

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
EM REGIME TRANSIENTE

Por: Márcia de Sant'Anna Rocha

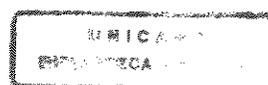
Orientadora: Prof^a Dr^a Teresa Massako Kakuta Ravagnani

Dissertação 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.

Outubro de 1998

Campinas - SP

9823281



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA	UNICAMP
	R582m
V	Ex.
TUMBO BC	35905
PROG.	395/98
	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	19/11/98
N.º OPD	

CM-00118720-1

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

R582m Rocha, Márcia de Sant'Anna
Modelagem e simulação de colunas de destilação
extrativa salina em regime transiente. / Márcia de
Sant'Anna Rocha.--Campinas, SP: [s.n.], 1998.

Orientadora: Teresa Massako Kakuta Ravagnani.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Destilação. 2. Azeótropo. 3. Eletrólitos. 4.
Simulação (Computadores). 5. Dinâmica. I. Ravagnani,
Teresa Massako Kakuta. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III.
Título.

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 09 de Outubro de 1998 pela Banca
Examinadora constituída pelos Professores Doutores:

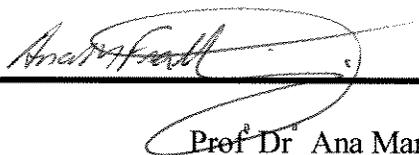


Prof^a Dr^a Teresa Massako Kakuta Ravagnani

Orientadora



Prof. Dr. Fábio Barboza Passos



Prof^a Dr^a Ana Maria Frattini Fileti

Esta versão corresponde a redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pela Eng. (a) Márcia de Sant'Anna Rocha e aprovada pela Comissão Julgadora em 09 de Outubro de 1998.



Prof^a Dr^a Teresa Massako Kakuta Ravagnani

Orientadora

Aos meus Pais,
Maria José e Ismael
e
Irmãos,
Silvia e Ismael Júnior.

AGRADECIMENTOS

A Deus que tornou possível a realização deste trabalho.

À Prof^a Dr^a Teresa Massako Kakuta Ravagnani pela orientação e apoio oferecidos na elaboração deste trabalho.

Aos Professores Doutores Ana Maria Frattini Fileti, Sérgio Pérsio Ravagnani e Fábio Barboza Passos por suas contribuições.

À Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

Ao CNPq pela Bolsa de Mestrado.

À Primeira Igreja Batista de Campinas pelo apoio e carinho.

Aos Amigos pelo incentivo e demonstração de carinho.

Ao Arlan e Marcone pelo auxílio e sugestões.

Ao José Edson e Andreas pelo auxílio na estação.

Ao Dorival, Marta e Ana Paula pelo carinho e amizade.

Aos Amigos, Eliana e Paulo Eduardo, pela participação direta neste trabalho e companheirismo em todos os momentos.

RESUMO

A destilação extrativa utilizando efeito salino representa uma alternativa interessante para os processos convencionais de obtenção de etanol anidro. As principais vantagens desta técnica estão relacionadas com a obtenção do produto de topo completamente livre do agente de separação, o uso de agentes extrativos de baixa toxicidade e as possibilidades de redução do consumo de energia e das dimensões da coluna de destilação.

O presente trabalho estuda a dinâmica de operação de colunas de destilação extrativa salina. Um programa computacional foi elaborado para simular a operação, analisando o sistema etanol-água e acetato de potássio. Analisou-se o comportamento dinâmico de processos com ou sem colunas pré-concentradoras e verificou-se que processos que não utilizam colunas pré-concentradoras permitem obter etanol anidro a partir de alimentação diluída. Entretanto a utilização da coluna salina, com uma alimentação com concentração de etanol próxima a do azeótropo proveniente da coluna pré-concentradora, apresenta muitos problemas de operação além de não ser possível obter etanol anidro. Verificou-se que a utilização de uma coluna pré-concentradora para obter uma alimentação 50% molar em etanol que será utilizada na coluna salina permite a obtenção de etanol anidro.

A simulação dinâmica da coluna de destilação extrativa com efeito salino foi realizada utilizando um método rigoroso de cálculo. Na determinação do equilíbrio líquido-vapor, o coeficiente de atividade dos componentes voláteis na fase líquida foi calculado segundo o modelo termodinâmico UNIQUAC/Debye-Hückel de Sander e outros (1986).

Através das simulações foram obtidos perfis de vazão, composição e temperatura com o tempo para perturbações nas seguintes variáveis: razão de refluxo, vazão de alimentação de solventes, vazão de alimentação de sal e potência do refeedor. Os efeitos das dimensões do tanque de refluxo, do misturador de sal e do refeedor também foram estudados. Os resultados obtidos mostraram perfis bem definidos tanto no regime transiente quanto no novo estado estacionário facilitando o estudo posterior de estratégias de controle. Determinadas perturbações que variam intensamente a quantidade de sal no fundo, com alimentações concentradas em etanol, e no topo considerando alimentação diluída, ficam restritas às condições de solubilidade do sal no sistema considerado e limitações do modelo termodinâmico.

NOTAÇÃO

A	Constante de Antoine, com pressão de vapor em mmHg e temperatura em Kelvin.
A	Parâmetro ajustável [equação (3.15)].
A_j	Definido na equação (3.80).
AG	Definido na equação (3.75).
AP	Área do prato (cm^2).
a_i	Constante empírica para o cálculo da massa específica molar (mol/cm^3).
a_{kl}	Parâmetro de interação [equação (3.23)].
a_{kl}^*	Parâmetro de interação de referência [equações (3.24), (3.25), (3.27) e (3.28)]
B	Constante de Antoine, com pressão de vapor em mmHg e temperatura em Kelvin.
B_j	Definido na equação (3.81).
BG	Definido na equação (3.76).
BI_j	Definido na equação (3.82).
b	Parâmetro ajustável [equação (3.15)].
b_i	Constante empírica para o cálculo da massa específica molar ($\text{mol}/\text{cm}^3 \text{ } ^\circ\text{C}$).
C	Constante de Antoine, com pressão de vapor em mmHg e temperatura em Kelvin.
C_j	Definido na equação (3.83).
Cp_i^L	Capacidade calorífica molar do componente i na fase líquida ($\text{cal}/\text{mol } ^\circ\text{C}$).
Cp_i^V	Capacidade calorífica molar do componente i na fase vapor ($\text{cal}/\text{mol } ^\circ\text{C}$).
D	Vazão de destilado (mol/min).
E	Eficiência de Murphree.
e	Constante de Francis = $0,009345 \text{ min}^{2/3} \text{ cm}^{-1/3}$.
F	Vazão de alimentação de solventes (mol/min).
f	Fugacidade.
H	Entalpia da fase vapor (cal/mol).
H_i	Entalpia do componente i na fase vapor (cal/mol).
$H_{\text{vap}}^{\text{ref}}$	Entalpia de vaporização do componente i na temperatura de referência (cal/mol).
h	Entalpia da fase líquida (cal/mol).

h_i	Entalpia do componente i na fase líquida (cal/mol).
h_f	Entalpia da alimentação de solventes (cal/mol).
h_v	Altura do vertedor (cm).
I	Força iônica do meio líquido.
K	Constante de equilíbrio de fases.
L	Vazão molar de líquido (mol/min).
LW	Comprimento do vertedor (cm).
M	Acúmulo molar de líquido (mol).
MM	Massa molecular (Kg/mol).
m	Molalidade (moles do soluto/Kg do solvente).
N	Número de pratos.
NC	Número de solventes.
NTC	Número de componentes (solvente e sal).
$Nion$	Número de íons.
$Nsal$	Número de sais.
n	Número de moles.
P	Pressão total de operação (atm).
p^{Sat}	Pressão de saturação (mmHg).
$QREF$	Potência do refeedor (cal/min).
R	Vazão de produto de fundo (mol/min).
RR	Razão de refluxo.
T	Temperatura ($^{\circ}C$).
T_{ref}	Temperatura de referência no cálculo da entalpia ($^{\circ}C$).
t	Tempo (min).
V	Vazão molar de vapor (mol/min).
VS	Vazão de alimentação de sal (mol/min).
V_{cond}	Volume de líquido no tanque de refluxo (cm^3).
V_{mist}	Volume de líquido no misturador de sal (cm^3).
V_{ref}	Volume de líquido no refeedor (cm^3).
W	Vazão de retirada lateral (mol/min).

X_i	Fração molar do componente i na fase líquida em base de sal não-dissociado.
X'_n	Fração molar do componente n na fase líquida em base livre de sal.
XI_k	Fração molar do componente k na fase líquida em base de total dissociação do sal.
Y_i	Fração molar do componente i na fase vapor.
Y_i^*	Fração molar na fase vapor em equilíbrio com a fase líquida do componente i .
Z_i	Composição do componente i na alimentação de solventes.
Z'_j	Número de carga do íon j .
ZZ_i	Composição do componente i na alimentação de sais.
z	Parâmetro UNIQUAC.

LETRAS GREGAS

α_j	Definido na equação (3.74).
γ_n	Coefficiente de atividade do componente n .
$\delta_{ij,m}$	Parâmetro de interação [equações (3.24), (3.25) e (3.26)].
θ_k	Fração de área superficial [equação(3.21)].
ρ	Massa específica molar do líquido (mol/cm^3).
ρ_i	Massa específica molar do componente i (mol/cm^3).
ϕ_k	Fração de volume [equação (3.20)].
Ψ_{kl}	Definido na equação (3.23).

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 – Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas Salinos	3
2.2 – Destilação Extrativa Salina	5
2.3 – Modelagem Dinâmica de Colunas de Destilação	7
CAPÍTULO 3 – MODELAGEM DINÂMICA DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA SALINA	11
3.1 – Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas Salinos	11
3.1.1 – Coeficiente de Atividade	14
3.2 – Modelo da Coluna Salina Operando em Regime Transiente	23
3.2.1 – Balanço de Massa	24
3.2.2 – Balanço de Energia	26
3.3 – Propriedades Físicas e Grandezas Termodinâmicas	28
3.4 – Equações Complementares	32
CAPÍTULO 4 – SIMULAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	37
4.1 – Alimentação de Solventes com Baixa Concentração de Etanol	42
4.1.1 – Alteração na Razão de Refluxo	44
4.1.2 – Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes	56
4.1.3 – Alteração na Vazão de Alimentação de Sal	60
4.1.4 – Alteração na Potência do Refervedor	63
4.2 – Alimentação de Solventes com Alta Concentração de Etanol	68
4.2.1 – Alimentação 82,85% Molar em Etanol	68
4.2.1.1 – Alteração na Razão de Refluxo	71
4.2.1.2 – Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes	75

4.2.1.3 - Alteração na Vazão de Alimentação de Sal	80
4.2.1.4 - Alteração na Potência do Refervedor	83
4.2.2 – Alimentação 50% Molar em Etanol	87
4.2.2.1 - Alteração na Razão de Refluxo	89
4.2.2.2 - Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes	93
4.2.2.3 - Alteração na Vazão de Alimentação de Sal	97
4.2.2.4 - Alteração na Potência do Refervedor	101
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS	106
5.1 – Conclusões	106
5.2 – Sugestões para os Próximos Trabalhos	110
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111

1 - INTRODUÇÃO

A separação de misturas azeotrópicas em seus componentes puros não é possível de ser realizada através da técnica de destilação convencional. Porém, a separação é possível através do emprego de técnicas que modificam o processo convencional tais como a destilação extrativa, a destilação azeotrópica e a destilação com mudança de pressão.

O etanol anidro é um excelente aditivo para combustíveis, portanto a desidratação do etanol é um dos processos de separação mais importantes. A fermentação usando como matérias primas o melão e a cana-de-açúcar é uma forma econômica de obtenção de etanol que está sob a forma de uma solução aquosa diluída (Shreve, 1997). O etanol forma um azeótropo com a água em 89,4% molar à pressão atmosférica (Treybal, 1980), necessitando assim de um elevado consumo de energia nas etapas de remoção da água até os pontos de azeotropia e de desidratação.

Convencionalmente, o etanol anidro é obtido através da destilação azeotrópica, utilizando benzeno como agente de separação. Devido à elevada toxicidade do benzeno, a literatura tem apresentado diversas propostas de processos usando agentes de separação líquidos tais como acetona e pentano em destilação azeotrópica que emprega um agente de separação volátil, alimentado no topo ou em pratos intermediários da coluna e recuperado em sua maioria no topo da mesma ou etileno-glicol em destilação extrativa que emprega um agente de separação pouco volátil, alimentado no topo da coluna e recuperado no fundo desta.

A destilação extrativa usando um sal como agente de separação é uma alternativa interessante para os processos de destilação que utilizam agentes líquidos tais como benzeno e tolueno que são produtos bastante tóxicos. Para muitas misturas de solventes polares com comportamento azeotrópico é possível encontrar sais capazes de eliminar o azeótropo completamente.

A técnica de destilação extrativa usando um sal sólido não é novidade, mas tais processos não têm sido amplamente usados devido às limitações em termos de solubilidade do sal nos componentes de um determinado sistema e aos vários tipos de interações envolvidas.

Na destilação extrativa com sal, o agente de separação é alimentado no topo da coluna, geralmente na corrente de refluxo, permanecendo na fase líquida por ser não-volátil. A remoção

do mesmo é através da corrente de fundo, podendo ser recuperado por evaporação ou secagem e reaproveitado. O emprego de um sal que serve como insumo agrícola elimina a etapa de recuperação do mesmo. Uma das vantagens do sal ser não-volátil é que o produto de topo estará completamente livre dele. Outra vantagem é o fato do efeito salino proporcionar maior separação que o agente líquido, devido às maiores interações com as moléculas dos componentes. O resultado disto é que pouca quantidade de agente de separação salino é necessária para efetuar a mesma separação que por hora, necessitaria de grande quantidade de agente líquido. Esta diminuição na concentração do agente de separação permite reduzir o diâmetro da coluna e a capacidade de reciclo, facilitando a recuperação do sal com menor quantidade de energia requerida nesta etapa de recuperação e reciclo.

O presente trabalho objetiva estudar a dinâmica de operação de colunas de destilação extrativa com sal para processos com e sem o uso de colunas pré-concentradoras. Com este objetivo, são apresentados nos parágrafos seguintes os conteúdos de cada capítulo.

No capítulo 2, é apresentada uma revisão bibliográfica abrangendo os seguintes assuntos: equilíbrio líquido-vapor de sistemas salinos, destilação extrativa salina e modelagem dinâmica de colunas de destilação. Os dois primeiros assuntos referem-se principalmente ao sistema etanol-água. No capítulo 3, são apresentados o modelo clássico para a coluna de destilação extrativa salina e o modelo termodinâmico para correção da não-idealidade da fase líquida.

Os resultados obtidos através de simulação para diferentes condições de operação da coluna são apresentados no capítulo 4 e finalmente no capítulo 5, são apresentadas as conclusões obtidas com base nas análises dos resultados e as sugestões para outros trabalhos na área de modelagem e simulação da destilação salina.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Grande parte das mais recentes publicações sobre os processos de destilação salina ainda mantém como principal referência o extenso trabalho de revisão bibliográfica efetuado por Furter e Cook (1967) e Furter (1977) que efetuaram o maior número de estudos sobre o efeito salino em termos de equilíbrio líquido-vapor e processos envolvendo destilação salina. Neste caso, sendo o agente de separação um sal, é comum denominar os componentes da mistura a ser separada por solventes.

2.1 – Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas Salinos

A presença do sal em uma mistura de solventes é um fenômeno complexo por causa das várias possibilidades de interação entre as diferentes espécies, tais como íon-solvente, íon-íon, solvente-solvente e, dependendo do grau de dissociação do sal, sal-solvente.

Na solução ternária salina, o sal pode afetar as atividades dos dois solventes através da formação de associações ou complexos na fase líquida (Furter e Cook, 1967). Geralmente, as moléculas do solvente mais polar são atraídas com maior intensidade pelo eletrólito, formando associações, do que as moléculas do solvente menos polar. Se o sal dissolvido associa-se preferencialmente com as moléculas de um dos solventes, a relação de solubilidade entre os dois componentes voláteis é alterada, aumentando portanto, a fração molar do componente menos associado na fase vapor em equilíbrio, favorecendo a separação. Efeitos salinos similares podem também ser encontrados em soluções consistindo de mais que dois solventes.

