J)=0.0
    READ(21,*) NFDSAL
    WRITE(19,4002) NFDSAL
4002 FORMAT(/,3X,'NUMERO DE ALIMENTACOES DE SAL=',I3)
C  LEITURA DA VAZAO INDIVIDUAL DE ALIMENTACAO DE SAL.
    DO 4003 I=1,NFDSAL
        READ(21,*) NF
        WRITE(19,4004)
4004 FORMAT(/,3X,'ALIMENTACAO DE SAL')
        READ(21,*) (VDSAL(NF,J),J=1,NTSAL)
        WRITE(19,4005) NF,(VDSAL(NF,J),J=1,NTSAL)
4005 FORMAT(/,4X,'PRATO ALIM=',I4,/,4X,'VAZAO=',2(2X,F10.5))
    DO 4006 J=1,NTSAL
4006 VDSAL(NF,NT31)= VDSAL(NF,J) + VDSAL(NF,NT31)
4003 CONTINUE
    DO 4007 J=1,NT31
        VEDAL(J)=0.0
    DO 4007 I=1,NST
4007 VEDAL(J) = VDSAL(I,J) + VEDAL(J)
    write(19,6001)
6001 format(/,3x,'VAZAO TOTAL DE CADA SAL ALIMENTADO')
    write (19,6002) (j,vedal(j),j=1,ntsal)
6002 format(/,5x,i3,f12.3)
    WRITE(19,4009) VEDAL(NT31)
4009 FORMAT(/,3X,'ALIMENTACAO TOTAL DE SAL=',F11.6)
C  Calculo do coeficiente estequiometrico total do sal
    DO 7031 J=1,NIONI,2
7031 SCF(J+1)=COES(J)+COES(J+1)
    DO 7032 J=2,NION,2
        K=J/2
7032 SCOE(K)=SCF(J)
C  SUBROTINA XSAL - CALCULO DA VAZAO DE SAL EM CADA
C  ESTAGIO.
    CALL XSAL(NST,VDSAL,FL,SL,VSSAL,VSAL,VION,SCOE,TION)
C  INICIO DO PROCESSO ITERATIVO
    ICONT=0
510 CALL KFAC(NST,T,ANT,P,FLL,FVV,XFK,DFK,VSSAL,SCOE)
    CALL ENT(NST,T,FLL,FVV,HLL,HVV,HL,HV,CL,CV)
    CALL EXCES(NST,T,FLL,HHE)
    CALL EXCOR(NST,T,FLL,DEXH)
    DO 30 I=1,NST
    DO 31 J=1,NKO
        D(I,J) = FVV(I,J)*(1.0+SV(I)/FV(I))+FLL(I,J)*(1.0+SL(I)/
!FL(I))-FSTR(I,J)
        IF(I.GT.1) D(I,J)=D(I,J)-FVV(I-1,J)
        IF(I.LT.NST) D(I,J) = D(I,J)-FLL(I+1,J)
31  CONTINUE

```

```

DO 32 J=NK1,NK21
K = J-NKO
D(I,J) = MU(I)*XFK(I,K)*FV(I)*FLL(I,K)/(FL(I)+VION(I))-FVV(I,K)
IF(I.GT.1) D(I,J) = D(I,J)+(1.0-MU(I))*FVV(I-1,K)*FV(I)
! /FV(I-1)
32 CONTINUE
IF(I.EQ.1) GO TO 27
IF(I.EQ.NST) GO TO 28
D(I,NK2) = (1.0+SV(I)/FV(I))*HV(I)+(1.0+SL(I)/FL(I))*
! HL(I)-HF(I)-HV(I-1)-HL(I+1)+(FL(I)+SL(I))*HHE(I)-FL(I+1)
! *HHE(I+1)
GO TO 29
27 D(I,NK2) = BU
DO 101 J=1,NKO
101 D(I,NK2) = D(I,NK2)-FLL(1,J)
GO TO 29
28 D(I,NK2) = RFLX*DEST
DO 102 J=1,NKO
102 D(I,NK2) = D(I,NK2)-FLL(NST,J)
GO TO 29
29 CONTINUE
30 CONTINUE
DO 40 I=1,NST
DO 41 J=1,NKO
DO 42 K=1,NKO
42 BMAT(I,J,K) = -FLL(I,J)*SL(I)/(FL(I)**2.0)
BMAT(I,J,J) = BMAT(I,J,J)+(FL(I)+SL(I))/FL(I)
BMAT(I,J,NK1) = 0.0
DO 43 KK=NK11,NK2
K = KK-NK1
43 BMAT(I,J,KK) = -FVV(I,J)*SV(I)/(FV(I)**2.0)
BMAT(I,J,J+NK1) = BMAT(I,J,J+NK1)+(1.0+SV(I)/FV(I))
41 CONTINUE
DO 44 JJ=NK1,NK21
J = JJ-NKO
DO 45 K=1,NKO
45 BMAT(I,JJ,K) = MU(I)*FV(I)*FLL(I,J)/(FL(I)+VION(I))
! *(DFK(I,J,K)-XFK(I,J)*(1+TION(I))/(FL(I)+VION(I)))
BMAT(I,J+NKO,J) = BMAT(I,J+NKO,J)+MU(I)*FV(I)*XFK(I,J)
! /(FL(I)+VION(I))
BMAT(I,JJ,NK1) = MU(I)*FV(I)*FLL(I,J)*DFK(I,J,NK1)
! /(FL(I)+VION(I))
DO 46 KK=NK11,NK2
K = KK-NK1
BMAT(I,JJ,KK) = MU(I)*FLL(I,J)*(XFK(I,J)+DFK(I,J,KK)*FV(I))
! /(FL(I)+VION(I))
46 IF(I.GT.1) BMAT(I,JJ,KK)=BMAT(I,JJ,KK)+(1.0-MU(I))*
! FVV(I-1,J)/FV(I-1)
BMAT(I,J+NKO,J+NK1) = BMAT(I,J+NKO,J+NK1)-1.0
44 CONTINUE
IF(I.EQ.1) GO TO 103
IF(I.EQ.NST) GO TO 103
DO 47 K=1,NKO
47 BMAT(I,NK2,K) = -HL(I)*SL(I)/(FL(I)**2.0)+(1.0+SL(I)/FL(I))
! *HLL(I,K)+HHE(I)+(FL(I)+SL(I))*DEXH(I,K)
BMAT(I,NK2,NK1) = CV(I)*(1.0+SV(I)/FV(I))+CL(I)*(1.0+SL(I)/
! FL(I))+FL(I)+SL(I))*DEXH(I,NK1)
DO 48 KK=NK11,NK2
K = KK-NK1
48 BMAT(I,NK2,KK) = -HV(I)*SV(I)/(FV(I)**2.0)+(1.0+SV(I)/FV(I))
! *HV(I,K)
GO TO 104
103 DO 105 K=1,NK2
105 BMAT(I,NK2,K)=0.0
DO 106 K=1,NKO
106 BMAT(I,NK2,K)=-1.0
104 CONTINUE

```

```

40  CONTINUE
    DO 74 J=1,NK2
    DO 74 K=1,NK2
74  AMAT(J,K)=0.0
    DO 70 J=1,NKO
70  AMAT(J,J+NK1)=-1.0
    AMAT(NK2,NK1) = -CV(1)
    YX = (1-MU(2))*FV(2)/(FV(1)**2.0)
    DO 71 JJ=NK1,NK21
    J = JJ-NKO
    DO 72 KK=NK11,NK2
    K = KK-NK1
72  AMAT(JJ,KK) = -YX*FVV(1,J)
71  AMAT(J+NKO,J+NK1) = AMAT(J+NKO,J+NK1)+YX*FV(1)
    DO 73 KK= NK11,NK2
    K = KK-NK1
73  AMAT(NK2,KK) = -HVV(1,K)
    DO 57 I =1,NST
    DO 57 J= 1,NK2
57  D(I,J) = -D(I,J)
    DO 50 I=2,NST
    DO 51 J=1,NK2
    DO 51 K=1,NK2
51  CM(J,K) = BMAT(I-1,K,J)
    DO 52 K=1,NK2
    KK = K+NK2
    DO 59 J=1,NK2
59  CM(J,KK) = AMAT(K,J)
52  CONTINUE
    DO 84 J=1,NK2
    DO 84 K=1,NK2
84  AMAT(J,K)=0.0
    IF(I.EQ.NST) GO TO 85
    DO 80 J=1,NKO
80  AMAT(J,J+NK1) = -1.0
    DO 81 JJ=NK1,NK21
    J = JJ-NKO
    DO 82 KK=NK11,NK2
    K = KK-NK1
    X = (1.0-MU(I+1))*FV(I+1)/(FV(I)**2.0)
82  AMAT(JJ,KK) = -X*FVV(I,J)
81  AMAT(J+NKO,J+NK1) = AMAT(J+NKO,J+NK1)+X*FV(I)
    IF(I.EQ.NST-1) GO TO 85
    AMAT(NK2,NK1) = -CV(I)
    DO 83 KK=NK11,NK2
    K = KK-NK1
83  AMAT(NK2,KK) = -HVV(I,K)
85  CONTINUE
    CALL GAUSL(7,14,NK2,NK2,CM)
    DO 53 J=1,NK2
    DO 53 K=1,NK2
    KK = NK2+K
    CM(K,J) = CM(J,KK)
53  CONTINUE
    DO 54 J=1,NK2
    DO 54 K= 1,NKO
    IF(I.EQ.2) BMAT(I,J,K)=BMAT(I,J,K)+CM(J,K)
    IF(I.EQ.2) GO TO 58
    BMAT(I,J,K) = BMAT(I,J,K)+CM(J,K)+CM(J,NK2)*(HLL(I,K)+HHE(I)
!+FL(I)*DEXH(I,K))
58  CONTINUE
54  CONTINUE
    IF(I.EQ.2) GO TO 150
    DO 55 J=1,NK2
55  BMAT(I,J,NK1) = BMAT(I,J,NK1)+CM(J,NK2)*(CL(I)+FL(I)*
!DEXH(I,NK1))
150  CONTINUE

```