Costa Novella e Moragues Tarrasó (1952) e Merenda e Furter (1966) estudaram o efeito salino no equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água à pressão atmosférica usando soluções saturadas de acetato de potássio. O acetato de potássio é mais solúvel em água que em etanol tendendo a formar complexos associados preferencialmente com as moléculas de água enriquecendo a fase vapor com moléculas de etanol.

Furter e Cook (1967) e Furter (1977) efetuaram revisões bibliográficas sobre efeito salino no equilíbrio líquido-vapor para vários sistemas aquosos e alguns não-aquosos,

correlações e predições de dados termodinâmicos e processos de destilação extrativa utilizando sais dissolvidos como agentes de separação. As duas revisões juntas cobrem a literatura na área do efeito salino publicada até 1976.

~~Merenda e Furter (1971) estudaram sete sistemas, cada um consistindo de água, um álcool (metanol ou etanol) e um sal de acetato anidro (de sódio, potássio, bário ou cálcio) dissolvido até a saturação em fase líquida para a obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor à pressão atmosférica. Observaram que acetatos de sódio e potássio foram capazes de eliminar completamente o azeótropo etanol-água, acetato de cálcio enriquece a fase vapor com o componente em que ele é mais solúvel e o acetato de bário pode causar enriquecimento ou não da fase vapor com o álcool dependendo das proporções relativas de álcool e água.~~

Sander e outros (1986) apresentaram um método para a correlação e predição do efeito salino sobre o equilíbrio líquido-vapor que combina um termo do tipo Debye-Hückel com uma equação UNIQUAC modificada com parâmetros dependentes da concentração. A hipótese básica dos cálculos é que os sais estejam inteiramente dissociados na fase líquida. O limite máximo de concentração de sal para o modelo é igual a 10 mol/Kg para sais cuja proporção entre os coeficientes dos íons é de 1:1 e 6,5 mol/Kg para sais com proporção 2:1. O desvio absoluto médio total para a composição da fase vapor com relação aos dados experimentais é igual a 0,012, mas os desvios no cálculo da temperatura e pressão podem ser bem maiores, especialmente em concentrações elevadas de sal. O modelo apresentou bons resultados no cálculo do equilíbrio líquido-vapor de misturas álcool-água em presença de sal. Este modelo termodinâmico para o cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida possui a vantagem de manter explícita em suas equações a fração molar dos íons, e desta forma, do sal. 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 tornando o modelo mais flexível.

Zemp (1989) determinou dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema 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, tanto entre os valores de composição de etanol na fase vapor quanto entre os valores de temperatura de equilíbrio. Estes desvios entre dados de equilíbrio ocorrem para grande parte da literatura publicada sobre o efeito salino, conforme demonstrado por Zemp (1989).

2.2 – Destilação Extrativa Salina

A modelagem e simulação dos processos a baixa pressão (vácuo) e de destilações azeotrópicas e extrativas usando líquidos como agente de separação, para obtenção de etanol anidro, foi desenvolvida por Black (1980).

A destilação extrativa usando um sal dissolvido como agente de separação é uma operação unitária não-convencional para aplicação em certos sistemas específicos onde relativamente pequenas concentrações de sal são capazes de alterar consideravelmente as relações de equilíbrio líquido-vapor. O sal deve ser solúvel no sistema na faixa de composição envolvida e deve ser seletivo para que o efeito salino seja exercido satisfatoriamente. Os trabalhos publicados na literatura sobre destilação extrativa salina são em estado estacionário, não sendo observada a existência de publicações em regime transiente.

Cook e Furter (1968) estudaram um processo de destilação extrativa empregando acetato de potássio dissolvido na corrente de refluxo através do uso de um leito fluidizado com o objetivo de separar a mistura etanol-água utilizando uma coluna de pratos com borbulhadores. Observaram que concentrações relativamente pequenas de sal eliminam o azeótropo e que o produto de topo foi obtido isento do mesmo em contraste com a destilação azeotrópica usando benzeno como agente de separação. A taxa de alimentação do benzeno é aproximadamente 50% da taxa de alimentação de álcool-água e o álcool absoluto produzido é contaminado com traços do solvente.

Furter (1972) elaborou uma revisão do uso de sais dissolvidos como agentes de separação para destilação extrativa que cita o Processo HIAG patenteado pela DEGUSSA na Alemanha para a obtenção de etanol anidro usado como aditivo em motores de combustão interna, como um exemplo de aplicação industrial utilizado entre 1930 e 1950. Este processo utilizava uma mistura de acetato de potássio e acetato de sódio como agente de separação e permitia a obtenção de etanol com pureza de 99,8% com custos mais baixos de capital e energia em comparação com os processos convencionais que utilizam solventes líquidos.

Schmitt e Vogelpohl (1983) estudaram os efeitos da concentração de sal e da razão de refluxo sobre a produção de etanol anidro das soluções aquosas através da separação completa da mistura etanol-água com adição de acetato de potássio em uma coluna de pratos perfurados operando continuamente incluindo reciclo de sal. Os resultados obtidos indicam que a

destilação em presença de sais é uma alternativa econômica para os processos mais convencionais.

Barba e outros (1985) estudaram um processo de destilação para a produção de etanol anidro que utiliza um estágio de pré-concentração, operando sem sal, de uma solução diluída de etanol, 7,5% em peso, até uma solução 50% em peso de etanol e um estágio de desidratação baseado no efeito produzido pelo cloreto de cálcio sobre o etanol em uma solução aquosa, ou seja, enriquecimento da fase vapor com etanol. O sal que entra dissolvido na corrente de refluxo é recuperado através do envio da solução salina aquosa proveniente da corrente de fundo a um sistema de evaporação e secagem. Um modelo matemático foi estudado para simular a coluna de destilação e as condições de operação escolhidas foram experimentalmente conferidas usando uma coluna em escala piloto.

Galindez e Fredenslund (1987) desenvolveram um programa computacional para a simulação da destilação de misturas azeotrópicas usando efeito salino em estado estacionário que é uma extensão do programa UNIDIST de Naphtali-Sandholm (1971). O método termodinâmico é uma extensão do modelo UNIFAC desenvolvido por Sander e outros (1986). Os dados experimentais obtidos por Cook e Furter (1968) foram comparados com os resultados obtidos na simulação e mostram excelente concordância.

Gunn e Njenga (1992) compararam a obtenção de etanol anidro através de dois processos: destilação a vácuo e destilação extrativa usando concentrações diferentes de acetato de potássio. Os estudos hidrodinâmicos da coluna operando a vácuo mostraram a necessidade de um número maior de estágios e elevada razão de refluxo, o que implica em elevados custos de capital e energia. Por outro lado, a destilação extrativa salina apresenta vantagens de requerer menores custos, com uma operação não tão complexa quanto a destilação a vácuo.

Céspedes Jiménez (1995) desenvolveu a modelagem de uma coluna de destilação extrativa salina, em estado estacionário, que é uma adaptação do modelo matemático proposto para sistemas isentos de sal por Naphtali e Sandholm (1971), e analisou, através de simulação, as principais características do processo de obtenção de etanol anidro com o emprego de três diferentes sais, ou seja, cloreto de cálcio, cloreto de lítio e acetato de potássio. A não-idealidade da fase líquida é considerada através do modelo termodinâmico UNIQUAC/Debye-Hückel de Sander e outros (1986) para a determinação do coeficiente de atividade dos componentes voláteis. Os resultados levantados através de simulação matemática confirmaram 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. O programa para simulação da destilação salina mostrou-se robusto, podendo ser aplicado em outros sistemas desde que os parâmetros do modelo termodinâmico estejam disponíveis.

2.3 – Modelagem Dinâmica de Colunas de Destilação

O estudo da dinâmica de processos químicos é de fundamental importância. Há muitas aplicações para simulação dinâmica de processos. Pode ser usado em desenvolvimento de controle de processos tais como estratégia de controle, ajuste fino dos controladores e analisar a controlabilidade de processos. Simulação dinâmica pode também ser empregada para avaliar a segurança, fornecer percepção para dimensionamento do tamanho do equipamento e ainda sobre o projeto de um dado fluxograma.

A impossibilidade de um projeto rigoroso para colunas muito complexas e a utilização da coluna em condições de operação não otimizadas geram um custo extra na sua fabricação e manutenção. A simulação pode utilizar modelos complexos retratando com mais rigor a operação real. As informações do comportamento dinâmico em malha aberta, obtidas através da simulação, podem ser utilizadas nas situações que apresentam controlador, permitindo que o controle do processo seja mais eficiente e seguro. A resposta dinâmica é fundamental para se definir o tipo de controle a ser adotado. Através da simulação dinâmica é possível conhecer o comportamento das variáveis manipuladas e controladas, o que auxilia na escolha do controlador a ser utilizado no topo e no fundo das colunas.

A simulação do processo de separação, em particular a simulação da coluna de destilação, é uma parte essencial dos simuladores do processo dinâmico por ser um equipamento de alto consumo de energia.

A literatura apresenta considerações importantes para o desenvolvimento de um modelo rigoroso para a simulação dinâmica. Fuentes e Luyben (1982) fizeram uma comparação entre três modelos matemáticos da equação do balanço de energia. O primeiro modelo considera as derivadas da entalpia total do prato e do acúmulo de líquido do prato em relação ao tempo iguais a zero; o segundo modelo despreza a variação temporal da entalpia

total do prato, considerando apenas a variação temporal do acúmulo de líquido que é dada pelo balanço de massa global no prato; o terceiro modelo considera ambas as derivadas. Os resultados mostraram que os dois primeiros modelos apresentaram menor tempo computacional para a resolução das equações diferenciais, mas os perfis de composição e vazão obtidos, em uma simulação em regime transiente, apresentaram oscilações que não são reais. Os resultados obtidos no terceiro modelo foram os melhores comparado aos modelos anteriores, pois aproximam-se dos perfis de vazão e composição reais. Entretanto, por utilizar equações diferenciais no balanço de energia este modelo apresentou maior tempo computacional.

Cho e Joseph (1983) complementaram o trabalho de Fuentes e Luyben (1982) demonstrando que é possível manipular as derivadas da entalpia total dos pratos em relação ao tempo transformando-as em equações algébricas lineares. Isto facilita a utilização da equação do balanço de energia na sua forma completa, proporcionando redução no tempo computacional.

Quanto à forma de resolver o sistema de equações diferenciais, Luyben (1982) relata que a mistura de equações diferenciais lentas (relacionadas à resposta dinâmica das composições que é da ordem de minutos ou horas) e rápidas (relacionadas à resposta dinâmica das variáveis hidráulicas que é da ordem de segundos) dá origem a um sistema de equações denominado rígido, caracterizado pela dificuldade na escolha do passo de integração. Para a resolução das equações diferenciais são apresentadas sugestões de métodos de integração na literatura.

Seinfeld e outros (1970) apresentam uma revisão das principais técnicas de integração das equações diferenciais da modelagem dinâmica para processos de separação, destacando principalmente métodos explícitos, semi-implícitos e implícitos.

Michelsen (1976) afirma que o comportamento insatisfatório do método de Runge-Kutta semi-implícito é devido a um aproveitamento inadequado do seu potencial e que a utilização de um procedimento de ajuste de passo torna o mesmo preciso e eficiente.

Pereira (1994) estudou a viabilidade da utilização de um método explícito de integração, no caso Runge-Kutta-Gill (4^a ordem), na modelagem dinâmica e concluiu que exceto para colunas com pequeno número de pratos, o seu tempo computacional é menor que o obtido utilizando o método Runge-Kutta semi-implícito de integração.

Quanto à modelagem da simulação dinâmica, a literatura apresenta diversos trabalhos publicados que apresentam modelos com diferentes considerações permitindo obter uma análise aprimorada, a partir de respostas dinâmicas fundamentais, para se definir o melhor tipo de controle a ser adotado em um processo.

Gani e Cameron (1986) concluíram que as condições hidrodinâmicas da coluna devem ser consideradas para se obter bons resultados em um *start-up*. No caso mais simples, somente os fluxos de líquido e vapor são calculados, e os efeitos de choro e arraste podem ser desprezados nas equações de balanços de massa e energia.

Ranzi e outros (1987) apresentaram um programa geral para simulação dinâmica de colunas de destilação multicomponentes e investigaram efeitos de acúmulos de líquido e vapor e aplicações do programa para operação, projeto e controle. Concluíram que o acúmulo de vapor pode ser desprezado, diferentes geometrias do tanque de refluxo influenciam na dinâmica do processo e que é importante dimensionar os pratos da coluna e as unidades auxiliares (tanque de refluxo e refeedor) de uma maneira adequada.

Neuburg e Perez-Correa (1994) desenvolveram um modelo dinâmico para a simulação do processo de destilação etanol-água em uma coluna de pratos. Uma das considerações do modelo é a eficiência do prato variável. O modelo foi testado em uma coluna, em planta piloto, usando um condensador parcial. Simulações da resposta do modelo dinâmico para mudanças na fração molar da alimentação, calor do refeedor e fluxo de líquido refrigerante para o condensador parcial são apresentadas.

Pereira (1994) desenvolveu um modelo clássico para simulação dinâmica de colunas de destilação multicomponente utilizando equações de balanços de massa e energia considerando este na sua forma mais completa, relações de equilíbrio termodinâmico de fases e uma equação representativa da hidrodinâmica da coluna. O modelo considera acúmulo molar de líquido nos pratos e vazões de líquido e vapor ao longo da coluna variáveis.

Kooijman e Taylor (1995) estudaram o modelo de não-equilíbrio para a simulação dinâmica de colunas de destilação que representa os processos físicos ocorrendo sobre um prato de destilação real melhor que o modelo de estágio de equilíbrio convencional e compararam as diferenças entre modelos de não-equilíbrio dinâmico e equilíbrio dinâmico. Concluíram que eficiências do prato de Murphree não são constantes com o tempo, implicando que o modelo de equilíbrio não é o mais adequado para efetuar simulações dinâmicas.

A proposta deste trabalho é estudar a dinâmica de operação da coluna de destilação extrativa com efeito salino, através da simulação, obtendo perfis de vazão, composição e temperatura com o tempo para uma dada perturbação. O sistema escolhido para o estudo é o ~~etanol-água com acetato de potássio, pois observa-se que existem muitos trabalhos~~ relacionados com a obtenção de etanol anidro utilizando a destilação extrativa salina e o acetato de potássio apresenta comprovada eficácia em quebrar o azeótropo etanol-água.

A modelagem utilizada é a de equilíbrio dinâmico, uma vez que o modelo proposto por Kooijman e Taylor (1995) baseia-se em dados experimentais de transferência de massa e difusividade nem sempre disponíveis, principalmente para sistemas salinos. Desta forma, o modelo de equilíbrio ainda é recomendado para representar processos dinâmicos.

3 - MODELAGEM DINÂMICA DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA SALINA

A simulação da dinâmica da coluna de destilação extrativa com efeito salino foi realizada utilizando um método rigoroso de cálculo.

O modelo apresenta equações de balanços de massa e energia (equações diferenciais ordinárias), relações de equilíbrio de fases (equações algébricas não-lineares) e equações que expressam o acúmulo molar de líquido sobre os pratos.

Dados da hidrodinâmica de operação da coluna tais como a quantidade de líquido retido sobre os pratos (*hold-up*) e a eficiência de pratos para o sistema destilante estudado não são disponíveis na literatura. Desta forma, a vazão de líquido foi calculada utilizando a tradicional fórmula de Francis. A eficiência de separação do prato foi considerada constante e igual a 70%. Este valor foi baseado nos dados de Galindez e Fredenslund (1987) que simularam o estado estacionário deste sistema e obtiveram os melhores resultados na faixa de 60-80% de eficiência.

Para a determinação do equilíbrio líquido-vapor empregou-se o UNIQUAC/Debye-Hückel de Sander e outros (1986) cuja correlação foi especialmente recomendada para o tipo de sistema destilante empregado.

3.1 - Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas Salinos

No cálculo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas salinos, foi considerado que os sais estão completamente dissociados na fase líquida obedecendo a hipótese básica do modelo termodinâmico utilizado.



As frações molares da fase líquida utilizadas nestes cálculos devem ser em base de total dissociação de sal, ou seja, são consideradas quatro espécies: etanol, água, íon potássio e íon acetato, ou seja:

$$XI_n = \frac{n_n}{\sum_m n_m + \sum_i n_i} \quad e \quad XI_j = \frac{n_j}{\sum_m n_m + \sum_i n_i} \quad (3.2)$$

O índice “*m*” refere-se a todos os solventes ($m=1, \dots, n, \dots, NC$) e o índice “*i*” refere-se a todos os íons ($i=1, \dots, j, \dots, Nion$); XI_n e XI_j são denominadas frações molares em base de total dissociação do sal.

É comum utilizar a fração molar da fase líquida em base livre de sal para os solventes, conforme a seguinte equação:

$$X'_n = \frac{n_n}{\sum_m n_m} \quad (3.3)$$

As frações molares da fase líquida utilizadas nos cálculos dos balanços de massa, propriedades físicas e grandezas termodinâmicas consideram três componentes: etanol, água e acetato de potássio, ou seja:

$$X_n = \frac{n_n}{\sum_m n_m + \sum_r n_r} \quad e \quad X_s = \frac{n_s}{\sum_m n_m + \sum_r n_r} \quad (3.4)$$

O índice “*m*” refere-se a todos os solventes ($m=1, \dots, n, \dots, NC$) e o índice “*r*” refere-se a todos os sais ($r=1, \dots, s, \dots, Nsal$).

Como o sal permanece inteiramente dissolvido na fase líquida e não é volátil, a fração molar da fase vapor para o sal é igual a zero.

A presença do sal na fase líquida ocasiona alterações do ponto de ebulição da solução, da solubilidade mútua dos solventes e da composição da fase vapor em equilíbrio. Dependendo do sal e da quantidade adicionada ao sistema, o ponto de azeotropia pode ser totalmente eliminado, conforme pode ser observado na Figura 3.1 que apresenta as curvas de equilíbrio para o sistema etanol-água com acetato de potássio e isenta de sal para os dados experimentais obtidos por Zemp (1989), à pressão atmosférica.

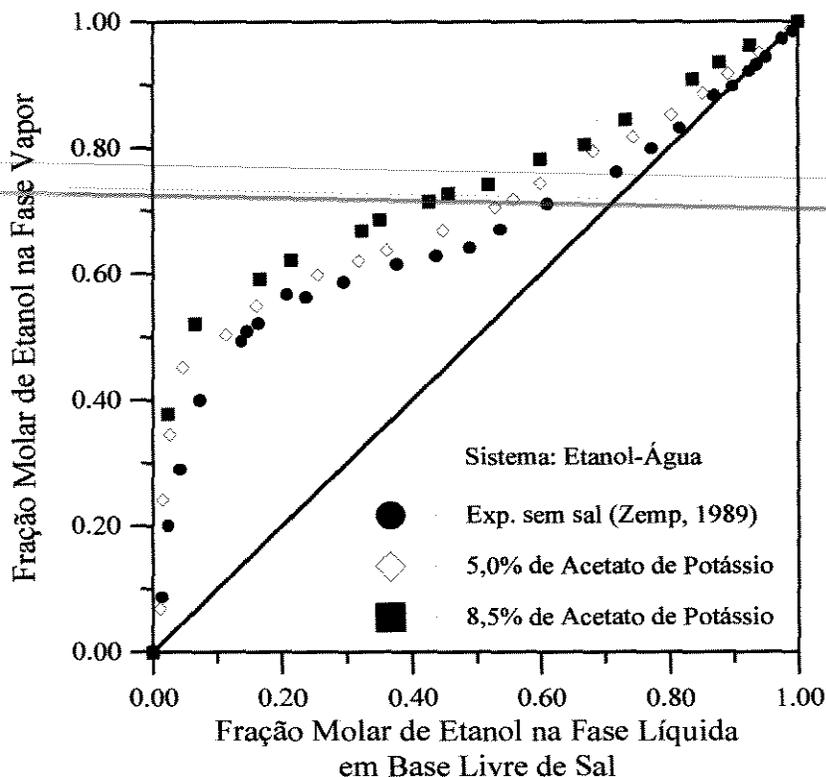


Figura 3.1 – Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Etanol-Água / Acetato de Potássio à Pressão Atmosférica

O critério de isofugacidade para o solvente “n” pode ser escrito como:

$$f_n^V = f_n^L \tag{3.5}$$

Considerando a fase gasosa como ideal e desprezando o termo de correção de Poynting, a relação de equilíbrio nos estágios pode ser escrita por:

$$P \cdot Y_{n,j-1}^* = X I_{n,j} \cdot \gamma_{n,j} \cdot P_{n,j}^{Sat} \tag{3.6}$$

$$j = 3, \dots, N + 2$$

O sal permanece inteiramente dissolvido na fase líquida, portanto é através deste termo f_n^L que o efeito salino é representado matematicamente. Como as espécies iônicas estão confinadas na fase líquida, a fração molar da fase vapor para qualquer íon será igual a zero.

A constante 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 a constante de equilíbrio de fases, temos:

$$Y_{n,j-1}^* = K_{n,j} \cdot X_{n,j} \quad (3.7)$$

Substituindo a equação (3.7) em (3.6), temos:

$$K_{n,j} = \frac{\gamma_{n,j} \cdot P_{n,j}^{Sat}}{P} \quad (3.8)$$

A constante de equilíbrio de fases, conforme dada pela equação (3.8), será utilizada nos cálculos da coluna de destilação extrativa salina.

Eficiência de Murphree:

$$E = \frac{Y_{n,j-1} - Y_{n,j}}{Y_{n,j-1}^* - Y_{n,j}} \quad (3.9)$$

Composição do Vapor que Sai do Prato j:

$$Y_{n,j-1} = E \cdot (Y_{n,j-1}^* - Y_{n,j}) + Y_{n,j} \quad (3.10)$$

$j = 3, \dots, N + 2$

A eficiência de separação do prato é constante e o refeedor é considerado um estágio de equilíbrio (E=1,0), então:

$$Y_{n,N+2} = Y_{n,N+2}^* \quad (3.11)$$

3.1.1 - Coeficiente de Atividade

Para a determinação do coeficiente de atividade dos solventes na fase líquida será utilizado o modelo termodinâmico UNIQUAC/Debye-Hückel proposto por Sander e outros

(1986). O modelo, em questão, combina um termo do tipo Debye-Hückel com uma equação UNIQUAC modificada que é formada por um termo combinatorial e um termo residual.

A hipótese básica dos cálculos é que os sais estejam inteiramente dissociados na fase líquida. O limite máximo de concentração de sal para o modelo de Sander e outros (1986) é igual a 10 mol/Kg para os sais cuja proporção entre os coeficientes estequiométricos dos íons é 1:1 e 6,5 mol/Kg para os sais cuja proporção entre os coeficientes estequiométricos é de 2:1.

O coeficiente de atividade do solvente “n” é calculado como sendo:

$$\ln \gamma_n = \ln \gamma_n^{DH} + \ln \gamma_n^{UNI} \quad (3.12)$$

Onde:

$$\ln \gamma^{UNI} = \ln \gamma^C + \ln \gamma^R \quad (3.13)$$

Então:

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

Para misturas livres de sal esta equação reduz-se a equação UNIQUAC usual.

A base para estimação dos parâmetros no modelo proposto são os dados experimentais do efeito de sais sobre o equilíbrio líquido-vapor de solventes sozinhos e misturados.

A presença do sal na fase líquida não conduz à boas medidas de dados de equilíbrio líquido-vapor especialmente em alta concentração de sal. Em geral, dados experimentais sobre a influência de sais no equilíbrio líquido-vapor são de menor qualidade que dados de equilíbrio líquido-vapor livres de sal e grandes desvios entre diferentes medidas sobre o mesmo sistema são frequentemente encontradas. Infelizmente, é difícil estimar a qualidade do dado experimental já que um teste consistente termodinamicamente para o efeito salino sobre o equilíbrio líquido-vapor não é possível, somente atividades dos solventes podem ser obtidas diretamente das medidas do equilíbrio líquido-vapor.

A seguir apresentaremos as equações de todas as contribuições da equação (3.14) que nos permitem calcular o coeficiente de atividade.

Termo Debye-Hückel:

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

Onde:

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

MM_n é a massa molecular do solvente “ n ” em Kg/mol.

I é a força iônica, calculada por:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i m_i \cdot Z_i^2 \quad (3.16)$$

Onde:

O índice “ i ” refere-se a todos os íons ($i=1, \dots, j, \dots, N_{ion}$).

Z_j é o número de carga do íon “ j ” e “ m_j ” é a molalidade do íon “ j ” (moles do soluto / Kg do solvente), dada por:

$$m_j = \frac{n_j}{\sum_m (n_m \cdot MM_m)} \quad (3.17)$$

Dividindo o numerador e o denominador por $\sum_m n_m + \sum_i n_i$, obtemos:

$$m_j = \frac{XI_j}{\sum_m (XI_m \cdot MM_m)} \quad (3.18)$$

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

Termo Combinatorial:

$$\ln \gamma_n^C = \ln \frac{\phi_n}{XI_n} + 1 - \frac{\phi_n}{XI_n} - \frac{1}{2} \cdot z \cdot q_n \cdot \left(\ln \frac{\phi_n}{\theta_n} + 1 - \frac{\phi_n}{\theta_n} \right) \quad (3.19)$$

Onde:

$$z=10$$

Fração de volume dada por:

$$\phi_n = \frac{XI_n \cdot r_n}{\sum_k XI_k \cdot r_k} \quad (3.20)$$

Fração de área superficial dada por:

$$\theta_k = \frac{XI_k \cdot q_k}{\sum_l XI_l \cdot q_l} \quad (3.21)$$

Os índices “k” e “l” referem-se a todas as espécies, ou seja, solventes e íons.

Sendo “r_k” o parâmetro de volume do componente “k” e “q_l” o parâmetro de área superficial do componente “l”. Os parâmetros de área e de volume para os íons e os solventes estão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Parâmetros de Área e Volume

	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	K ⁺	CH ₃ COO ⁻
r _k	2,1055	0,92	3,0	2,05
q _k	1,9720	1,40	3,0	1,90

Termo Residual:

$$\ln \gamma_n^R = q_n \cdot \left(1 - \ln \left(\sum_k \theta_k \cdot \Psi_{kn} \right) - \sum_l \frac{\theta_l \cdot \Psi_{nl}}{\theta_k \cdot \Psi_{kl}} \right) - \frac{2 \cdot q_n}{T} \cdot \sum_i \sum_m \theta_i^2 \cdot \theta_m \cdot \sum_{j \neq i} \delta_{ij,m} \cdot \theta_j \cdot \left(\frac{\Psi_{mi}}{\sum_k \theta_k \cdot \Psi_{ki}} + \frac{\Psi_{im}}{\sum_k \theta_k \cdot \Psi_{km}} \right) \quad (3.22)$$

Onde:

$\delta_{ij,m}$ é um parâmetro de interação que está apresentado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Parâmetros de Interação $\delta_{ij,m}$ em Kelvin

	ETANOL	ÁGUA
	$C_2H_5O_2^-$	$C_2H_5O_2^-$
K^+	4282	1618

$$\Psi_{kl} = \exp \left(- \frac{a_{kl}}{T} \right) \quad (3.23)$$

Tem-se que “ a_{kl} ” é o parâmetro de interação entre a espécie “ k ” e a espécie “ l ”, dado em Kelvin assim como a temperatura T .

A equação (3.23) leva em consideração a dependência da concentração nos parâmetros de interação entre íons e solventes:

$$a_{im} = a_{im}^* + \theta_i \cdot \sum_{j \neq i} \delta_{ij,m} \cdot \theta_j \quad (3.24)$$

$$a_{mi} = a_{mi}^* + \theta_i \cdot \sum_{j \neq i} \delta_{ij,m} \cdot \theta_j \quad (3.25)$$

Onde a_{im}^* e a_{mi}^* são parâmetros de referência.

Assumir que:

$$\delta_{ij,m} = \delta_{ji,m} \quad (3.26)$$

Para a interação solvente-solvente:

$$a_{nm} = a_{nm}^* \quad (3.27)$$

Para a interação íon-íon:

$$a_{ij} = a_{ij}^* \quad (3.28)$$

Os valores dos parâmetros de interação de referência dados em Kelvin estão mostrados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Parâmetros de Interação a_{kl}^* em Kelvin

	K ⁺	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH
K ⁺	0,0	-41,0	-220,7	424,5
C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	531,9	0,0	-416,6	619,5
H ₂ O	458,4	-143,8	0,0	162,4
C ₂ H ₅ OH	146,4	107,2	-14,5	0,0

A molalidade do sal “s” é dada por:

$$m_s = \frac{n_s}{\sum_m n_m \cdot MM_m} \quad (3.29)$$

A molalidade do sal “s”, equação (3.29), está relacionada com a sua fração molar, equação (3.4), através da seguinte equação:

$$m_s = \frac{X_s}{\left(1 - \sum_r X_r\right) \cdot \sum_m X'_m \cdot MM_m} \quad (3.30)$$

Como foi dito anteriormente, o modelo de Sander e outros (1986) apresenta o limite máximo de concentração de sal igual a 10 mol/Kg para sais cuja proporção entre os coeficientes estequiométricos dos íons é 1:1, como é o caso do acetato de potássio, e 6,5 mol/Kg para aqueles que possuem proporção 2:1. Considerando um sistema de dois solventes e um sal, pode-se calcular tais valores em termos da fração molar de sal através do rearranjo da equação (3.30):

$$X_s^{\text{MAX}} = \frac{m_s \cdot \sum_m X'_m \cdot MM_m}{1 + m_s \cdot \sum_m X'_m \cdot MM_m} \quad (3.31)$$

O modelo termodinâmico de Sander e outros (1986) foi ajustado 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).

Através da equação (3.31), pode-se obter os valores da fração molar de sal máxima para o sistema etanol-água. A Figura 3.2 apresenta o perfil destes valores em função da fração molar de etanol na fase líquida em base livre de sal.

Através das Figuras 3.3 e 3.4, pode-se comparar os dados de equilíbrio líquido-vapor preditos pelo modelo termodinâmico de Sander e outros (1986) com os obtidos experimentalmente por Zemp (1989), para o sistema etanol-água/acetato de potássio. A fração molar de sal no sistema e a pressão são iguais a 0,085 e 760 mmHg, respectivamente.

Observa-se que os dados preditos de fração molar de etanol na fase vapor estão acima dos dados experimentais para a faixa de fração molar de etanol na fase líquida em base livre de sal entre 0,20 e 0,80 (Figura 3.3) e na predição da temperatura de equilíbrio ocorre comportamento semelhante para a faixa de fração molar entre 0,40 e 1,00 (Figura 3.4).