```

      DO 56 J=1,NK2
      DO 56 K=1,NK2
56    D(I,J)=D(I,J)-CM(J,K)*D(I-1,K)
50    CONTINUE
      DO 60 KK=1,NST
      I=NST+1-KK
      DO 61 J=1,NK2
      CM(J,NK2+1)=D(I,J)
      DO 61 K=1,NK2
61    CM(J,K)=BMAT(I,J,K)
      IF(I-NST) 62,63,63
62    DO 64 J=1,NKO
64    CM(J,NK2+1)=CM(J,NK2+1)+D(I+1,J)
      IF(I.EQ.1) GO TO 63
      DO 65 J=1,NKO
65    CM(NK2,NK2+1)=CM(NK2,NK2+1)+D(I+1,J)*(HLL(I+1,J)+HHE(I+1)
!+FL(I+1)*DEXH(I+1,J))
      CM(NK2,NK2+1)=CM(NK2,NK2+1)+D(I+1,NK1)*(CL(I+1)+FL(I+1)
!*DEXH(I+1,NK1))
63    CALL GAUSL(7,14,NK2,1,CM)
      DO 66 J=1,NK2
66    D(I,J)=CM(J,NK2+1)
      DO 67 J=1,NKO
      QQ = 1.0
      IF(ABS(D(I,J))-FLMAX(J)) 222,222,223
223    QQ=FLMAX(J)/ABS(D(I,J))
222    CONTINUE
67    FLL(I,J)=FLL(I,J)+QQ*D(I,J)
      QQ = 1.0
      IF(ABS(D(I,NK1))-TMAX) 233,233,234
234    QQ=TMAX/ABS(D(I,NK1))
233    CONTINUE
      T(I)=T(I)+D(I,NK1)*QQ
      DO 68 JJ=NK1+1,NK2
      J=JJ-NK1
      QQ=1.0
      IF(ABS(D(I,JJ))-FVMAX(J)) 243,243,244
244    QQ=FVMAX(J)/ABS(D(I,JJ))
243    CONTINUE
68    FVV(I,J)=FVV(I,J)+D(I,JJ)*QQ
      DO 1121 J=1,NKO
      IF(FLL(I,J)) 121,121,122
121    FLL(I,J)=0.0001
122    CONTINUE
      IF(FVV(I,J)) 131,131,132
131    FVV(I,J)=0.0001
132    CONTINUE
1121    CONTINUE
60    CONTINUE
      DO 90 I=1,NST
      FL(I)=0.0
      FV(I)=0.0
      DO 90 J=1,NKO
      FL(I)=FL(I)+FLL(I,J)
90    FV(I)=FV(I)+FVV(I,J)
      IF (NSL - 0) 5000,5000,5001
5001    CALL XSAL(NST,VDSAL,FL,SL,VSSAL,VSAL,VION,SCOEF,TION)
5000    CONTINUE
      RES = 0.0
      DO 501 I=1,NST
      DO 501 J=1,NK2
501    RES = RES+D(I,J)**2.0
      ICONT=ICONT+1
      WRITE (*,*) ICONT,RES
      IF(ABS(RES).LE.VALOR) GO TO 600
      GO TO 510
600    CONTINUE

```

```

        WRITE(19,2016) ICONT,RES
2016  FORMAT(/,3X,'NUM. DE ITERACOES=',I5,3X,/,3X,'RESIDUO=',E12.3)
        WRITE (19,21)
21    FORMAT(/,5X,'EST      TEMP      FLUXO TOT      FLUXO COMP
      !-LIQUIDO',/)
        DO 1021 I=1,NST
          WRITE(19,22) I,T(I),FL(I), (FLL(I,J),J=1,NKO)
22    FORMAT(3X,I4,5(3X,F10.3))
1021  CONTINUE
        WRITE(19,323)
323   FORMAT(/,5X,'EST      TEMP      FLUXO TOT      FLUXO COMP
      !-VAPOR',/)
        DO 1022 I=1,NST
          WRITE(19,324) I,T(I),FV(I), (FVV(I,J),J=1,NKO)
324   FORMAT(3X,I4,5(3X,F10.3))
1022  CONTINUE
6010  WRITE(19,3010)
3010  FORMAT(/,5X,'EST      TEMP      FLUXO TOT      FLUXO COMP
      !-SAL',/)
        DO 3011 I=1,NST
          WRITE(19,3012) I,T(I),VSAL(I), (VSSAL(I,K),K=1,NTSAL)
3012  FORMAT(3X,I4,4(3X,F10.3))
3011  CONTINUE
2070  DO 612 I=1,NST
      DO 612 J=1,NK
        PROD(1,I,J) = FLL(I,J)*SL(I)/FL(I)
612   PROD(2,I,J) = FVV(I,J)*SV(I)/FV(I)
      DO 611 J=1,NKO
        PROD(1,1,J)=FLL(1,J)+PROD(1,1,J)
611   PROD(2,NST,J)=FVV(NST,J)+PROD(2,NST,J)
      DO 613 K=1,2
        IF(K.EQ.1) WRITE(19,614)
        IF(K.EQ.2) WRITE(19,615)
614   FORMAT(/,3X,'FLUXO LATERAL DO PRODUTO
      !- FASE LIQUIDA',/)
615   FORMAT(/,3X,'FLUXO LATERAL DO PRODUTO
      !- FASE VAPOR',/)
      DO 2011 I=1,NST
      DO 2010 J=1,NK
        IF(PROD(K,I,J).NE.0.0) GO TO 2009
2010  CONTINUE
      GO TO 2011
2009  WRITE(19,605) I, (PROD(K,I,J),J=1,NK)
605   FORMAT(I4,7X,18F10.3)
2011  CONTINUE
613   CONTINUE
      DO 2030 I=1,NST
        SAL(I) = VSAL(I)*SL(I)/FL(I)
      DO 2030 J=1,NTSAL
2030  SSAL(I,J) = VSSAL(I,J)*SL(I)/FL(I)
        SAL(1) = SAL(1) + VSAL(1)
      DO 2031 J=1,NTSAL
2031  SSAL(1,J) = VSSAL(1,J) + SSAL(1,J)
        WRITE(19,7000)
7000  FORMAT(/,3X,'FLUXO LATERAL DO PRODUTO - FLUXO TOTAL
      !- SAL',/)
      DO 7001 I=1,NST
      DO 7002 J=1,NTSAL
        IF (SSAL(I,J).NE.0.0) GO TO 7004
7002  CONTINUE
      GO TO 7001
7004  WRITE(19,7003) I, (SSAL(I,J),J=1,NTSAL),SAL(I)
7003  FORMAT(I4,7X,3F10.3)
7001  CONTINUE
2033  WRITE(19,603)
603   FORMAT(/,3X,'PERFIL DO FATOR K NA COLUNA',/)
      DO 604 I=1,NST

```