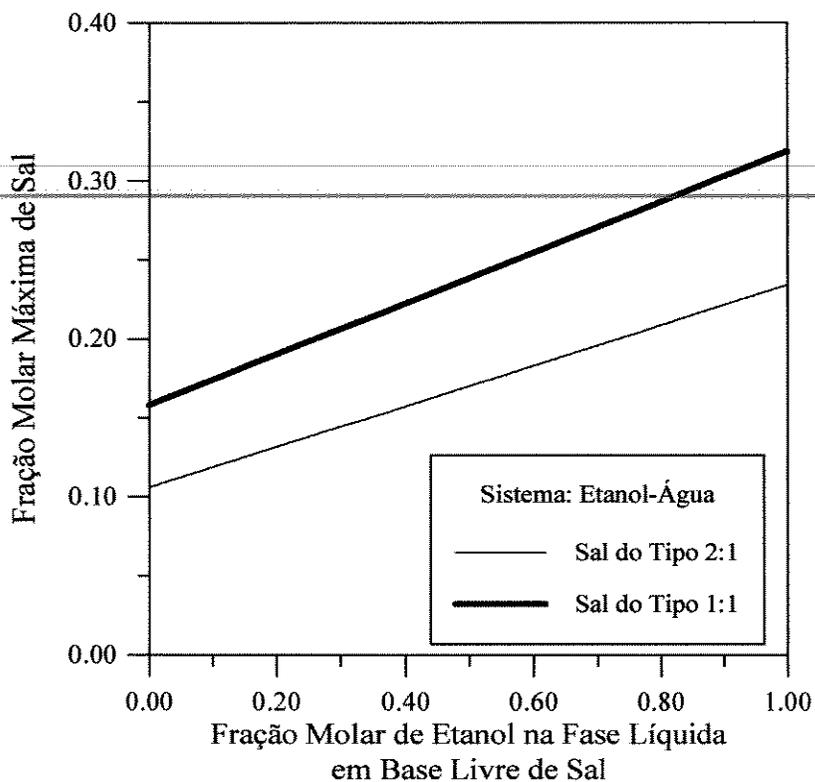


Figura 3.2 – Fração Molar Máxima de Sal para o Sistema Etanol-Água

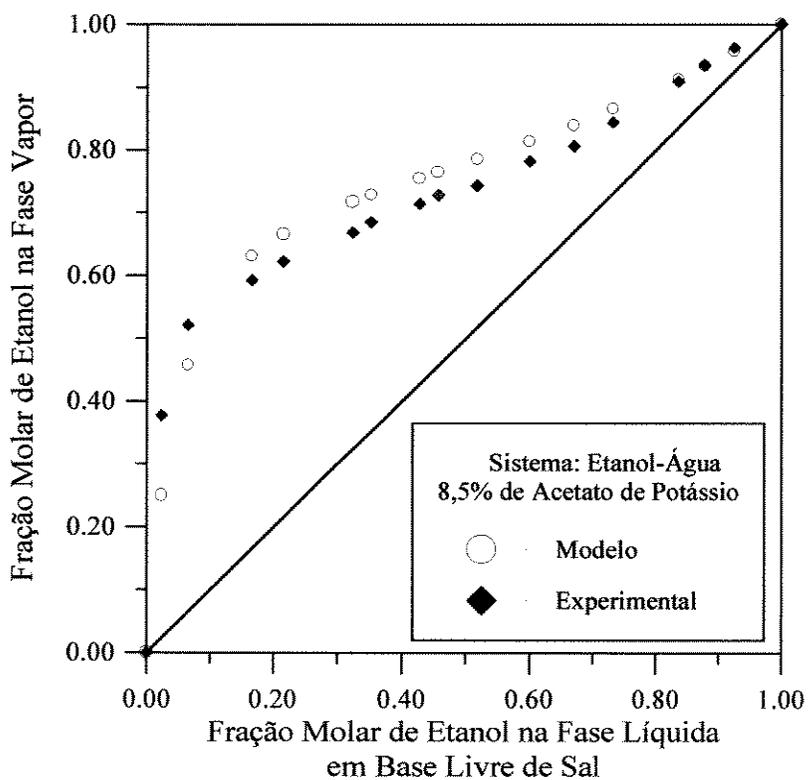


Figura 3.3 – Composições de Equilíbrio Líquido-Vapor

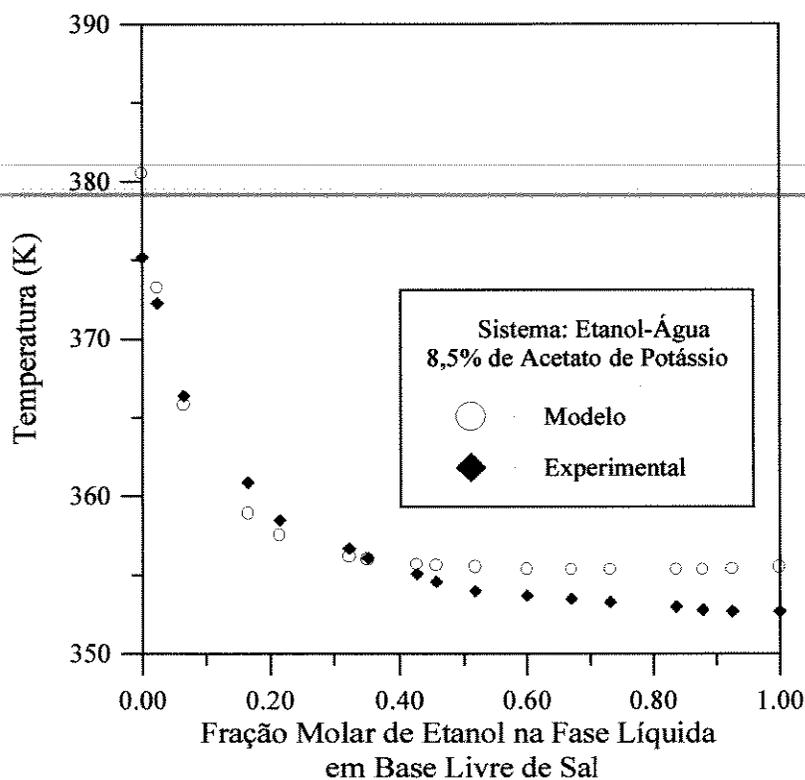


Figura 3.4 – Temperatura de Equilíbrio Líquido-Vapor

Os desvios observados nas Figuras 3.3 e 3.4 são aceitáveis. As maiores diferenças na fração molar de etanol na fase vapor para a faixa em que os dados preditos estão acima dos dados experimentais são em torno de 0,04 e os pontos finais da curva estão concordando, o que é importante para este trabalho. As maiores diferenças na temperatura de equilíbrio são em torno de 3K, o que para o objetivo deste trabalho não é significativo.

3.2 – Modelo da Coluna Salina Operando em Regime Transiente

Para o desenvolvimento do modelo foram consideradas as seguintes hipóteses:

- a coluna opera adiabaticamente;
- pressão de operação é constante e igual a 1 atm;
- condensador é total;
- dinâmica do condensador total é desprezada;
- há equilíbrio termodinâmico de fases no refeedor;
- acúmulo molar de vapor no prato e entre os pratos é desprezado;
- acúmulo molar de líquido sobre os pratos assim como vazões de líquido e vapor ao longo da coluna são variáveis;
- são desprezados os efeitos de choro de líquido e arraste de líquido e vapor nas equações de balanços de massa e energia;
- alimentações e retiradas laterais são feitas sob a forma de líquido;
- tanque de refluxo, misturador de sal e refeedor possuem um volume de líquido constante;
- são desprezados os efeitos térmicos de mistura;
- o líquido e o vapor deixam o estágio em equilíbrio térmico;
- a composição é constante ao longo do prato e de valor igual ao líquido que o deixa;
- fase gasosa é ideal;
- o sal é adicionado somente no misturador de sal;
- o conteúdo do misturador de sal está perfeitamente misturado;
- o produto de topo é isento de sal;
- o sal permanece inteiramente dissolvido na fase líquida.

O esquema da coluna e a representação de um prato da mesma são mostrados na Figura 3.5.

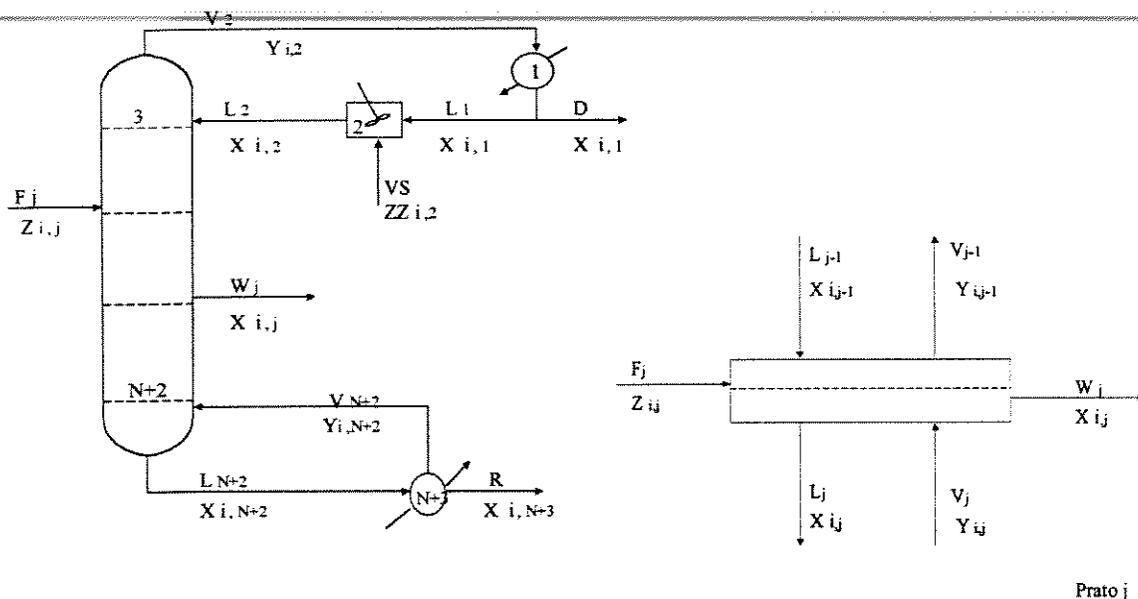


Figura 3.5 – Esquema da Coluna de Destilação Salina e Representação de um Prato

3.2 1– Balanço de Massa

Componente i , prato j :

$$\frac{d(M_j \cdot X_{i,j})}{dt} = L_{j-1} \cdot X_{i,j-1} + V_j \cdot Y_{i,j} + F_j \cdot Z_{i,j} - V_{j-1} \cdot Y_{i,j-1} - L_j \cdot X_{i,j} - W_j \cdot X_{i,j} \quad (3.32)$$

$j = 3, \dots, N + 2$

Global, prato j :

$$\frac{dM_j}{dt} = L_{j-1} + V_j + F_j - V_{j-1} - L_j - W_j \quad (3.33)$$

$j = 3, \dots, N + 2$

Componente i , no condensador:

$$\frac{d(M_1 \cdot X_{i,1})}{dt} = V_2 \cdot Y_{i,2} - L_1 \cdot X_{i,1} - D \cdot X_{i,1} \quad (3.34)$$

Global, no condensador:

$$\frac{dM_1}{dt} = V_2 - L_1 - D \quad (3.35)$$

Componente i , no misturador de sal:

$$\frac{d(M_2 \cdot X_{i,2})}{dt} = L_1 \cdot X_{i,1} + VS \cdot ZZ_{i,2} - L_2 \cdot X_{i,2} \quad (3.36)$$

Global, no misturador de sal:

$$\frac{dM_2}{dt} = L_1 + VS - L_2 \quad (3.37)$$

Componente i , no refeedor:

$$\frac{d(M_{N+3} \cdot X_{i,N+3})}{dt} = L_{N+2} \cdot X_{i,N+2} - V_{N+2} \cdot Y_{i,N+2} - R \cdot X_{i,N+3} \quad (3.38)$$

Global, no refeedor:

$$\frac{dM_{N+3}}{dt} = L_{N+2} - V_{N+2} - R \quad (3.39)$$

Sabendo que:

$$\frac{d(M_j \cdot X_{i,j})}{dt} = X_{i,j} \cdot \frac{dM_j}{dt} + M_j \cdot \frac{dX_{i,j}}{dt} \quad (3.40)$$

Substituindo a equação (3.40) nos balanços de massa:

Prato j :

$$M_j \cdot \frac{dX_{i,j}}{dt} = L_{j-1} \cdot X_{i,j-1} + V_j \cdot Y_{i,j} + F_j \cdot Z_{i,j} - V_{j-1} \cdot Y_{i,j-1} - L_j \cdot X_{i,j} - W_j \cdot X_{i,j} - (X_{i,j} \cdot (L_{j-1} + V_j + F_j - L_j - V_{j-1} - W_j))$$

$$j = 3, \dots, N + 2 \quad (3.41)$$

Condensador:

$$M_1 \cdot \frac{dX_{i,1}}{dt} = V_2 \cdot (Y_{i,2} - X_{i,1}) \quad (3.42)$$

Misturador de sal:

$$M_2 \cdot \frac{dX_{i,2}}{dt} = L_1 \cdot (X_{i,1} - X_{i,2}) + VS \cdot (ZZ_{i,2} - X_{i,2}) \quad (3.43)$$

Refrervedor:

$$M_{N+3} \cdot \frac{dX_{i,N+3}}{dt} = L_{N+2} \cdot (X_{i,N+2} - X_{i,N+3}) + V_{N+2} \cdot (X_{i,N+3} - Y_{i,N+2}) \quad (3.44)$$

3.2 2- Balanço de Energia

Prato j :

$$\frac{d(M_j \cdot h_j)}{dt} = L_{j-1} \cdot h_{j-1} + V_j \cdot H_j + F_j \cdot hf_j - L_j \cdot h_j - V_{j-1} \cdot H_{j-1} - W_j \cdot h_j$$

$$j = 3, \dots, N + 2 \quad (3.45)$$

Refervedor:

$$\frac{d(M_{N+3} \cdot h_{N+3})}{dt} = L_{N+2} \cdot h_{N+2} - V_{N+2} \cdot H_{N+2} - R \cdot h_{N+3} + QREF \quad (3.46)$$

Combinando o balanço de energia acima e o balanço de massa global, considerando a equação (3.47), obtém-se as equações (3.48) e (3.49):

$$\frac{d(M_j \cdot h_j)}{dt} = M_j \cdot \frac{dh_j}{dt} + h_j \cdot \frac{dM_j}{dt} \quad (3.47)$$

A vazão de vapor é usualmente determinada considerando-se a variação da entalpia total do prato como sendo nulo, transformando as equações diferenciais de balanço de energia na forma algébrica. No entanto este tipo de cálculo conduz a resultados não reais como por exemplo, indicar oscilações da vazão e da composição com o tempo não existentes. Desta forma, neste trabalho, a vazão de vapor foi calculada utilizando o balanço de energia na sua forma mais completa, isto é, foi considerada a variação temporal da entalpia total do prato relacionando-a com a variação temporal da temperatura e da composição correspondente. Este modelo, segundo Fuentes e Luyben (1982), é a melhor forma para a análise da dinâmica em malhas abertas.

Prato j :

$$M_j \cdot \frac{dh_j}{dt} = L_{j-1} \cdot h_{j-1} + V_j \cdot H_j + F_j \cdot hf_j - L_j \cdot h_j - V_{j-1} \cdot H_{j-1} - W_j \cdot h_j - h_j \cdot (L_{j-1} + V_j + F_j - L_j - V_{j-1} - W_j) \quad (3.48)$$

$$j = 3, \dots, N + 2$$

Refervedor:

$$M_{N+3} \cdot \frac{dh_{N+3}}{dt} = L_{N+2} \cdot (h_{N+2} - h_{N+3}) + V_{N+2} \cdot (h_{N+3} - H_{N+2}) + QREF \quad (3.49)$$

3.3 – Propriedades Físicas e Grandezas Termodinâmicas

Massa Específica Molar dos Componentes Puros:

$$\rho_i = a_i + b_i \cdot T \quad (3.50)$$

Os valores das constantes para o cálculo da massa específica molar do etanol e da água são mostrados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Constantes para o Cálculo da Massa Específica Molar

Substância	$a \cdot 10^2$	$b \cdot 10^5$	Referência
Etanol	1,7640	- 2,084	Int.Crit.Tab.(1928)
Água	5,6370	- 2,944	Perry (1984)

O sal é considerado um líquido hipotético. A massa específica molar do sal é considerada constante e igual a encontrada no Handbook of Chemistry and Physics (1990) a 25^o C , ou seja, a massa específica molar do acetato de potássio é considerada constante e igual a 0,0160 mol/cm³ em todos os cálculos.

Massa Específica Molar de uma Mistura Líquida:

$$\frac{1}{\rho} = \sum_{i=1}^{NTC} \frac{X_i}{\rho_i} \quad (3.51)$$

De (3.51), temos:

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho^2 \cdot \sum_{i=1}^{NTC} \frac{1}{\rho_i} \cdot \left(\frac{dX_i}{dt} \right) \quad (3.52)$$

Pressão de Saturação:

A pressão de saturação é calculada através da equação de Antoine:

$$\ln P^{Sat} = A - \frac{B}{T + C} \quad (3.53)$$

Os valores das constantes de Antoine para o etanol e a água com a pressão de vapor em mmHg e a temperatura em Kelvin, foram obtidos a partir de Reid e outros (1977) e estão dados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Constantes para a Equação de Antoine

Substância	A	B	C
Etanol	18,9119	3803,98	- 41,68
Água	18,3036	3816,44	- 46,13

Entalpia da Fase Líquida:

O sal é considerado no cálculo da entalpia da fase líquida. Considera-se a capacidade calorífica do sal sólido como sendo a capacidade calorífica molar do sal na fase líquida. Então, a capacidade calorífica molar do acetato de potássio na fase líquida é igual a 3,7 cal/mol⁰ C, conforme Handbook of Chemistry and Physics (1990).

Os valores da capacidade calorífica molar para o etanol e a água na fase líquida estão dados na Tabela 3.6.

Componente *i* puro:

$$h_i = C_{p_i}^L \cdot (T - T_{ref}) \quad (3.54)$$

Mistura:

$$h = \sum_{i=1}^{NTC} X_i \cdot h_i \quad (3.55)$$

Entalpia da Fase Vapor:

Para o cálculo da entalpia da fase vapor somente será considerado o etanol e a água, pois o sal está inteiramente dissolvido na fase líquida e não é volátil.

Os valores da capacidade calorífica molar para o etanol e a água na fase vapor assim como as respectivas entalpias de vaporização estão mostrados na Tabela 3.6.

Componente i puro:

$$H_i = Cp_i^V \cdot (T - T_{ref}) + \Delta H_{i\ vap}^{ref} \quad (3.56)$$

Mistura:

$$H = \sum_{i=1}^{NTC} Y_i \cdot H_i \quad (3.57)$$

Tabela 3.6 – Capacidade Calorífica (cal/mol⁰C) e Entalpia de Vaporização (cal/mol) à Temperatura de Referência de 78,3⁰C

Substância	Cp^L	Cp^V	ΔH_{vap}^{ref}	Referência
Etanol	31,30	17,70	9396	Vargaftik (1975)
Água	18,00	8,170	9962	Perry (1984)

De (3.54) e (3.55), obtemos:

$$\frac{\partial h}{\partial T} = \sum_{i=1}^{NTC} X_i \cdot Cp_i^L \quad (3.58)$$

De (3.54) e (3.55), obtemos:

$$\frac{\partial h}{\partial X_i} = (Cp_i^L - Cp_{NTC}^L) \cdot (T - T_{ref}) \quad (3.59)$$

Combinando as equações (3.54) e (3.55) e derivando em relação ao tempo, temos:

$$\frac{dh}{dt} = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right) \cdot \frac{dT}{dt} + \sum_{i=1}^{NTC} \left(\frac{\partial h}{\partial X_i} \right) \cdot \frac{dX_i}{dt} \quad (3.60)$$

Do equilíbrio líquido-vapor, temos:

$$\sum_{i=1}^{NTC} X_i = 1,0 \quad e \quad \sum_{i=1}^{NTC} Y_i = 1,0 \quad (3.61)$$

Considerando a fração molar na fase vapor em função da constante de equilíbrio de fases, temos:

$$\sum_{i=1}^{NC} (K_i \cdot XI_i) = 1,0 \quad (3.62)$$

Aplicando a derivada em relação ao tempo em ambos os lados da equação (3.62) e rearranjando, obtém-se:

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{\sum_{i=1}^{NC} K_i \cdot \frac{dXI_i}{dt}}{\sum_{i=1}^{NC} XI_i \cdot \frac{dK_i}{dT}} \quad (3.63)$$

Onde $\frac{dK_i}{dT}$ é calculado numericamente.

Substituindo (3.63) em (3.60), temos:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{\partial h}{\partial T} \left[\sum_{i=1}^{NC} K_i \cdot \frac{dX_i}{dt} + \sum_{i=1}^{NTC} \frac{\partial h}{\partial X_i} \frac{dX_i}{dt} \right] + \sum_{i=1}^{NC} X_i \cdot \frac{dK_i}{dT} \quad (3.64)$$

Esta equação (3.64) será utilizada nos cálculos das vazões de vapor, apresentados no item 3.4, que utilizam os balanços de energia, tornando as equações diferenciais em equações algébricas.

3.4 – Equações Complementares

A vazão de líquido que sai do prato “j” foi calculada utilizando a equação de Francis:

$$L_j = \left[\left(\frac{M_j}{AP \cdot \rho_j} - hv \right) \cdot \frac{1}{e} \right]^{\frac{3}{2}} \cdot \rho_j \cdot LW \quad (3.65)$$

$j = 3, \dots, N+2$

Acúmulo Molar de Líquido no Condensador:

$$M_1 = V_{cond} \cdot \rho_1 \quad (3.66)$$

Acúmulo Molar de Líquido no Misturador de Sal:

$$M_2 = V_{mist} \cdot \rho_2 \quad (3.67)$$

Acúmulo Molar de Líquido no Refervedor:

$$M_{N+3} = V_{ref} \cdot \rho_{N+3} \quad (3.68)$$

Vazão de Produto de Fundo:

Substituindo o acúmulo molar de líquido no refeedor, equação (3.68), no balanço de massa global do refeedor, equação (3.39), temos:

$$R = L_{N+2} - V_{N+2} - V_{ref} \cdot \frac{d\rho_{N+3}}{dt} \quad (3.69)$$

Vazão de Destilado:

Considerando a definição da razão de refluxo, temos:

$$D = \frac{L_1}{RR} \quad (3.70)$$

Vazão de Vapor que Deixa o Refeedor:

Substituindo (3.64) em (3.49), temos:

$$\begin{aligned} & \frac{L_{N+2} \cdot (h_{N+2} - h_{N+3}) + V_{N+2} \cdot (h_{N+3} - H_{N+2}) + Q_{REF}}{M_{N+3}} = \\ & = - \frac{\partial h_{N+3}}{\partial T} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{NC} K_{i,N+3} \cdot \frac{dX_{i,N+3}}{dt}}{\sum_{i=1}^{NC} X_{i,N+3} \cdot \frac{dK_{i,N+3}}{dT}} + \sum_{i=1}^{NTC} \frac{\partial h_{N+3}}{\partial X_{i,N+3}} \cdot \frac{dX_{i,N+3}}{dt} \end{aligned} \quad (3.71)$$

Da combinação dos balanços de massa global e por componente no refeedor, equação (3.44), considerando as frações molares da fase líquida para os solventes e para os íons, temos:

$$\frac{dX_{i,N+3}}{dt} = \frac{L_{N+2} \cdot (X_{i,N+2} - X_{i,N+3}) + V_{N+2} \cdot (X_{i,N+3} - Y_{i,N+2})}{M_{N+3}} \quad (3.72)$$

Substituindo (3.44) e (3.72) em (3.71), temos:

$$V_{N+2} = \frac{L_{N+2} \cdot (h_{N+2} - h_{N+3}) + QREF - \alpha_{N+3} \cdot \sum_{i=1}^{NC} K_{i,N+3} \cdot BG - \sum_{i=1}^{NTC} \frac{\partial h_{N+3}}{\partial X_{i,N+3}} \cdot AG}{H_{N+2} - h_{N+3} + \alpha_{N+3} \cdot \sum_{i=1}^{NC} K_{i,N+3} \cdot (X_{i,N+3} - Y_{i,N+2}) + \sum_{i=1}^{NTC} \frac{\partial h_{N+3}}{\partial X_{i,N+3}} \cdot (X_{i,N+3} - Y_{i,N+2})} \quad (3.73)$$

Onde:

$$\alpha_j = \frac{\left(-\frac{\partial h_j}{\partial T} \right)}{\sum_{i=1}^{NC} X_{i,j} \cdot \frac{dK_{i,j}}{dT}} \quad (3.74)$$

$$AG = L_{N+2} \cdot (X_{i,N+2} - X_{i,N+3}) \quad (3.75)$$

$$BG = L_{N+2} \cdot (X_{i,N+2} - X_{i,N+3}) \quad (3.76)$$

Vazão de Vapor do Prato:

Substituindo (3.64) em (3.48), temos:

$$\frac{L_{j-1} \cdot (h_{j-1} - h_j) + V_j \cdot (H_j - h_j) + F_j \cdot (hf_j - h_j) - V_{j-1} \cdot (H_{j-1} - h_j)}{M_j} =$$

$$= -\frac{\partial h_j}{\partial T} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{NC} K_{i,j} \cdot \frac{dX_{i,j}}{dt}}{\sum_{i=1}^{NC} X_{i,j} \cdot \frac{dK_{i,j}}{dT}} + \sum_{i=1}^{NTC} \frac{\partial h_j}{\partial X_{i,j}} \cdot \frac{dX_{i,j}}{dt} \quad (3.77)$$

Da combinação dos balanços de massa global e por componente no prato, equação (3.41), considerando as frações molares da fase líquida para os solventes e para os íons, temos:

$$M_j \cdot \frac{dX_{i,j}}{dt} = L_{j-1} \cdot X_{i,j} + V_j \cdot Y_{i,j} + F_j \cdot Z_{i,j} - L_j \cdot X_{i,j} - W_j \cdot X_{i,j} - V_{j-1} \cdot Y_{i,j-1} - X_{i,j} \cdot (L_{j-1} + V_j + F_j - L_j - W_j - V_{j-1}) \quad (3.78)$$

Substituindo (3.41), (3.78) e (3.74) em (3.77), temos:

$$V_{j-1} = \frac{\alpha_j \cdot \sum_{i=1}^{NC} K_{i,j} \cdot (B_{i,j} - X_{i,j} \cdot C_j) + \sum_{i=1}^{NTC} \frac{\partial h_j}{\partial X_{i,j}} \cdot (B_j - X_{i,j} \cdot C_j) + L_{j-1} \cdot (h_j - h_{j-1}) - A_j}{h_j - H_{j-1} - \alpha_j \cdot \sum_{i=1}^{NC} K_{i,j} \cdot (X_{i,j} - Y_{i,j-1}) - \sum_{i=1}^{NTC} \frac{\partial h_j}{\partial X_{i,j}} \cdot (X_{i,j} - Y_{i,j-1})} \quad (3.79)$$

Onde:

$$A_j = V_j \cdot (H_j - h_j) + F_j \cdot (hf_j - h_j) \quad (3.80)$$

$$B_j = V_j \cdot Y_{i,j} + F_j \cdot Z_{i,j} - L_j \cdot X_{i,j} - W_j \cdot X_{i,j} \quad (3.81)$$

$$B_{i,j} = V_j \cdot Y_{i,j} + F_j \cdot Z_{i,j} - L_j \cdot X_{i,j} - W_j \cdot X_{i,j} \quad (3.82)$$

$$C_j = V_j + F_j - L_j - W_j \quad (3.83)$$

Vazão de Vapor que Deixa o Prato do Topo:

Das equações (3.35), (3.42), (3.52), (3.66) e (3.70), temos:

$$L_1 = \frac{\left(1 + \rho_1 \cdot \sum_{i=1}^{NTC} \frac{1}{\rho_{i,1}} \cdot (Y_{i,2} - X_{i,1}) \right)}{1 + \frac{1}{RR}} \cdot V_2 \quad (3.84)$$

Das equações (3.37), (3.43), (3.52), (3.67) e (3.84), temos:

$$L_2 = \left(\left(1 + \rho_2 \cdot \sum_{i=1}^{NTC} \frac{1}{\rho_{i,2}} \cdot (X_{i,1} - X_{i,2}) \right) \cdot \frac{\left(1 + \rho_1 \cdot \sum_{i=1}^{NTC} \frac{1}{\rho_{i,1}} \cdot (Y_{i,2} - X_{i,1}) \right)}{1 + \frac{1}{RR}} \right) \cdot V_2 \quad (3.85)$$

$$+ VS \cdot \left(1 + \rho_2 \cdot \sum_{i=1}^{NTC} \frac{1}{\rho_{i,2}} \cdot (ZZ_{i,2} - X_{i,2}) \right)$$

Considerando $j=3$ nas equações (3.79), (3.80), (3.81), (3.82) e (3.83) e substituindo (3.84) e (3.85) em (3.79), temos:

$$V_2 = \frac{\left[\alpha_3 \cdot \sum_{i=1}^{NC} K_{i,3} \cdot (BI_{i,3} - XI_{i,3} \cdot C_3) + \sum_{i=1}^{NTC} \frac{\partial h_3}{\partial X_{i,3}} \cdot (B_3 - X_{i,3} \cdot C_3) - A_3 \right.}{\left[h_3 - H_2 - \alpha_3 \cdot \sum_{i=1}^{NC} K_{i,3} \cdot (XI_{i,3} - Y_{i,2}) - \sum_{i=1}^{NTC} \frac{\partial h_3}{\partial X_{i,3}} \cdot (X_{i,3} - Y_{i,2}) \right.} \quad (3.86)$$

$$\left. \left. + VS \cdot \left(1 + \rho_2 \cdot \sum_{i=1}^{NTC} \frac{1}{\rho_{i,2}} \cdot (ZZ_{i,2} - X_{i,2}) \right) \cdot (h_3 - h_2) \right] \cdot \frac{\left(1 + \rho_1 \cdot \sum_{i=1}^{NTC} \frac{1}{\rho_{i,1}} \cdot (Y_{i,2} - X_{i,1}) \right)}{1 + \frac{1}{RR}} \right]$$

4 – SIMULAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

~~A simulação matemática do uso de sais como agentes de separação em colunas de destilação operando em regime transiente requer um algoritmo eficaz para o agrupamento e a resolução das equações de balanços de massa e energia (equações diferenciais ordinárias) e das relações de equilíbrio e da hidrodinâmica dos pratos (equações algébricas não-lineares). A resolução das equações é necessária para que possam ser preditos os perfis de temperatura, vazão e composição com o tempo. A linguagem de programação utilizada foi o FORTRAN e as simulações foram realizadas em computadores do tipo Sun – Sparc Station 20, 75 MHz.~~

O estudo foi realizado para diversas configurações e dimensões dos equipamentos, visto que na literatura encontram-se diferentes propostas de processos para a obtenção do etanol puro. Foram consideradas colunas operando com baixa e alta concentração de etanol na alimentação conforme as propostas de processos apresentados na literatura. A coluna operando com baixa concentração apresenta 10,65% molar de etanol na alimentação (composição média de etanol que sai dos fermentadores) e as colunas operando com alta concentração apresentam 82,85% molar (composição de etanol que sai da coluna pré-concentradora) e 50% molar de etanol na alimentação.

A determinação das variáveis, tais como números de pratos, vazão e composição das fases líquido e vapor no estado estacionário foi realizada utilizando o método rigoroso de Naphtali-Sandholm (1971) adaptado para sistemas salinos por Céspedes Jiménez (1995). Esses dados nos permite fazer um melhor dimensionamento dos pratos da coluna.

Para integrar o conjunto de equações diferenciais ordinárias provenientes dos balanços de massa foi utilizado o método explícito Runge-Kutta-Gill com passo fixo. O passo de integração foi fixado em 0,01 minuto dando resultados satisfatórios para todos os casos estudados.

O modelo nos permitiu obter resultados de perfis de vazão, composição e temperatura com o tempo quando aplicada uma perturbação na coluna operando em estado estacionário bem como a influência do tamanho do tanque de refluxo, refeedor e misturador de sal na dinâmica do processo. As simulações realizadas consideraram as respostas dinâmicas para perturbações nas seguintes variáveis: razão de refluxo, vazão de alimentação dos solventes, vazão de alimentação de sal e potência do refeedor.

O diagrama de blocos do programa utilizado na simulação da coluna, a partir do modelo apresentado no capítulo 3, é mostrado na Figura 4.1.