```

604  WRITE(19,605) I, (XFK(I,J), J=1,NKO)
      DO 4800 I=1,NST
        XT = 0.0
        YT = 0.0
        DO 721 J=1,NK
          XT=XT+FLL(I,J)
721   YT=YT+FVV(I,J)
        DO 4500 J=1,NK
          FIBL(I,J)=FLL(I,J)/XT
          DO 3005 J=1,NTSAL
3005   XT=XT+VSSAL(I,J)
          DO 720 J=1,NK
            FINM(1,I,J)=FLL(I,J)/XT
720   FINM(2,I,J)=FVV(I,J)/YT
          DO 4800 J=1,NTSAL
4800   FRSAL(I,J)=VSSAL(I,J)/XT
          DO 722 K=1,2
            IF(K.EQ.1) WRITE(19,723)
            IF(K.EQ.2) WRITE(19,724)
723   FORMAT(/,3X,'PERFIL DA FRACAO MOLAR NA COL. - LIQUIDO',/)
724   FORMAT(/,3X,'PERFIL DA FRACAO MOLAR NA COL. - VAPOR',/)
          DO 722 I=1,NST
722   WRITE(19,605) I, (FINM(K,I,J), J=1,NK)
          WRITE(19,4501)
4501   FORMAT(/,3X,'PERFIL DA FRACAO MOLAR NA COL. - LIQUIDO',
!/,3X,'BASE LIVRE DE SAL',/)
          DO 4502 I=1,NST
4502   WRITE(19,605) I, (FIBL(I,J), J=1,NK)
          WRITE(19,3006)
3006   FORMAT(/,3X,'PERFIL DA FRACAO MOLAR NA COL. - SAL',/)
          DO 4801 I=1,NST
4801   WRITE(19,605) I, (FRSAL(I,J), J=1,NTSAL)
7030  CONTINUE
      CALL ENT(NST,T,FLL,FVV,HLL,HVV,HL,HV,CL,CV)
      QC=HV(NST-1)-HL(NST)-HV(NST)
!+hf(nst)-hl(nst)*sl(nst)/fl(nst)-hv(nst)*sv(nst)/fv(nst)
      QR=HV(1)+HL(1)-HL(2)-
!hf(1)+hl(1)*sl(1)/fl(1)+hv(1)*sv(1)/fv(1)
      WRITE(19,725)QR
      WRITE(19,726)QC
725   FORMAT(/,3X,'O CALOR A SER FORNECIDO AO REFERVEDOR E : ',
!E12.4,' CAL/HR',/)
726   FORMAT(/,3X,'O CALOR A SER RETIRADO DO CONDENSADOR E : ',
!E12.4,' CAL/HR'/)
C     CALCULO DO CONSUMO ESPECIFICO
      CONESP = QR / (PROD(2,NST,NKEY)*PMOL(NKEY)*1000.0)
      WRITE(19,6011) CONESP
6011  FORMAT(/,3X,'CONSUMO ESPECIFICO =',F15.3,
!1X,'KCAL / KG DO PRODUTO PRINCIPAL')
      KTT = KTT +1
      IF (KTT.GE.LLFG) GO TO 555
      GO TO 333
555   CLOSE (19,STATUS='KEEP')
      STOP
      END

```

C.2 - SUB-ROTINA PARIN

Esta sub-rotina efetua a leitura dos diversos parâmetros necessários para as sub-rotinas MQUAC, FUG e ONEDI.

C.2.1 - Lista de variáveis

A,BX

Parâmetros para a sub-rotina ONEDI.

AAS(K,L)	Parâmetro de interação a'_{kl} do modelo UNIQUAC/Debye-Hückel.
BI1(I,J)	Segundo coeficiente virial para interações bimoleculares à temperatura T1.
BI2(I,J)	Segundo coeficiente virial para interações bimoleculares à temperatura T2.
COES(J)	Coeficiente estequiométrico do íon J.
CAR(I)	Carga do íon.
DELT(I,J,M)	Parâmetro de interação $d_{ij,m}$ do modelo UNIQUAC/Debye-Hückel.
NAME(I)	Texto indicando o sistema simulado.
PMOL(J)	Massa molecular do componente volátil J.
Q(K),R(K)	Parâmetros q_k e r_k dos componentes puros no modelo UNIQUAC/Debye-Hückel.

C.2.2 - Listagem do programa

```

SUBROUTINE PARIN(NAME)
  DIMENSION NAME(30)
  COMMON NDIM,NOAC,NOFUG,NODIM,NOEX,NK,NK1,NTCO,
!Q(7),R(7),AAS(7,7),DELT(4,4,3),COES(4),PMOL(3),
!CAR(4),ENP(3,4),BI1(3,3),BI2(3,3),T1,T2,A,BX,
!NTSAL,NION
  READ(21,999) (NAME(I),I=1,30)
999  FORMAT(30A2)
  DO 14 M=1,NK
14   READ(21,*) PMOL(M)
      IF(NOAC.LT.1) GO TO 4
      DO 5 K=1,NTCO
        READ(21,*) Q(K),R(K)
        WRITE(19,1000) Q(K),R(K)
1000  FORMAT(/,3X,'PAR./Q/R ',2F15.5)
      5   CONTINUE
      DO 10 K=1,NTCO
        READ(21,*) (AAS(K,L),L=1,NTCO)
        WRITE(19,1001) (AAS(K,L),L=1,NTCO)
1001  FORMAT(3X,'PAR.REF. A*(K,L)',5(1X,F7.2))
      10  CONTINUE
      DO 11 I=1,NION
        DO 11 J=1,NION
          READ(21,*) (DELT(I,J,M),M=1,NK)
          WRITE(19,1010) (DELT(I,J,M),M=1,NK)
1010  FORMAT(3X,'PAR. DELTA(I,J,M)',5(1X,F9.2))
      11  CONTINUE
      DO 18 I=1,NION
        READ(21,*) COES(I),CAR(I)
      4   CONTINUE
      IF(NOFUG.LT.1) GO TO 6
      DO 7 I=1,NK
        READ(21,*) (BI1(I,J),J=1,NK)
        WRITE(19,1003) (BI1(I,J),J=1,NK)
1003  FORMAT(3X,'PARIN/BI1',5F10.3)
        READ(21,*) (BI2(I,J),J=1,NK)
        WRITE(19,1004) (BI2(I,J),J=1,NK)
1004  FORMAT(3X,'PARIN/BI2',5F10.3)
      7   CONTINUE
      READ(21,*) T1,T2
      WRITE(19,1005) T1,T2
1005  FORMAT(3X,'PARIN/T1/T2',2F10.3)
      6   CONTINUE
      IF(NODIM.LT.1) GO TO 9
      READ(21,*) A,BX
      WRITE(19,1006) A,BX
1006  FORMAT(/,3X,'PARIN/A/BX',2F10.3)
      9   CONTINUE
      RETURN

```

END

C.3 - SUB-ROTINA EXCOR

Esta sub-rotina calcula as derivadas parciais (numericamente) da entalpia excesso com relação à vazão do componente na fase líquida e com relação à temperatura.

C.3.1 - Lista de variáveis

DEX(I,J) Derivada parcial da entalpia excesso do estágio I com relação à vazão do componente líquido e temperatura.

C.3.2 - Listagem do programa

```

SUBROUTINE EXCOR(NST,TEM,FLL,DEX)
  DIMENSION FLM(60,3),FLL(60,3),TEM(60),HE(60),HEX(60)
  DIMENSION TEMX(60),DEX(60,4)
  COMMON NDIM,NOAC,NOFUG,NODIM,NOEX,NK,NK1,NTCO,
!Q(7),R(7),AAS(7,7),DELT(4,4,3),COES(4),PMOL(3),
!CAR(4),ENP(3,4),BI1(3,3),BI2(3,3),T1,T2,A,BX,
!NTSAL,NION
  IF (NOEX.LT.1) GO TO 5
  CALL EXCES(NST,TEM,FLL,HE)
  DO 1 J=1,NK
  DO 2 I=1,NST
  DO 8 K=1,NK
8   FLM(I,K) = FLL(I,K)
2   FLM(I,J) = FLL(I,J)+1.0
  CALL EXCES(NST,TEM,FLM,HEX)
  DO 1 I=1,NST
1   DEX(I,J) = HEX(I)-HE(I)
  DO 3 I=1,NST
3   TEMX(I) = TEM(I)+20.0
  CALL EXCES(NST,TEMX,FLL,HEX)
  DO 4 I=1,NST
4   DEX(I,NK+1) = (HEX(I)-HE(I))/20.0
  GO TO 7
  DO 6 I=1,NST
  DO 6 J=1,NK1
6   DEX(I,J)=0.0
7   CONTINUE
  RETURN
END

```

C.4 - SUB-ROTINA ENT

Esta sub-rotina calcula:

- A entalpia do componente puro.
- A entalpia total de uma fase.
- As derivadas parciais da entalpia total com relação à temperatura.

C.4.1 - Lista de variáveis da sub-rotina ENT

CL(I),CV(I) Derivadas parciais da entalpia da fase líquida e vapor com relação à temperatura.
 HL(I),HV(I) Entalpia da fase líquida e vapor no estágio I.
 HVV(I,J) Entalpia na fase vapor do componente J no estágio I.
 HLL(I,J) Entalpia na fase líquida do componente J no estágio I.

C.4.2 - Listagem do programa