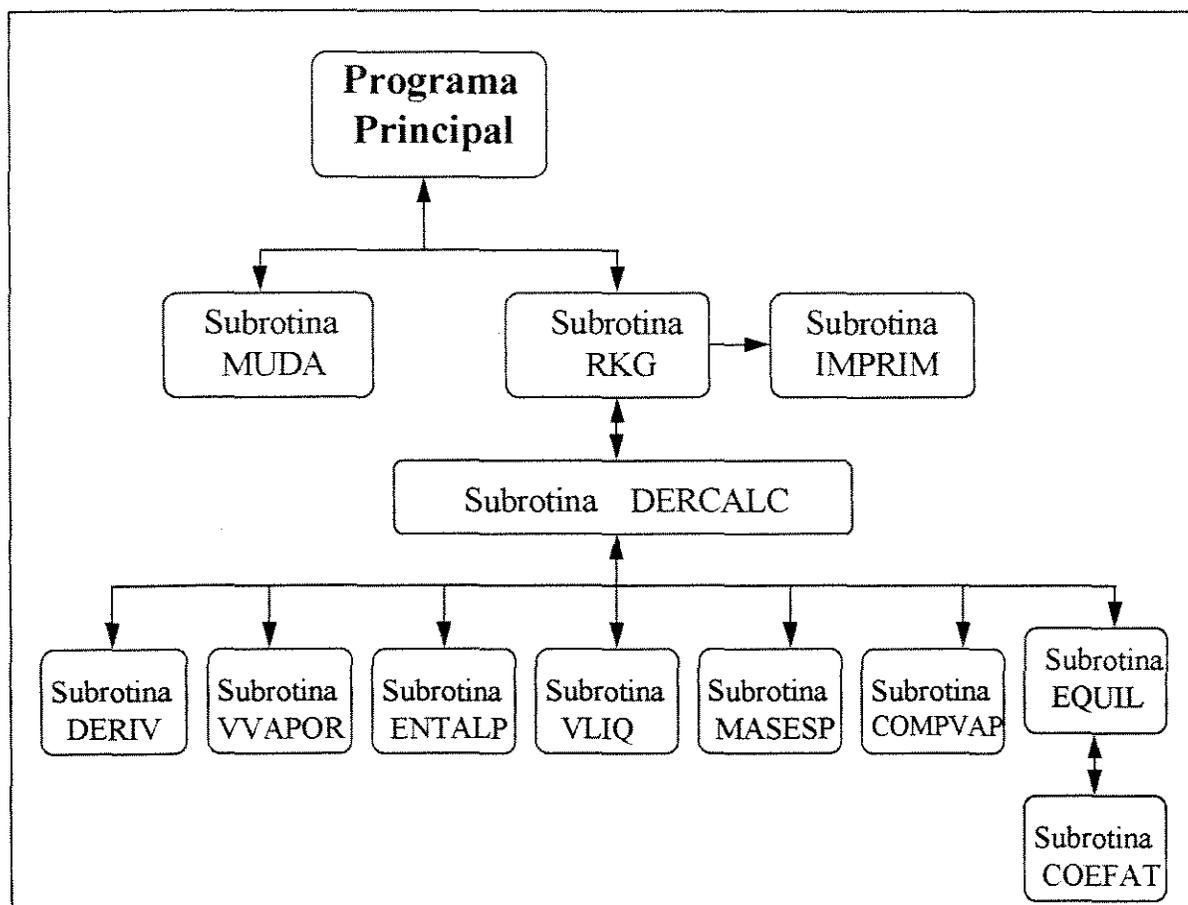


Figura 4.1 – Diagrama de Blocos Simplificado

As funções do programa principal e das subrotinas apresentadas na Figura 4.1 estão relacionadas a seguir:

Programa Principal: faz a leitura dos dados de entrada e condições iniciais de composição e vazão de líquido, calcula as demais condições iniciais e gerencia toda a simulação.

Subrotinas:

MUDA: introduz perturbações.

IMPRIM: armazena os resultados em arquivos de dados.

RKG: faz a integração do sistema de equações diferenciais de balanço de massa, equações (3.32) a (3.39), através do método explícito de Runge-Kutta-Gill.

DERCALC: gerencia o cálculo das derivadas do balanço de massa e calcula as composições na fase líquida.

EQUIL: calcula a constante de equilíbrio e a temperatura nos estágios, através do cálculo do ponto de bolha, equações (3.6) a (3.8) e (3.61).

COMPVAP: calcula as composições de vapor, equações (3.10) e (3.11).

MASESP: calcula a massa específica por componente e para a fase líquida, equações (3.50) e (3.51).

VLIQ: calcula a vazão de líquido, equação (3.65).

ENTALP: calcula a entalpia das fases líquido e vapor, equações (3.54) a (3.57).

VVAPOR: calcula as vazões de vapor, equações (3.73), (3.79) e (3.86), e as vazões L_1 e L_2 , equações (3.84) e (3.85).

DERIV: calcula o valor das derivadas no balanço de massa, equações (3.32) a (3.39), e as vazões de produto de fundo e destilado, equações (3.69) e (3.70).

COEFAT: calcula o coeficiente de atividade, equação (3.14).

O programa requer os seguintes dados de entrada:

- * Número de componentes;
- * Número de íons;
- * Número de pratos;
- * Pressão de operação da coluna;
- * Razão de refluxo;
- * Volume do tanque de refluxo, misturador de sal e refeedor;
- * Potência fornecida ao refeedor;
- * Eficiência dos pratos;
- * Dados geométricos da coluna;

- * Propriedades físicas e grandezas termodinâmicas;
- * Dados das alimentações de solventes e sal;
- * Perfis iniciais de vazão e composição de líquido.

Com o objetivo de estudar a dinâmica das colunas de destilação operando com alta e baixa concentração de etanol na alimentação, foi utilizado em ambos os casos o seguinte procedimento: a partir de uma condição inicial de operação conseguida através do programa baseado no método rigoroso de Naphtali-Sandholm (1971), é obtido o estado estacionário cujos resultados são utilizados no dimensionamento do prato. Estes resultados juntamente com a dimensão dos tanques são introduzidos como condição inicial, para que seja feita uma segunda simulação, na qual é introduzida uma perturbação em uma determinada variável após 20 minutos de operação da coluna. Para cada perturbação aplicada em uma das variáveis, as demais foram mantidas nos mesmos valores de entrada.

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

Os dados de solubilidade do acetato de potássio em etanol anidro e água pura assim como as limitações impostas pelo modelo termodinâmico, conforme Figura 3.2, estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Dados de Fração Molar de Sal

Solubilidade em etanol anidro (Fração Molar)*	0,13
Solubilidade em água pura (Fração Molar)**	0,50
Fração molar máxima para regiões com alto teor de etanol	0,31
Fração molar máxima para regiões com baixo teor de etanol	0,15

* Dado de solubilidade obtido a partir de Cook e Furter (1968).

** Dado de solubilidade obtido a partir de Merenda e Furter (1966).

Estes dados de solubilidade assim como da fração molar máxima de sal admitida pelo modelo termodinâmico foram utilizados como limites de validade dos resultados da simulação. Resultados cujos limites ultrapassam esses valores para qualquer um dos estágios em qualquer tempo foram descartados.

Para o dimensionamento do diâmetro dos pratos foi utilizado o método de Souders-Brown (Kister, 1992). Para tal considerou-se o prato do tipo perfurado com espaçamento entre pratos de 24 in. e um fator de inundação de 80%. Considerou-se ainda que a área de borbulhamento é 70% da área total do prato. Estes dados permitem o dimensionamento dos pratos para uma operação ótima da coluna.

O estudo da dinâmica de operação implica na mudança da relação entre as vazões de líquido e vapor (L/V) devido às perturbações impostas, deslocando a operação das condições ótimas, implicando na alteração da eficiência do prato. Esta alteração pode ser para maior ou menor eficiência uma vez que o método de Souders-Brown não dimensiona com o objetivo de maximizar a eficiência e sim minimizar o custo do equipamento. Esta variação da eficiência não foi considerada na dinâmica pois, conforme dissemos anteriormente, estes dados não são disponíveis na literatura.

A operabilidade da coluna, isto é, a condição em que o prato encontra-se totalmente inundado ou totalmente seco está também relacionada com a relação L/V para uma dada geometria do prato. O fato de dimensionarmos com um fator de inundação de 80% permite que a relação L/V varie sem que a coluna seja submetida a danos em sua estrutura. Os valores máximos e mínimos que a relação L/V possa operar com segurança não são possíveis de serem determinados com precisão para o sistema destilante em estudo. Vale ressaltar que a faixa de operação estável do prato é maior para menores valores da relação L/V do que o caso contrário. A diminuição da relação L/V resulta em uma mudança na característica da dispersão sobre o prato (de *froth* para *spray*) antes que a inundação por *spray* ocorra.

O tanque de refluxo, misturador de sal e refervedor foram dimensionados para que a operação seja garantida por um tempo de 10 minutos.

A seguir apresentaremos os resultados obtidos para as alimentações de solventes consideradas.

4.1 – Alimentação de Solventes com Baixa Concentração de Etanol

A vazão de alimentação de sal foi estimada em termos da solubilidade de sal em etanol anidro apresentada na Tabela 4.1 uma vez que a alimentação de sal é feita no topo onde a concentração de etanol é alta.

Dados de entrada tais como vazão, composição e temperatura da alimentação de solventes assim como razão de refluxo, número de estágios e potência do refeedor foram adquiridos do trabalho de Céspedes Jiménez (1995), cuja configuração foi indicada como sendo a melhor, e estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Dados de Entrada para Alimentação Diluída

Vazão de Alimentação de Solventes	1859,75 mol/min
Composição de Etanol na Alimentação	0,1065
Composição de água na Alimentação	0,8935
Temperatura da Alimentação de Solventes	86,0 °C
Vazão de Alimentação de Sal	85,55 mol/min
Potência do Refeedor	9,704 . 10 ⁶ cal/min
Razão de Refluxo	3,85
Número de Estágios	20
Número do Prato de Alimentação	15
Pressão de Operação	1 atm
Eficiência do Prato	70%

Os valores de vazões de líquido e vapor, composição dos componentes e temperatura nos estágios do estado estacionário utilizado no dimensionamento do prato e dos tanques e como condição inicial para todas as simulações estão apresentados na Tabela 4.3.

Os resultados do dimensionamento do prato e dos tanques estão apresentados na Tabela 4.4. As influências dos volumes dos tanques serão também analisadas.

Tabela 4.3 – Estado Estacionário Inicial para Alimentação Diluída

D(mol/min)	=	179,83				
R(mol/min)	=	1765,1				
Estágio	T (°C)	L (mol/min)	V (mol/min)	X _{Etanol}	X _{Água}	X _{Sal}
1	78,3	692,34	-	0,9937	0,0063	0,0000
2	78,3	777,89	872,21	0,8844	0,0056	0,1100
3	83,7	790,76	885,08	0,8830	0,0089	0,1081
4	83,7	790,62	884,95	0,8787	0,0131	0,1082
5	83,7	790,43	884,76	0,8729	0,0189	0,1082
6	83,7	790,19	884,51	0,8652	0,0266	0,1082
7	83,7	789,86	884,19	0,8546	0,0371	0,1083
8	83,6	789,43	883,77	0,8402	0,0514	0,1084
9	83,6	788,86	883,20	0,8201	0,0714	0,1085
10	83,6	788,11	882,45	0,7917	0,0997	0,1086
11	83,5	787,13	881,46	0,7504	0,1409	0,1087
12	83,5	785,94	880,27	0,6881	0,2030	0,1089
13	83,4	784,80	879,15	0,5890	0,3019	0,1091
14	83,4	786,79	881,12	0,4215	0,4698	0,1087
15	83,1	2651,5	886,05	0,1949	0,7728	0,0323
16	83,4	2654,5	889,11	0,1824	0,7853	0,0323
17	84,1	2662,3	896,91	0,1566	0,8113	0,0321
18	86,0	2684,1	918,64	0,1105	0,8576	0,0319
19	90,7	2735,5	969,99	0,0540	0,9148	0,0312
20	99,9	-	-	0,0110	0,9406	0,0484

Tabela 4.4 – Dados Geométricos do Prato e dos Tanques

Área do Prato (cm ²)	3922
Comprimento do Vertedor (cm)	57
Altura do Vertedor (cm)	5
Volume do Condensador (cm ³)	4,3 . 10 ⁵
Volume do Misturador de Sal (cm ³)	4,8 . 10 ⁵
Volume do Refervedor (cm ³)	3,8 . 10 ⁵

Em todos os testes realizados foi considerado que entre 0 e 20 minutos, a coluna opera nas condições do estado estacionário inicial e que após este período é aplicada uma perturbação, na forma *degrau*, em uma variável. As simulações consideraram as respostas dinâmicas para perturbações nas seguintes variáveis: razão de refluxo, vazão de alimentação dos solventes, vazão de alimentação de sal e potência do refeedor. O tempo de operação da coluna foi monitorado durante 520 minutos e o tempo computacional observado esteve em torno de 15 minutos.

Foram feitas simulações onde o método explícito de integração Runge-Kutta-Gill, com passo fixo, foi substituído pelo de Runge-Kutta semi-implícito acompanhado de uma rotina de ajuste de passo, conforme Michelsen (1976). Considerando o tempo de operação da coluna igual a 520 minutos e passo inicial de 0,01 minuto, obtém-se um tempo computacional em torno de 7,5 minutos. Em caso de colunas maiores, como as que serão apresentadas posteriormente, o número de equações diferenciais a ser resolvido é maior e portanto o tempo computacional será maior para o método Runge-Kutta semi-implícito, pois o mesmo envolve o cálculo da inversa de matrizes, exigindo um grande esforço computacional.

4.1.1 – Alteração na Razão de Refluxo

As Figuras 4.2 a 4.7 mostram os perfis de vazão, composição e temperatura no topo e no fundo da coluna para as seguintes perturbações: aumento de 10% e 15% na razão de refluxo e redução de 10% e 15% na mesma.

Na Figura 4.2, pode-se observar os perfis de vazão de destilado com o tempo para cada perturbação na razão de refluxo. Comparando os perfis obtidos, conclui-se que as variações percentuais positivas e negativas na razão de refluxo fornecem respostas dinâmicas bastante simétricas entre si. O aumento na razão de refluxo leva a uma redução na vazão de destilado enquanto que a sua diminuição leva a um aumento na mesma. Assim que é aplicada a perturbação positiva ocorre diminuição na vazão de destilado e com o passar do tempo a vazão começa a aumentar até atingir o novo estado estacionário. Comportamento oposto é obtido quando a perturbação negativa é aplicada. Nesta Figura, estão ilustradas as composições de etanol no topo obtidas nas respectivas perturbações. A diminuição da razão de refluxo causa aumento da concentração de sal favorecendo a separação, enquanto que o seu aumento possui efeito contrário. Com isso, observa-se que as composições de etanol no topo praticamente não se alteram.

A Figura 4.3 apresenta os perfis de vazão de produto de fundo com o tempo para as perturbações na razão de refluxo. Neste caso, o aumento na razão de refluxo proporciona um aumento na vazão de produto de fundo enquanto que a sua redução provoca uma redução na mesma. Este comportamento é contrário ao observado na vazão de destilado como era esperado. No momento da aplicação da perturbação positiva, observa-se o aumento da vazão de produto de fundo que com o passar do tempo diminui até o novo estado estacionário e para a perturbação negativa ocorre a diminuição da vazão sendo que ao passar do tempo a mesma aumenta até atingir o novo estado estacionário.

O destilado é isento de sal, então os componentes possíveis no produto de topo são etanol e água. O sal é retirado da coluna como produto de fundo. Desta forma, os componentes presentes no fundo da coluna são etanol, água e sal.

O aumento na razão de refluxo proporciona o aumento na composição de etanol no fundo e a sua redução favorece a diminuição da mesma, conforme a Figura 4.4. As respostas apresentam comportamento bastante simétrico em relação aos desvios positivos e negativos.

Para as composições de água e sal no fundo, observa-se que a redução na razão de refluxo promove o aumento das respectivas composições e o seu aumento favorece a diminuição das mesmas, conforme pode ser observado nas Figuras 4.5 e 4.6.

Observa-se que para colunas utilizando efeito salino, a diminuição da razão de refluxo não influencia de forma significativa na qualidade do destilado como ocorre com as colunas de destilação convencionais. A diminuição da razão de refluxo resulta no aumento da concentração de sal que por sua vez aumenta a volatilidade relativa entre etanol e água. Este limite da diminuição está intimamente ligado com a solubilidade máxima do sal no etanol.

A forma das curvas da Figura 4.4 é semelhante ao da Figura 4.5. O mesmo não é verificado na Figura 4.6. Nesta Figura, no momento da aplicação da perturbação positiva há um aumento na composição de sal que é pequeno em termos de valores absolutos e com o passar do tempo ocorre a diminuição até atingir o novo estado estacionário que apresenta composição de sal menor que o estado estacionário inicial. A perturbação negativa assim que é aplicada provoca uma diminuição na composição de sal que aumenta ao passar do tempo atingindo o novo estado estacionário que apresenta maior concentração de sal quando comparado com o estado estacionário inicial.

O aumento da concentração de sal no fundo da coluna seguido pela redução na mesma pode causar problemas no refeedor como por exemplo corrosão, incrustação e precipitação do sal.

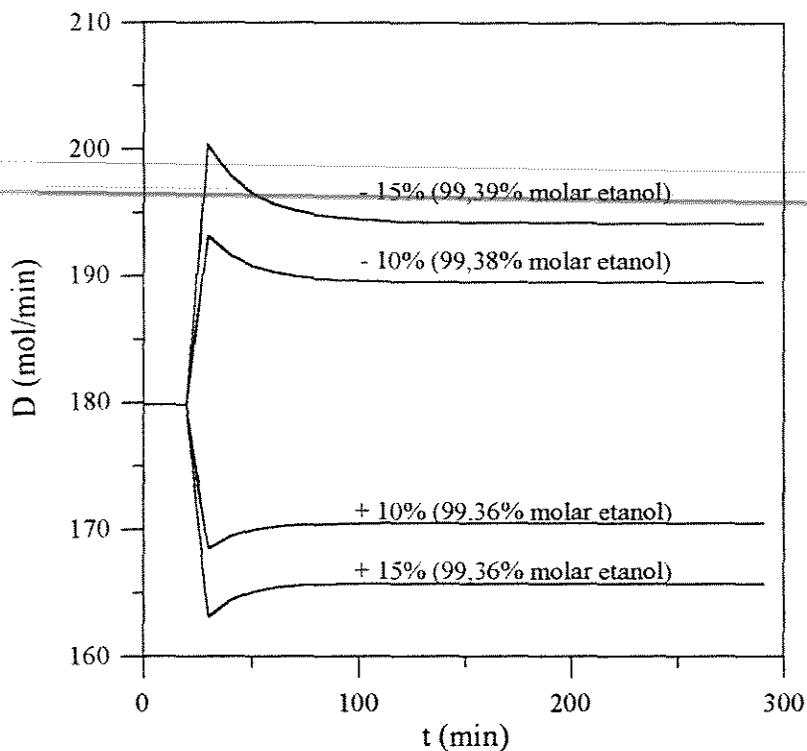


Figura 4.2 – Vazão de Destilado para Alteração na Razão de Refluxo

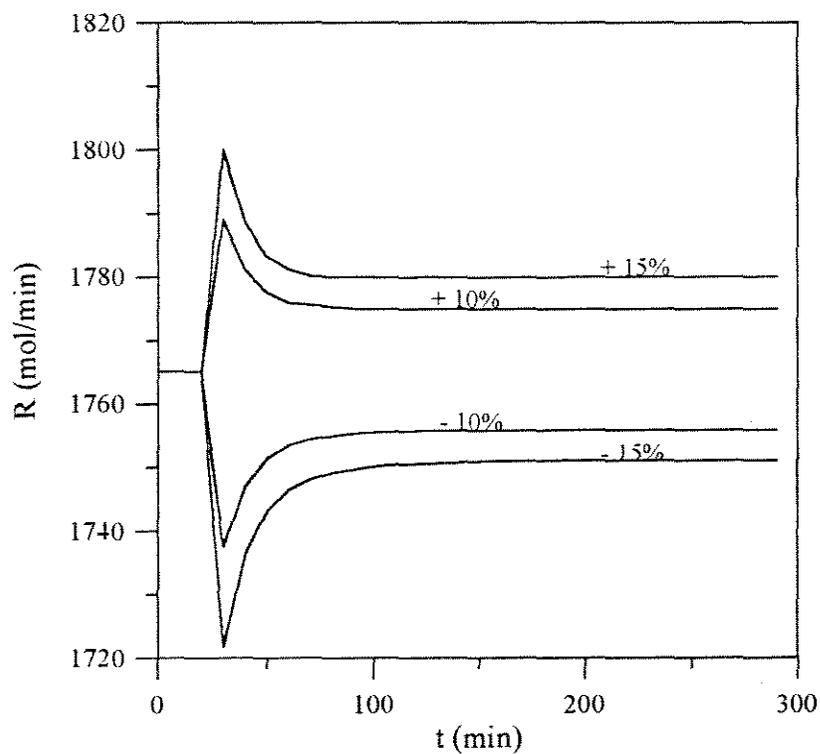


Figura 4.3 – Vazão de Produto de Fundo para Alteração na Razão de Refluxo

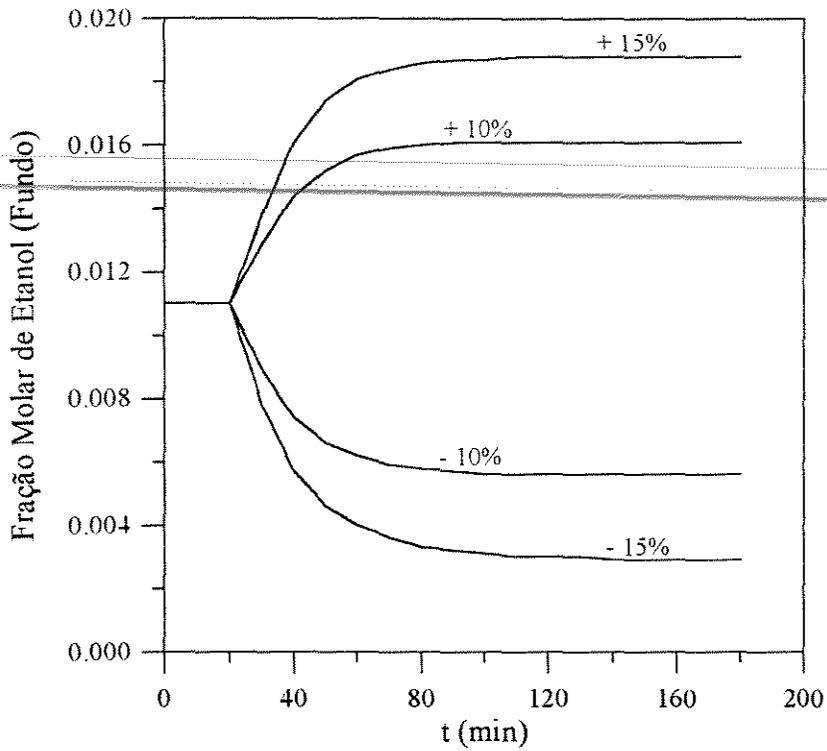


Figura 4.4 – Fração Molar de Etanol (Fundo) para Alteração na Razão de Refluxo

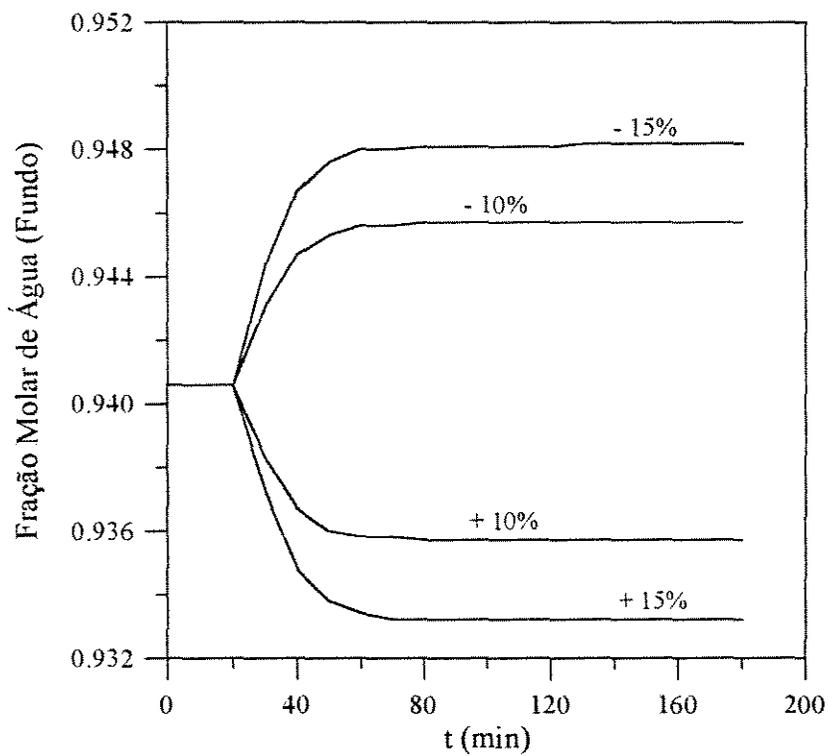


Figura 4.5 – Fração Molar de Água (Fundo) para Alteração na Razão de Refluxo

O perfil de temperatura de topo com o tempo não apresenta alteração para as perturbações na razão de refluxo, permanecendo constante com valor igual ao do estado estacionário inicial. Neste caso, achamos desnecessário mostrar um gráfico do seu comportamento.

A Figura 4.7 apresenta os perfis de temperatura de fundo com o tempo para as perturbações na razão de refluxo. A diminuição na razão de refluxo proporciona o aumento da composição de sal no fundo, conforme a Figura 4.6. Desta forma, o aumento de temperatura no fundo é favorecido pela redução na razão de refluxo enquanto que uma perturbação positiva causa diminuição na mesma.

Os novos estados estacionários para as vazões de destilado e produto de fundo considerando aumento de 15% na razão de refluxo foram obtidos nos primeiros 120 minutos de operação e na redução de 15% na mesma foram alcançados nos primeiros 220 minutos. No caso das composições e da temperatura de fundo, os estados estacionários finais para perturbações negativas e positivas de 15% foram atingidos nos 140 minutos iniciais.

Foram realizados testes considerando perturbações positivas e negativas na razão de refluxo até 50%. Os resultados destas grandes variações principalmente a positiva estão, como dissemos anteriormente, sob a análise dos limites de operabilidade do prato, cujos valores não são disponíveis na literatura. Perturbações negativas maiores que 50% apresentam valores de concentração de sal bem maiores que a solubilidade máxima em etanol, prejudicando a operação da coluna.

Os perfis de vazões de destilado e produto de fundo com o tempo assim como os de composição de etanol no fundo e temperatura de etanol com o tempo para perturbações positivas e negativas de 15%, 20% e 50% na razão de refluxo estão apresentados nas Figuras 4.8 a 4.11. As composições de etanol no topo obtidas nas respectivas perturbações estão mostradas na Figura 4.8.

As perturbações positivas na razão de refluxo maiores que 15% seguem as mesmas tendências observadas nas Figuras 4.2, 4.3, 4.4 e 4.7 apresentando o mesmo tempo para alcançar o novo estado estacionário para todas as variáveis analisadas.

As perturbações negativas maiores que 15% apresentam um tempo maior para atingir o novo estado estacionário no caso das vazões de destilado e produto de fundo quando comparado com as menores incluindo a de 15%. Na Figura 4.9 pode-se observar que o estado estacionário final para uma redução de 50% na razão de refluxo foi obtido nos 380 minutos iniciais.