```

SUBROUTINE ENT(NST,T,FLL,FVV,HLL,HVV,HL,HV,CL,CV)
DIMENSION T(60),FLL(60,3),FVV(60,3),HLL(60,3),HVV(60,3),
!HL(60),HV(60),CL(60),CV(60)
COMMON NDIM,NOAC,NOFUG,NODIM,NOEX,NK,NK1,NTCO,
!Q(7),R(7),AAS(7,7),DELT(4,4,3),COES(4),PMOL(3),
!CAR(4),ENP(3,4),BI1(3,3),BI2(3,3),T1,T2,A,BX,
!NTSAL,NION
DO 3 I=1,NST
HL(I) = 0.0
HV(I) = 0.0
CL(I) = 0.0
CV(I) = 0.0
DO 3 J=1,NK
HLL(I,J) = ENP(J,1) + ENP(J,2)*T(I)
HVV(I,J) = ENP(J,3)+ENP(J,4)*T(I)
HL(I) = HL(I)+HLL(I,J)*FLL(I,J)
HV(I) = HV(I)+HVV(I,J)*FVV(I,J)
CL(I) = CL(I)+ENP(J,2)*FLL(I,J)
3 CV(I) = CV(I)+ENP(J,4)*FVV(I,J)
RETURN
END

```

C.5 - SUB-ROTINA EXCES

Esta sub-rotina calcula a entalpia excesso de uma mistura líquida de acordo com a equação (3.43). Este procedimento emprega os parâmetros UNIQUAC/Debye-Hückel adquiridos em PARIN. É desconsiderada a presença de sal no cálculo e, portanto, empregam-se as composições dos componentes voláteis em base livre de sal.

C.5.1 - Lista de variáveis

HE(I)	Entalpia excesso no estágio I.
TE(I)	Temperatura no estágio I (em Kelvin).
X(J)	Fração molar do componente líquido J em base livre de sal.
AA(K,L)	Parâmetro de interação solvente-solvente do modelo UNIQUAC/Debye-Hückel.

C.5.2 - Listagem do programa

```

SUBROUTINE EXCES(NST,ATE,FLL,HE)
DIMENSION TE(60),X(3),THETA(3),HFAC(3),HHFA(3),HE(60),
!FLL(60,3),HM(60),ATE(60),AA(3,3)
COMMON NDIM,NOAC,NOFUG,NODIM,NOEX,NK,NK1,NTCO,
!Q(7),R(7),AAS(7,7),DELT(4,4,3),COES(4),PMOL(3),
!CAR(4),ENP(3,4),BI1(3,3),BI2(3,3),T1,T2,A,BX,
!NTSAL,NION
IF(NOEX.LT.1) GO TO 7
DO 100 K = 1,NK
DO 100 L = 1,NK
100 AA(K,L) = AAS(K,L)
DO 11 I=1,NST
HE(I) = 0.0
11 TE(I) = ATE(I)+273.16
DO 10 K=1,NST
XT = 0.0
DO 5 J=1,NK
5 XT = XT+FLL(K,J)
DO 6 J=1,NK

```

```

6   X(J) = FLL(K,J)/XT
    THETS = 0.0
    DO 1 I=1,NK
1   THETS = THETS+Q(I)*X(I)
    DO 2 J=1,NK
2   THETA(J) = Q(J)*X(J)/THETS
    DO 3 I=1,NK
    HFAC(I) = 0.0
    HHFA(I) = 0.0
    DO 3 J=1,NK
    HFAC(I) = HFAC(I)+THETA(J)*EXP(-AA(J,I)/TE(K))*
1(-AA(J,I)/TE(K))
3   HHFA(I) = HHFA(I)+THETA(J)*EXP(-AA(J,I)/TE(K))
    DO 4 I=1,NK
4   HM(I) = (Q(I)*X(I)*HFAC(I))/HHFA(I)
    DO 12 I=1,NK
12  HE(K) = HE(K)-(1.9872*TE(K)*HM(I))
10  CONTINUE
    GO TO 9
7   DO 8 I=1,NST
8   HE(I) = 0.0
9   CONTINUE
    RETURN
    END

```

C.6 - SUB-ROTINA ONEDI

Esta sub-rotina calcula o fator de correção de dimerização da fase vapor, quando apenas um componente dimeriza. No caso do componente que dimeriza o coeficiente de fugacidade é modificado pelo fator ZDI. Para os demais componentes os coeficientes de fugacidade são modificados pelo fator ZNODI.

C.6.1 - Lista de variáveis

ZDI	Correção para componentes que dimerizam.
ZNODI	Correção para componentes que não dimerizam.

C.6.2 - Listagem do programa

```

SUBROUTINE ONEDI(P,ATEM,Y,AKA,ZDI,ZNODI)
COMMON NDIM,NOAC,NOFUG,NODIM,NOEX,NK,NK1,NTCO,
!Q(7),R(7),AAS(7,7),DELT(4,4,3),COES(4),PMOL(3),
!CAR(4),ENP(3,4),BI1(3,3),BI2(3,3),T1,T2,A,BX,
!NTSAL,NION
IF (Y-0.0001) 1,1,2
2  AKA = EXP((2.880814-A+BX/ATEM)*2.302585)
   AKOR = 4.0*AKA*P*Y*(2.0-Y)
   ZDI = (SQRT(1.0+AKOR)-1.0)*2.0/AKOR
   ZNODI = 2.0*(1.0-Y+SQRT(1.0+AKOR))/(2.0-Y)/(1.0+
!SQRT(1.0+AKOR))
   GO TO 3
1  ZDI = 1.0
   ZNODI = 1.0
3  CONTINUE
   RETURN
   END

```

C.7 - SUB-ROTINA FUG

Esta sub-rotina calcula o coeficiente de fugacidade na fase vapor. Inclui-se o efeito de dimerização no cálculo pela acesso à sub-rotina ONEDI. Os coeficientes de fugacidade são estimados através da equação virial (3.34).

C.7.1 - Lista de variáveis

BI(I,J)	Segundo coeficiente virial à temperatura T.
BMIX	Segundo coeficiente virial da mistura.
FI(J)	Coeficiente de fugacidade do componente J.
ZNOD	Correção sobre o coeficiente de fugacidade para componentes que não dimerizam.
ZDIM	Correção sobre o coeficiente de fugacidade para componentes que dimerizam.

C.7.2 - Listagem do programa

```

SUBROUTINE FUG(TT,P,Y,FI,PAR)
  DIMENSION Y(3),FIFAC(3),FI(3),B(3,3),PAR(3)
  COMMON NDIM,NOAC,NOFUG,NODIM,NOEX,NK,NK1,NTCO,
!Q(7),R(7),AAS(7,7),DELT(4,4,3),COES(4),PMOL(3),
!CAR(4),ENP(3,4),BI1(3,3),BI2(3,3),T1,T2,A,BX,
!NTSAL,NION
  IF (NOFUG.LT.1) GO TO 7
  DO 4 I=1,NK
  DO 4 J=1,NK
4  B(I,J) = BI1(I,J)+(BI2(I,J)-BI1(I,J))/(T2-T1)*(TT-T1)
  BMIX = 0.0
  DO 1 I=1,NK
  DO 1 J=1,NK
1  BMIX = BMIX+Y(I)*Y(J)*B(I,J)
  DO 2 J=1,NK
2  FIFAC(J) = 0.0
  DO 3 J=1,NK
  DO 3 K=1,NK
3  FIFAC(J) = FIFAC(J)+Y(K)*B(J,K)
  DO 10 J=1,NK
10 FI(J) = EXP((2.0*FIFAC(J)-BMIX)*P/82.05/TT-B(J,J)*PAR(J)*
!P/82.05/TT)
  IF(NODIM.LT.1) GO TO 6
  GO TO 8
7  DO 9 J=1,NK
9  FI(J) = 1.0
  IF(NODIM.LT.1) GO TO 6
8  CONTINUE
  IF(NODIM.GT.0) CALL ONEDI(P,TT,Y(NDIM),AK,ZDIM,ZNOD)
  DO 5 J=1,NK
5  FI(J) = FI(J)*ZNOD
  FI(NDIM) = ZDIM
6  CONTINUE
  RETURN
  END

```

C.8 - SUB-ROTINA XSAL

Esta subrotina calcula:

- A vazão individual e total de sal nos estágios.
- A vazão total de íons nos estágios.
- Um termo da derivada parcial de $F_3(e,m)$ com relação à $l_{e,m}$.

C.8.1 - Lista de variáveis da sub-rotina XSAL

TION(I) Termo da derivada parcial de $F_3(e,m)$ com relação à $l_{e,m}$
 (termo U da equação D.18).

C.8.2 - Listagem do programa