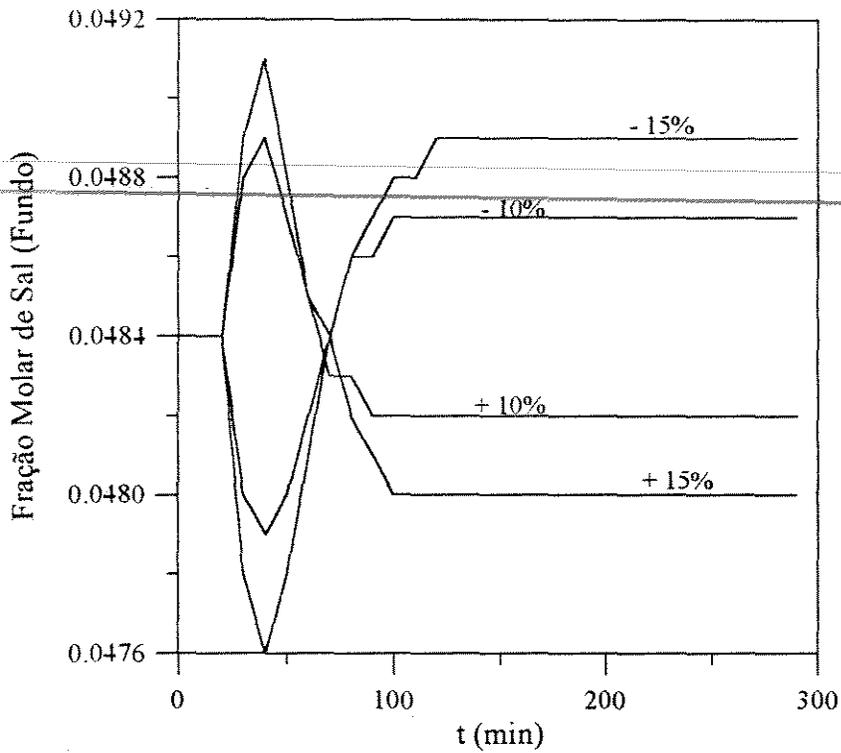


Figura 4.6 – Fração Molar de Sal (Fundo) para Alteração na Razão de Refluxo

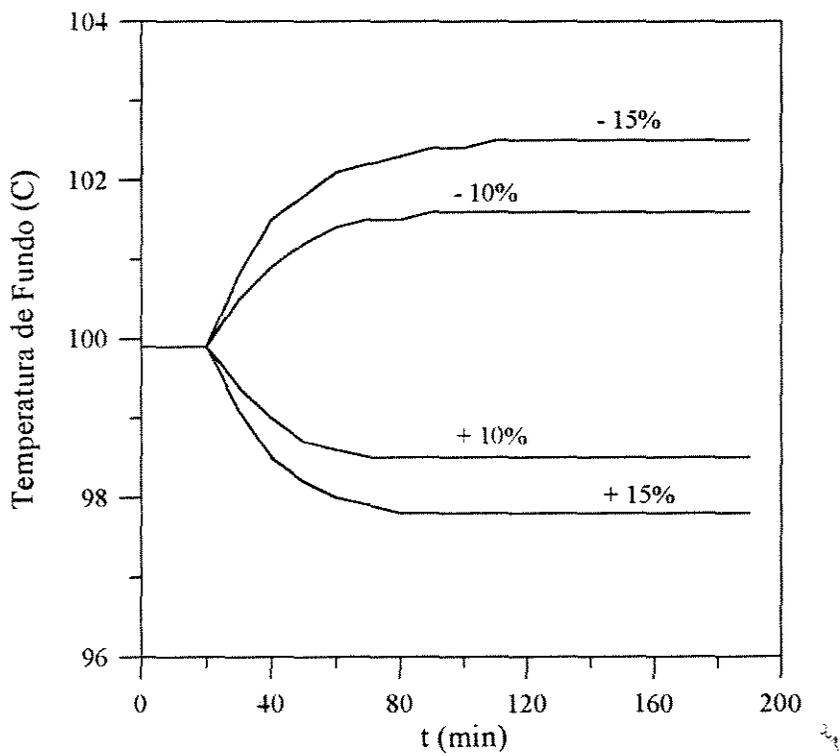


Figura 4.7 – Temperatura de Fundo para Alteração na Razão de Refluxo

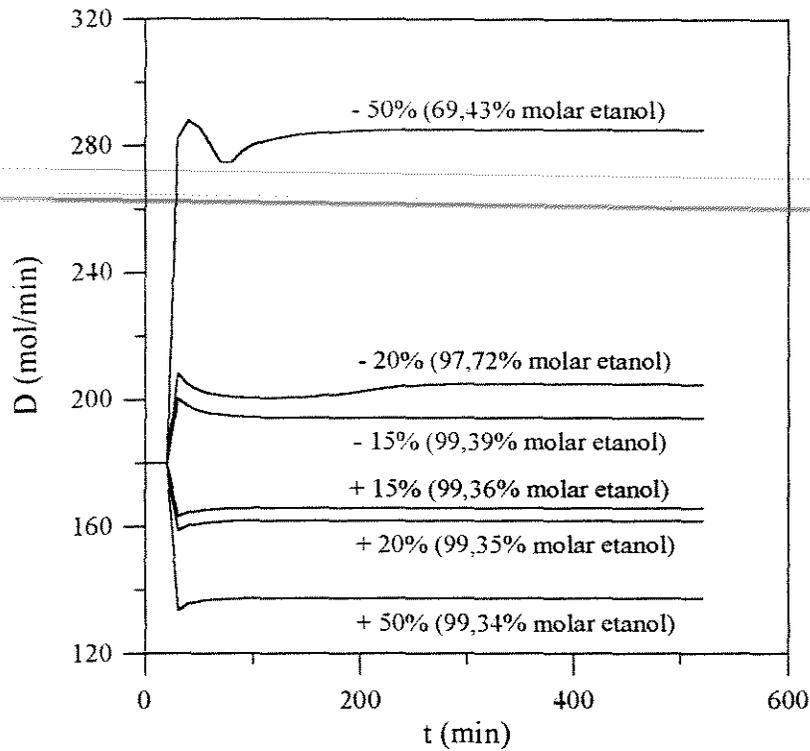


Figura 4.8 – Influência da Razão de Refluxo na Vazão de Destilado

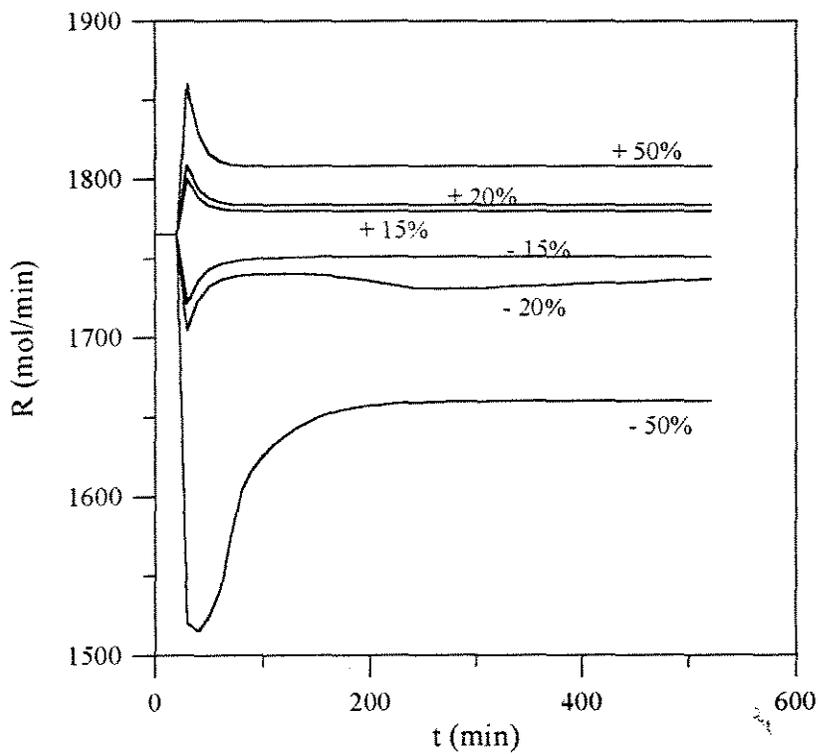


Figura 4.9 – Influência da Razão de Refluxo na Vazão de Produto de Fundo

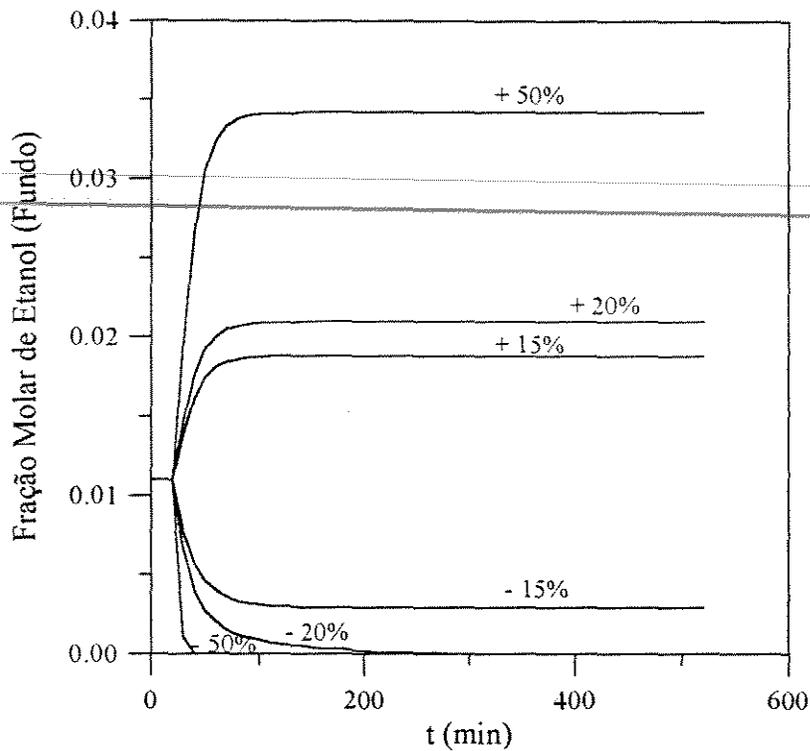


Figura 4.10 – Influência da Razão de Refluxo na Fração Molar de Etanol (Fundo)

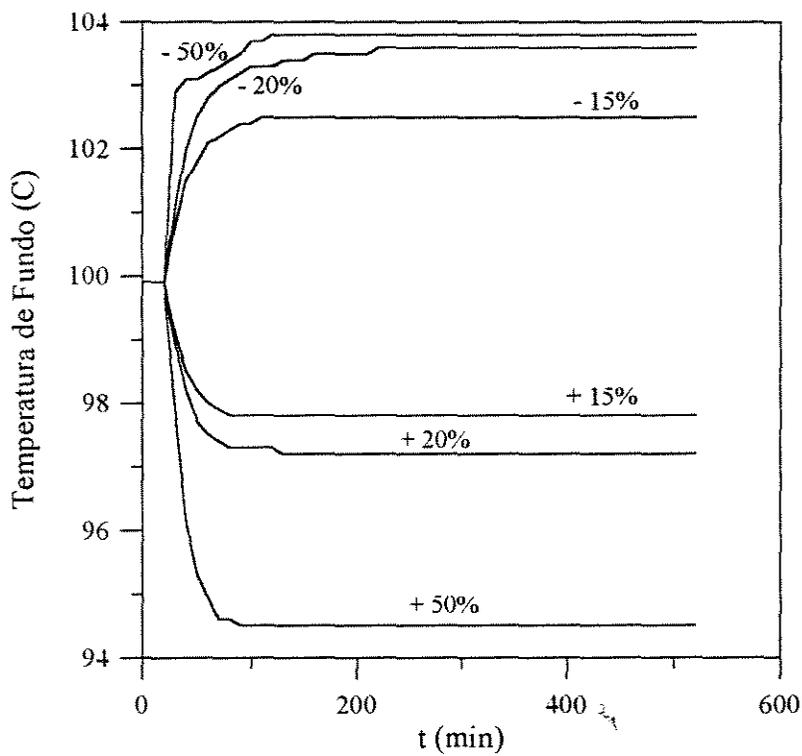


Figura 4.11 – Influência da Razão de Refluxo na Temperatura de Fundo

Com o objetivo de verificar a influência do tamanho do tanque de refluxo, refeedor e misturador de sal na dinâmica do processo foi considerada uma redução de 50% na razão de refluxo como perturbação. Perturbações menores não apresentam variações significativas nos resultados.

Quando esta perturbação é aplicada na coluna com diferentes geometrias do tanque de refluxo, ou seja, volume original, aumento de quatro vezes no volume e aumento de dez vezes no volume, pode-se observar através das Figuras 4.12 e 4.13 que os perfis de vazão de destilado e da composição de etanol no topo com o tempo apresentam os mesmos valores no novo estado estacionário, como era esperado, mas quanto maior o tamanho do tanque de refluxo, maior será o tempo de residência e portanto, maior será o tempo necessário para que seja alcançado o novo estado estacionário.

Quando é aplicada esta mesma redução de 50% na razão de refluxo analisando as diferentes geometrias do misturador de sal, ou seja, volume original, aumento de quatro vezes no volume e aumento de dez vezes no volume, pode-se observar através das Figuras 4.14 e 4.15 que os perfis de vazão de destilado e da composição de etanol no topo com o tempo apresentam os mesmos valores no novo estado estacionário, como era esperado, mas quanto maior o tamanho do misturador de sal, maior será o tempo de residência, aumentando o tempo necessário para alcançar o novo estado estacionário.

Comparando as Figuras 4.12 e 4.13 com as Figuras 4.14 e 4.15, pode-se observar que as variações no tamanho do tanque de refluxo fornecem respostas dinâmicas para o perfil de vazão de destilado mais acentuadas que as variações no tamanho do misturador de sal.

Se aplicarmos a mesma perturbação na razão de refluxo, considerando alteração na geometria do refeedor, ou seja, volume original, aumento de quatro vezes no volume e aumento de dez vezes no volume, pode-se observar através das Figuras 4.16 e 4.17 que os perfis de vazão de destilado e da composição de etanol no topo com o tempo apresentam os mesmos valores no novo estado estacionário, como era esperado e que as variações na geometria do refeedor não influenciam significativamente nas respostas dinâmicas.

Comparando as Figuras 4.12 a 4.17, pode-se observar que as alterações nas geometrias do tanque de refluxo e misturador de sal influenciam mais acentuadamente nas respostas obtidas que as variações na geometria do refeedor.

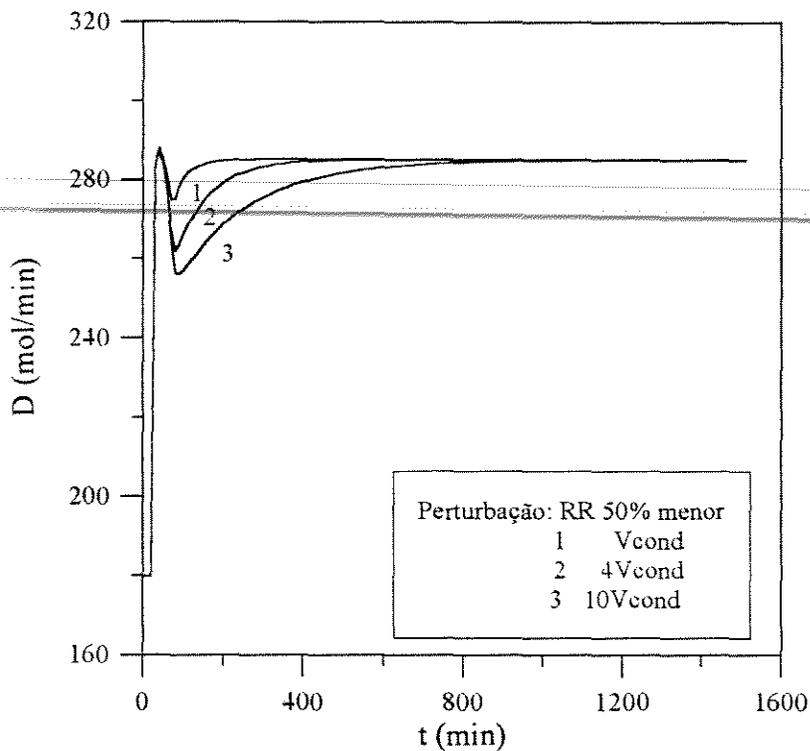


Figura 4.12 - Influência da Razão de Refluxo sobre a Vazão de Destilado com Alteração da Geometria do Tanque de Refluxo

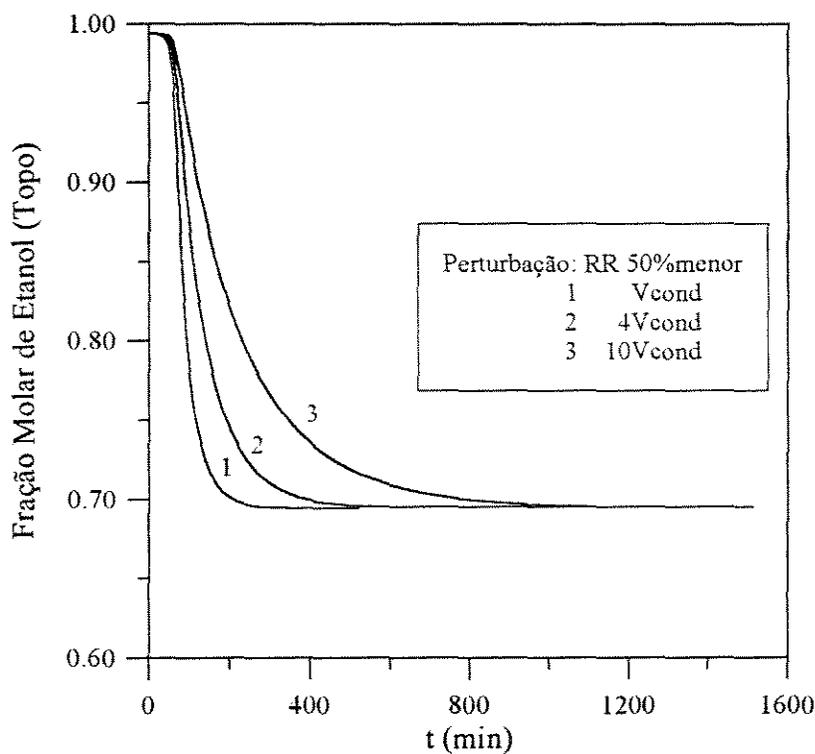


Figura 4.13 - Influência da Razão de Refluxo sobre a Fração Molar de Etanol (Topo) com Alteração da Geometria do Tanque de Refluxo

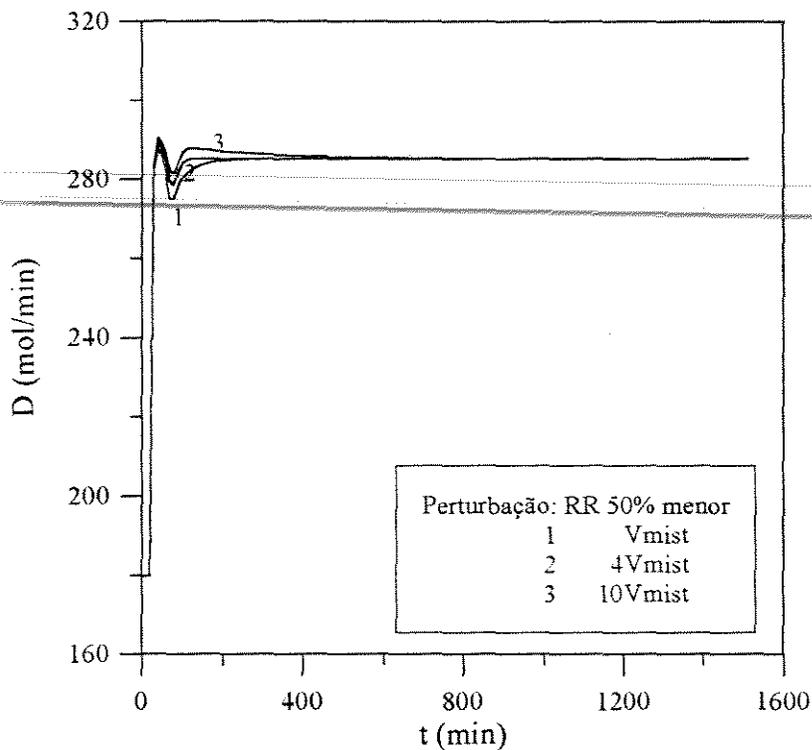


Figura 4.14 - Influência da Razão de Refluxo sobre a Vazão de Destilado com Alteração da Geometria do Misturador de Sal