```

SUBROUTINE XSAL(NST,VDSAL,FL,SL,VSSAL,VSAL,VION,SCOEF,TION)
  DIMENSION VDSAL(60,3),FL(60),SL(60),SCOEF(2)
  DIMENSION VSAL(60),VSSAL(60,2),VION(60),TION(60)
  COMMON NDIM,NOAC,NOFUG,NODIM,NOEX,NK,NK1,NTCO,
  !Q(7),R(7),AAS(7,7),DELT(4,4,3),COES(4),PMOL(3),
  !CAR(4),ENP(3,4),BI1(3,3),BI2(3,3),T1,T2,A,BX,
  !NTSAL,NION
  DO 3004 J=1,NTSAL
3004  VSSAL(NST,J)=VDSAL(NST,J)/(1+(SL(NST)/FL(NST)))
      IF(NST.LE.2) GO TO 2200
      DO 2100 II = 3,NST
      I=NST+2-II
      DO 3005 J=1,NTSAL
3005  VSSAL(I,J)=(VSSAL(I+1,J)+VDSAL(I,J))/(1+(SL(I)/FL(I)))
2100  CONTINUE
2200  DO 3006 J=1,NTSAL
3006  VSSAL(1,J)=(VSSAL(2,J)+VDSAL(1,J))/(1+(SL(1)/FL(1)))
      DO 3008 I=1,NST
      VSAL(I)=0.0
      DO 3007 J=1,NTSAL
3007  VSAL(I)=VSAL(I)+VSSAL(I,J)
3008  CONTINUE
      DO 3009 I=1,NST
      TION(I)=0.0
      VION(I)=0.0
      DO 3010 J=1,NTSAL
      TION(I) = TION(I) + VDSAL(I,J)*SCOEF(J)
3010  VION(I) = VION(I) + VSSAL(I,J)*SCOEF(J)
3009  CONTINUE
      DO 3013 I=1,NST-1
3013  TION(I) = TION(I) + VION(I+1)
      DO 3014 I=1,NST
3014  TION(I) = TION(I)*SL(I)/((FL(I)+SL(I))**2)
      RETURN
      END

```

C.9 - SUB-ROTINA KFAC

Esta sub-rotina calcula o fator de separação e as derivadas parciais do fator de separação com relação à vazão do componente na fase vapor e líquida (derivadas numéricas) e com relação à temperatura.

No cálculo destas derivadas assumem-se como desprezíveis as derivadas do coeficiente de atividade e de fugacidade com relação à temperatura. No caso em que há dimerização na fase vapor a derivada do coeficiente de fugacidade com relação à temperatura é estimada numericamente.

C.9.1 - Lista de variáveis

DFAC(I,J,K) Derivada parcial do fator de separação com relação à
 temperatura e às vazões dos componentes na fase líquida
 e vapor.

PAR(J) Pressão parcial do componente J.

XXSA(J) Fração molar do sal J.

XX(K) Fração molar do componente K (íon e solvente).

XKF(I,J) Razão de equilíbrio do componente J no estágio I.

YY(J)=Y(J) Fração molar do componente J na fase vapor.

C.9.2 - Listagem do programa

```

SUBROUTINE KFAC(NST,T,ANT,P,FLL,FVV,XKF,DFAC,VSSAL,SCOEF)
DIMENSION XKF(60,3),DFAC(60,3,7),VSSAL(60,2),XXSA(2)
DIMENSION T(60),ANT(3,3),FLL(60,3),SCOEF(2)
DIMENSION PAR(3),XX(7),GAM(3),GAMX(3)
DIMENSION FVV(60,3),YY(3),Y(3),FI(3),FIX(3),FIXM(3)
COMMON NDIM,NOAC,NOFUG,NODIM,NOEX,NK,NK1,NTCO,
!Q(7),R(7),AAS(7,7),DELT(4,4,3),COES(4),PMOL(3),
!CAR(4),ENP(3,4),BI1(3,3),BI2(3,3),T1,T2,A,BX,
!NTSAL,NION
NKO=NK
DO 10 I=1,NST
XT=0.0
YT=0.0
DO 11 J=1,NKO
YT = YT + FVV(I,J)
XT=XT+FLL(I,J)
11  PAR(J)=EXP(ANT(1,J)-ANT(2,J)/(T(I)+ANT(3,J)))/P
DO 50 K=1,NTSAL
50  XT=XT+VSSAL(I,K)*SCOEF(K)
DO 12 J=1,NKO
YY(J)=FVV(I,J)/YT
Y(J)=YY(J)
12  XX(J)=FLL(I,J)/XT
DO 51 K=1,NTSAL
51  XXSA(K)=VSSAL(I,K)/XT
DO 60 J=2,NION,2
K = J/2
L = NK + J
XX(L)=XXSA(K)*COES(J)
XX(L-1)=XXSA(K)*COES(J-1)
60  CONTINUE
CALL MQUAC(T(I)+273.16,XX,GAM)
IF(NODIM.GT.0) CALL ONEDI(P,T(I)+273.16,Y(NDIM),AKA,
!ZDIM,ZNODIM)
IF(NODIM.GT.0) PAR(NDIM)=(SQRT(1.0+4.0*AKA*PAR(NDIM)*
!P)-1.0)/2.0/AKA/P
CALL FUG(T(I)+273.16,P,YY,FI,PAR)
DO 13 J=1,NKO
13  XKF(I,J)= PAR(J)*GAM(J)/FI(J)
IF(NOAC.LT.1) GO TO 1
DO 14 K=1,NKO
DO 15 J=1,NKO
15  XX(J)=FLL(I,J)/(XT+1.0)
XX(K)=(FLL(I,K)+1.0)/(XT+1.0)
do 100 l=1,ntsal
100  xxsa(l)=vssal(i,l)/(xt+1.0)
DO 101 J=2,NION,2
M = J/2
L = NK + J
XX(L)=XXSA(M)*COES(J)
XX(L-1)=XXSA(M)*COES(J-1)
101 CONTINUE
CALL MQUAC(T(I)+273.16,XX,GAMX)
DO 14 J=1,NKO
14  DFAC(I,J,K)=PAR(J)*GAMX(J)/FI(J)-XKF(I,J)
GO TO 40
1  DO 3 J=1,NKO
DO 3 K=1,NK
3  DFAC(I,J,K)=0.0
40 CONTINUE
IF(NOFUG.LT.1) GO TO 41
DO 16 K=1,NK

```

```

DO 17 J=1,NK
17 YY(J)=FVV(I,J)/(YT+1.0)
   YY(K)=(FVV(I,K)+1.0)/(YT+1.0)
   CALL FUG(T(I)+273.16,P,YY,FIX,PAR)
DO 16 J=1,NK
16 DFAC(I,J,K+1+NK) = PAR(J)*GAM(J)/FIX(J)-XKF(I,J)
   GO TO 42
41 DO 43 J=1,NKO
   DO 43 K=1,NKO
43 DFAC(I,J,K+NKO+1) = 0.0
42 CONTINUE
   DO 18 J=1,NKO
18 DFAC(I,J,NKO+1)=XKF(I,J)*ANT(2,J)/(T(I)+ANT(3,J)
!)*2.0
   IF(NODIM.GT.0) CALL ONEDI(P,T(I)+278.16,Y(NDIM),AKAS,ZDIMM,
!ZNO)
   IF(NODIM.GT.0) PAR(NDIM) =EXP(ANT(1,NDIM)-ANT(2,NDIM)/
!(T(I)+5.0+ANT(3,NDIM)))
   IF(NODIM.GT.0) PAR(NDIM)=(SQRT(1.0+4.0*AKAS*PAR(NDIM))-
!1.0)/2.0/AKAS/P
   IF(NODIM.GT.0) CALL FUG(T(I)+278.16,P,Y,FXM,PAR)
   IF(NODIM.GT.0) DFAC(I,NDIM,NK1) = (PAR(NDIM)*GAM(NDIM)
!/FXM(NDIM)-XKF(I,NDIM))/5.0
10 CONTINUE
   RETURN
   END

```

C.10 - SUB-ROTINA MQUAC

Esta sub-rotina calcula o coeficiente de atividade de um componente volátil em um meio salino, empregando o modelo UNIQUAC/Debye-Hückel.

C.10.1 - Lista de variáveis

AA(K,L)	Parâmetro de interação do modelo UNIQUAC/Debye-Hückel.
COMB(N)	Contribuição do termo UNIQUAC combinatorial ao coeficiente de atividade do solvente N.
DBH(N)	Contribuição do termo Debye-Hückel ao coeficiente de atividade do solvente N.
FION	Força iônica.
GAM(N)	Coeficiente de atividade do solvente N.
MOLAL(I)	Molalidade do íon I.
RES(N)	Contribuição do termo UNIQUAC residual ao coeficiente de atividade dos solventes.

C.10.2 - Listagem do programa

```

SUBROUTINE MQUAC(TEMP,X,GAM)
REAL MOLAL(4)
DIMENSION X(7),GAM(3),THETA(7),PHI(7),THS(7),PAR(7,7)
DIMENSION ASUM(4,3),RES(3),COMB(3),DBH(3),AA(7,7)
COMMON NDIM,NOAC,NOFUG,NODIM,NOEX,NK,NK1,NTCO,
!Q(7),R(7),AAS(7,7),DELT(4,4,3),COES(4),PMOL(3),
!CAR(4),ENP(3,4),BI1(3,3),BI2(3,3),T1,T2,A,BX,
!NTSAL,NION
IF(NOAC.LT.1) GO TO 5
DO 200 K=1,NTCO
DO 200 L=1,NTCO
200 AA(K,L) = AAS(K,L)
   XIMM=0.
DO 52 K=1,NK
52 XIMM = XIMM + X(K)*PMOL(K)
DO 53 I=1,NION

```

```

      K = I + NK
53  MOLAL(I) = X(K)/XIMM
      THETS = 0.0
      PHS = 0.0
      DO 6 K=1,NTCO
        THETS = THETS+Q(K)*X(K)
6    PHS = PHS+R(K)*X(K)
      DO 7 K=1,NTCO
        THETA(K) = X(K)*Q(K)/THETS
7    PHI(K) = X(K)*R(K)/PHS
      DO 30 I = 1,NION
        K = NK + I
        DO 30 M=1,NK
          ASUM(I,M)=0.
          DO 32 J=1,NION
            L = NK + J
32    ASUM(I,M) = ASUM(I,M)+THETA(K)*DELT(I,J,M)*THETA(L)
          AA(K,M) = AAS(K,M) + ASUM(I,M)
30    AA(M,K) = AAS(M,K) + ASUM(I,M)
      DO 8 K=1,NTCO
        DO 8 L=1,NTCO
9      PAR(K,L)= EXP(-AA(K,L)/TEMP)
      DO 40 L=1,NTCO
        THS(L)=0.0
        DO 40 K=1,NTCO
40    THS(L)=THS(L)+THETA(K)*PAR(K,L)
C    FORCA IONICA
      FION=0.
      DO 14 I=1,NION
14    FION=FION+MOLAL(I)*CAR(I)*CAR(I)*0.5
      TERM=1.+1.5*SQRT(FION)
C    CALCULO DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE
      DO 19 N=1,NK
C      TERMO DEBYE HUCKEL
      DBH(N)=PMOL(N)*(4.0/3.375)*(TERM-(1./TERM)
!-(2*ALOG(TERM)))
C      TERMO COMBINATORIAL
      COMB(N)=ALOG(R(N)/PHS)+1.0-(R(N)/PHS)
!-5*Q(N)*(ALOG(R(N)/Q(N)*THETS/PHS)+1.
!-(R(N)/Q(N)*THETS/PHS))
C      TERMO RESIDUAL
      RES(N)=0
      DO 20 I=1,NION
        K = NK + I
        DO 20 M=1,NK
          RES(N)=RES(N)+ASUM(I,M)*THETA(K)*THETA(M)
!*(PAR(M,K)/THS(K)+PAR(K,M)/THS(M))
20    CONTINUE
      RES(N)=RES(N)*(-2)*Q(N)/TEMP
      SI=0.
      DO 23 L=1,NTCO
23    SI=SI+THETA(L)*PAR(N,L)/THS(L)
      RES(N)=RES(N)+Q(N)*(1.-ALOG(THS(N))-SI)
C    GAMA TOTAL
      GAM(N)=DBH(N)+COMB(N)+RES(N)
      GAM(N)=EXP(GAM(N))
19    CONTINUE
      GO TO 4
5    DO 3 N=1,NK
3    GAM(N) = 1.0
4    CONTINUE
      RETURN
      END

```

C.11 - SUB-ROTINA GAUSL

Esta sub-rotina resolve N equações algébricas lineares por eliminação de Gauss com pivotação de linha.

Para resolver o problema $\underline{Q} \cdot \underline{X} = \underline{U}$, onde $\underline{Q}$ é uma matriz (N.N) e $\underline{U}$ é uma matriz (N.NS), insere-se $\underline{Q}$ nas primeiras N colunas de $\underline{A}$ e insere-se $\underline{U}$ nas restantes NS colunas de $\underline{A}$. O programa retorna $\underline{X} = \underline{Q}^{-1} \cdot \underline{U}$ na posição de $\underline{U}$.

C.11.1 - Listagem de variáveis

ND	Dimensão da linha de A.
NCOL	Dimensão da coluna de A.

C.11.2 - Listagem do programa

```

SUBROUTINE GAUSL(ND,NCOL,N,NS,A)
DOUBLE PRECISION A(ND,NCOL),X
N1=N+1
NT=N+NS
IF (N .EQ. 1) GO TO 50
DO 10 I=2,N
IP = I - 1
I1 = IP
X = DABS(A(I1,I1))
DO 11 J=I,N
IF (DABS(A(J,I1)) .LT. X) GO TO 11
X=DABS(A(J,I1))
IP=J
11 CONTINUE
IF (IP .EQ. I1) GO TO 13
DO 12 J=I1,NT
X=A(I1,J)
A(I1,J)=A(IP,J)
12 A(IP,J)=X
13 DO 10 J=I,N
X = A(J,I1)/A(I1,I1)
DO 10 K=I,NT
A(J,K)=A(J,K)-X*A(I1,K)
50 DO 20 IP=1,N
I=N1-IP
DO 20 K=N1,NT
A(I,K) = A(I,K)/A(I,I)
IF (I .EQ. 1) GO TO 20
I1 = I-1
DO 25 J=1,I1
25 A(J,K)=A(J,K) - A(I,K)*A(J,I)
20 CONTINUE
RETURN
END

```

APÊNDICE D - DERIVADAS PARCIAIS DAS FUNÇÕES DISCREPÂNCIA

A seguir são dados os elementos não nulos do Jacobiano apresentado na equação (3.65). Nas equações dadas o termo $\delta'_{e,m}$ é igual a 1 para $m = n$ e é nulo para $m \neq n$ ($m, n = 1, \dots, N_{sol}$).

D.1 - SUB-MATRIZ $\underline{B}_e$

D.1.1 - Primeira Função Discrepância

As derivadas parciais de $F_1(e, n)$ com relação às variáveis independentes do estágio "e" ($e = 1, \dots, N_{est}$) são dadas por:

$$\frac{\partial F_1(e, n)}{\partial l_{e,m}} = \delta'_{e,m} \left(1 + \frac{S_e^L}{L_e} \right) - \frac{S_e^L \cdot l_{e,n}}{L_e^2} \quad (D.1)$$

$$\frac{\partial F_1(e, n)}{\partial t_e} = 0 \quad (D.2)$$

$$\frac{\partial F_1(e, n)}{\partial v_{e,m}} = \delta'_{e,m} \left(1 + \frac{S_e^V}{V_e} \right) - \frac{S_e^V \cdot v_{e,n}}{V_e^2} \quad (D.3)$$

D.1.2 - Segunda Função Discrepância

A derivada parcial de $F_2(e)$ com relação à vazão do componente líquido no estágio "e" é dada por:

$$\frac{\partial F_2(e)}{\partial l_{e,m}} = \left(1 + \frac{S_e^L}{L_e} \right) \cdot \frac{\partial H_e^L}{\partial l_{e,m}} - \frac{H_e^L \cdot S_e^L}{L_e^2} \quad (D.4)$$

$$(e = 2, \dots, N_{est}-1)$$

onde:

$$\frac{\partial H_e^L}{\partial l_{e,m}} = h_{e,m}^L + h_e^{LE} + L_e \cdot \frac{\partial h_e^{LE}}{\partial l_{e,m}} \quad (D.5)$$

A derivada parcial da entalpia em excesso com relação à vazão do componente líquido é determinada numericamente:

$$\frac{\partial h_e^{LE}}{\partial l_{e,m}} = h_e^{LE}(l_{e,m} + 1) - h_e^{LE}(l_{e,m}) \quad (D.6)$$

Para o primeiro e último estágio tem-se:

$$\frac{\partial F_2(1)}{\partial l_{1,m}} = 1 \quad (D.7)$$

$$\frac{\partial F_2(N_{est})}{\partial l_{N_{est},m}} = 1 \quad (D.8)$$

A derivada parcial de $F_2(e)$ com relação à temperatura do estágio "e" é dada por:

$$\frac{\partial F_2(e)}{\partial t_e} = \left(1 + \frac{S_e^L}{L_e}\right) \cdot \frac{\partial H_e^L}{\partial t_e} + \left(1 + \frac{S_e^V}{V_e}\right) \cdot \frac{\partial H_e^V}{\partial t_e} \quad (D.9)$$

(e = 2, ..., N_{est}-1)

onde:

$$\frac{\partial H_e^L}{\partial t_e} = \sum_m C_{p_m}^L \cdot l_{e,m} + L_e \cdot \frac{\partial h_e^{LE}}{\partial t_e} \quad (D.10)$$

$$\frac{\partial H_e^V}{\partial t_e} = \sum_m C_{p_m}^V \cdot v_{e,m} \quad (D.11)$$

A derivada parcial da entalpia em excesso na fase líquida com relação à temperatura é estimada numericamente:

$$\frac{\partial h_e^{LE}}{\partial t_e} = \frac{h_e^{LE}(t_e + 20) - h_e^{LE}(t_e)}{20} \quad (D.12)$$

Para o primeiro e último estágio tem-se:

$$\frac{\partial F_2(1)}{\partial t_1} = 0 \quad (D.13)$$

$$\frac{\partial F_2(N_{est})}{\partial t_{N_{est}}} = 0 \quad (D.14)$$

A derivada parcial de $F_2(e)$ com relação à vazão do componente vapor no estágio "e" é dada por:

$$\frac{\partial F_2(e)}{\partial v_{e,m}} = \left(1 + \frac{S_e^v}{V_e}\right) \cdot h_{e,m}^v - \frac{H_e^v \cdot S_e^v}{V_e^2} \quad (D.15)$$

$$(e = 2, \dots, N_{est}-1)$$

Para o primeiro e último estágio tem-se:

$$\frac{\partial F_2(1)}{\partial v_{1,m}} = 0 \quad (D.16)$$

$$\frac{\partial F_2(N_{est})}{\partial v_{N_{est},m}} = 0 \quad (D.17)$$

D.1.3 - Terceira Função Discrepância

A derivada parcial de $F_3(e,n)$ com relação à vazão do componente líquido no estágio "e" é dada por:

$$\frac{\partial F_3(e,n)}{\partial l_{e,m}} = \frac{\eta_e \cdot V_e \cdot l_{e,n}}{L_e + \sum_s v_s^+ \cdot v s_{e,s}} \cdot \left[\frac{\partial K_{e,n}}{\partial l_{e,m}} - \frac{K_{e,n} \cdot (1 + U_e)}{L_e + \sum_s v_s^+ \cdot v s_{e,s}} \right] \quad (D.18)$$

$$+ \frac{\eta_e \cdot V_e \cdot K_{e,n} \cdot \delta'_{e,m}}{L_e + \sum_s v_s^+ \cdot v s_{e,s}}$$

$$(e = 1, \dots, N_{est})$$

onde:

$$U_e = \frac{S_e^L}{(L_e + S_e^L)^2} \cdot \left[\sum_s v_s^+ \cdot (v_{S_{e+1,s}} + f_{S_{e,s}}) \right] \quad (D.19)$$

$$\frac{\partial K_{e,n}}{\partial l_{e,m}} = \frac{P_{e,n}^S}{P} \cdot \frac{\partial \gamma_{e,n}}{\partial l_{e,m}} = \frac{P_{e,n}^S \cdot [\gamma_{e,n}(l_{e,n} + 1) - \gamma_{e,n}(l_{e,n})]}{P} \quad (D.20)$$

Com relação à temperatura a derivada parcial de $F_3(e,n)$ é dada por:

$$\frac{\partial F_3(e,n)}{\partial t_e} = \frac{\eta_e \cdot V_e \cdot l_{e,n}}{L_e + \sum_s v_s^+ \cdot v_{S_{e,s}}} \cdot \frac{\partial K_{e,n}}{\partial t_e} \quad (D.21)$$

$$(e = 1, \dots, N_{est})$$

onde, desprezando-se o termo $\partial \gamma_{e,n} / \partial t_e$, a derivada parcial do fator de separação com relação à temperatura é dada por:

$$\frac{\partial K_{e,n}}{\partial t_e} = K_{e,n} \cdot \frac{ANTB_n}{(ANTC_n + t_e)^2} \quad (D.22)$$

A derivada parcial de $F_3(e,n)$ com relação à vazão do componente vapor no estágio "e" é dada por:

$$\frac{\partial F_3(e,n)}{v_{e,m}} = \frac{\eta_e \cdot l_{e,n} \cdot K_{e,n}}{L_e + \sum_s v_s^+ \cdot v_{S_{e,s}}} + \frac{v_{e-1,n} \cdot (1 - \eta_e)}{V_{e-1}} - \delta'_{e,m} \quad (D.23)$$

$$(e = 2, \dots, N_{est})$$

Para o primeiro estágio tem-se:

$$\frac{\partial F_3(1,n)}{v_{1,m}} = \frac{l_{1,n} \cdot K_{1,n}}{L_1 + \sum_s v_s^+ \cdot v_{S_{1,s}}} - \delta'_{1,m} \quad (D.24)$$

D.2 - SUB-MATRIZ A_e

D.2.1 - Primeira Função Discrepância

As derivadas parciais de $F_1(e, n)$ com relação às variáveis independentes do prato "e-1" ($e = 2, \dots, N_{est}$) são dadas por:

$$\frac{\partial F_1(e, n)}{\partial l_{e-1, m}} = 0 \quad (D.25)$$

$$\frac{\partial F_1(e, n)}{\partial t_{e-1}} = 0 \quad (D.26)$$

$$\frac{\partial F_1(e, n)}{\partial v_{e-1, m}} = -\delta'_{e-1, m} \quad (D.27)$$

D.2.2 - Segunda Função Discrepância

As derivadas parciais de $F_2(e)$ com relação às variáveis independentes do prato "e-1" são dadas por:

$$\frac{\partial F_2(e)}{\partial l_{e-1, m}} = 0 \quad (D.28)$$

$$(e = 2, \dots, N_{est})$$

$$\frac{\partial F_2(e)}{\partial t_{e-1}} = -\sum_m v_{e-1, m} \cdot Cp_m^v \quad (D.29)$$

$$(e = 2, \dots, N_{est}-1)$$

$$\frac{\partial F_2(N_{est})}{\partial t_{N_{est}-1}} = 0 \quad (D.30)$$

$$\frac{\partial F_2(e)}{\partial v_{e-1,m}} = -h_{e-1,m}^v \quad (D.31)$$

$$(e = 2, \dots, N_{est}-1)$$

$$\frac{\partial F_2(N_{est})}{\partial v_{N_{est}-1,m}} = 0 \quad (D.32)$$

D.2.3 - Terceira Função Discrepância

As derivadas parciais de $F_3(e,n)$ com relação às variáveis independentes do prato "e-1" ($e = 2, \dots, N_{est}$) são dadas por:

$$\frac{\partial F_3(e, n)}{\partial l_{e-1,m}} = 0 \quad (D.33)$$

$$\frac{\partial F_3(e, n)}{\partial t_{e-1}} = 0 \quad (D.34)$$

$$\frac{\partial F_3(e, n)}{\partial v_{e-1,m}} = (1 - \eta_e) \cdot \frac{V_e}{V_{e-1}^2} \cdot (v_{e-1} \cdot \delta'_{e-1,m} - v_{e-1,n}) \quad (D.35)$$

D.3 - SUB-MATRIZ $\underline{\underline{C_e}}$

D.3.1 - Primeira Função Discrepância

As derivadas parciais de $F_1(e,n)$ com relação às variáveis independentes do prato "e+1" ($e = 1, \dots, N_{est}-1$) são dadas por:

$$\frac{\partial F_1(e, n)}{\partial l_{e+1,m}} = -\delta'_{e,m} \quad (D.36)$$

$$\frac{\partial F_1(e, n)}{\partial t_{e+1}} = 0 \quad (D.37)$$

$$\frac{\partial F_1(e, n)}{\partial v_{e+1,m}} = 0 \quad (D.38)$$

D.3.2 - Segunda Função Discrepância

As derivadas parciais de $F_2(e)$ com relação às variáveis independentes do prato "e+1" são dadas por:

$$\frac{\partial F_2(e)}{\partial l_{e+1,m}} = - \left(h_{e+1,m}^L + h_{e+1}^{LE} + L_{e+1} \cdot \frac{\partial h_{e+1}^{LE}}{\partial l_{e+1,m}} \right) \quad (D.39)$$

(e = 2, ..., N_{est}-1)

$$\frac{\partial F_2(1)}{\partial l_{2,m}} = 0 \quad (D.40)$$

$$\frac{\partial F_2(e)}{\partial t_{e+1}} = - \left(L_{e+1} \cdot \frac{\partial h_{e+1}^{LE}}{\partial t_{e+1}} + \sum_m l_{e+1,m} \cdot Cp_m^L \right) \quad (D.41)$$

(e = 2, ..., N_{est}-1)

$$\frac{\partial F_2(1)}{\partial t_2} = 0 \quad (D.42)$$

$$\frac{\partial F_2(e)}{\partial v_{e+1}} = 0 \quad (D.43)$$

(e = 1, ..., N_{est}-1)

As derivadas parciais $\partial h_{e+1}^{LE} / \partial l_{e+1,m}$ e $\partial h_{e+1}^{LE} / \partial t_{e+1}$ são estimadas numericamente conforme as equações (D.6) e (D.12).

D.3.3 - Terceira Função Discrepância

As derivadas parciais de $F_3(e, n)$ com relação às variáveis independentes do prato "e+1" ($e = 1, \dots, N_{est}-1$) são dadas por:

$$\frac{\partial F_3(e, n)}{\partial l_{e+1, m}} = 0 \quad (D.44)$$

$$\frac{\partial F_3(e, n)}{\partial t_{e+1}} = 0 \quad (D.45)$$

$$\frac{\partial F_3(e, n)}{\partial v_{e+1, m}} = 0 \quad (D.46)$$

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.

Barba, D., Brandani, V. e Di Giacomo, G. (1985), "Hyperazeotropic Ethanol Salted-Out by Extractive Distillation. Theoretical Evaluation and Experimental Check", Chemical Engineering Science, 40 (12) : 2287 - 2292.

Black, C. e Ditsler, D.E. (1972), "Dehydration of Aqueous Ethanol Mixtures by Extractive Distillation", Advances in Chemistry Series, 115 : 1 - 15.

Black, C. (1980), "Distillation Modeling of Ethanol Recovery and Dehydration Processes for Ethanol and Gasohol", Chemical Engineering Progress, 76 (9) : 78 - 85.

Bogart, M.J.P. e Brunjes, A.S. (1948), "Distillation of Phenolic Brines", Chemical Engineering Progress, 44 (2) : 95 - 104.

Kenyon, R.L. (Editor) (1958), Chemical and Engineering News, 36 (23) : 40 - 41, 1958.

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.

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.

Cook, R.A. e Furter, W.F. (1968), "Extractive Distillation Employing a Dissolved Salt as a Separating Agent", The Canadian Journal of Chemical Engineering, 46 (2) : 119 - 123.

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.

Gugla, P.G. e Sax, S.M. (1985), "Vapor Liquid Equilibrium for Salt-Containing Systems: A Correlation of Vapor Pressure

Depression and a Prediction of Multicomponent Systems", AICHE Journal, 31 (11) : 1911 - 1914.

Gunn, D.J. e Njenga, H.N. (1992), "Separation of Anhydrous Ethanol from Aqueous Solution by Alternatives Strategies", Institution of Chemical Engineers Symposium Series, 128 (2) : B263 - B268.

Hála, E. (1983), "Vapor-Liquid Equilibria of Strong Electrolytes in Systems Containing Mixed Solvents", Fluid Phase Equilibria, 13 : 311 - 319.

Hayden, J.G. e O'Connell, J.P. (1975), "A Generalised Method for Predicting Second Virial Coefficients", Industrial Engineering Chemical Process Design and Development, 14 (3) : 209 - 216.

Heidemann, R.A. e Fredenslund, Aa. (1989), "Vapour-Liquid Equilibria in Complex Mixtures", Chemical Engineering Research and Design, 67 (2) : 145 -158.

Henley, E.J. e Seader, J.D. (1981), Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Holland, C.D. (1963), Multicomponent Distillation, Prentice-Hall, Inc., New Yersey.

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.

Jaques, D. e Galan, M.A. (1980), "Isobaric LVE Data Which Appear to Contradict the Gibbs-Konovolov Theorem", Chemical Engineering Science, 35 (8) : 1803 - 1804.

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.

Knapp, J.P. e Doherty, M.F. (1990), "Thermal Integration of Homogeneous Azeotropic Distillation Sequences", AIChE Journal, 36 (7) : 969 - 984.

Knapp, J.P. e Doherty, M.F. (1992), "A New Pressure-Swing Distillation Process for Separating Homogeneous Azeotropic Mixtures", Industrial Engineering Chemical Research, 31 (1) : 346 - 357.

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.

Kyrides, L.P., Carswell, T.S., Pfeifer, C.E. e Wobus, R.S. (1932), "Dehydration of Alcohol with Alkali Metal Alcoholates", Industrial and Engineering Chemistry, 24 (7) : 795 - 797.

Linke, W.F. e Seidell, A. (1965), Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds, American Chemical Society, Washington.

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.

Malinowski, J.J. e Daugulis, A.J. (1993), "Liquid-liquid And Vapor-liquid Behaviour of Oleyl Alcohol Applied to Extractive Fermentation Processing", The Canadian Journal of Chemical Engineering, 71 (3) : 431 - 436.

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.

Morschbacker, A.L.R.C. e Uller, A.M.C. (1985), "Utilização de Uréia na Desidratação de Etanol por Destilação Extrativa", Revista Brasileira de Engenharia, 3 (1) : 83 - 97.

Naphtali, L.M. e Sandholm, D.P. (1971), "Multicomponent Separation Calculations by Linearization", AIChE Journal, 17 (1) : 148 - 153.

Neiva, J. (1987), Fontes Alternativas de Energia, 2ª Edição, Maity Comunicação e Editora Ltda., Rio de Janeiro.

Perry, P.H. e Chilton, C.H. (1986), Biblioteca del Ingeniero Químico, Volume I, 5ª Edição, McGraw Hill, México.

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, T.M.K. (1983), "Recuperação de Energia na Destilação do Sistema Etanol-Água", Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas.

Renon, H. e Prausnitz, J.M. (1968), "Local Compositions in Thermodynamics Excess Functions for Liquid Mixtures", AIChE Journal, 14 (1) : 135 - 144.

Rius Miró, A., Otero De La Gándara, J.L. e Alvarez Gonzalez, J.R. (1957), "Efecto Salino en el Diagrama de Equilibrio Liquido-vapor del Sistema Etanol-Agua: II. Sales Solubles en el Etanol y en el Agua", Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química, 53B (2) : 185 - 194.

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.

Ryan, P.J. e Doherty, M.F. (1989), "Design/Optimization of Ternary Heterogeneous Azeotropic Distillation Sequences", AICHE Journal, 35 (10) : 1592 - 1601.

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.

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. e Ti, H.C. (1988), "Isobaric Vapour-Liquid Equilibria of Ethanol-Toluene-Sodium Acetate Mixtures at Various Systems Pressures", Fluid Phase Equilibria, 43 (1) : 91 - 104.

Tan, T.C. e Ti, H.C. (1989), "Predicting Effect of Dissolved Solute on the Vapour-Liquid Equilibria of Organic Solvent Mixtures

and Aqueous Organic Acid Solutions", Chemical Engineering Research and Design, 67 (1) : 79 - 86.

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.

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.

Zaliopo, V.M., Genin, L.S., Terlovskaya, T.R., Syrkina, I.G. e Krashenninnikova, A.A. (1975), "Computational Investigation of the Process of Salt Distillation of Hydrochloric Acid Using a Calcium Chloride Solution", International Chemical Engineering, 15 (2) : 376 - 380.

Zemp, R.J. (1989), "Desenvolvimento de um Ebulliômetro com Recirculação de Ambas as Fases para o Estudo do Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas Salinos", Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas.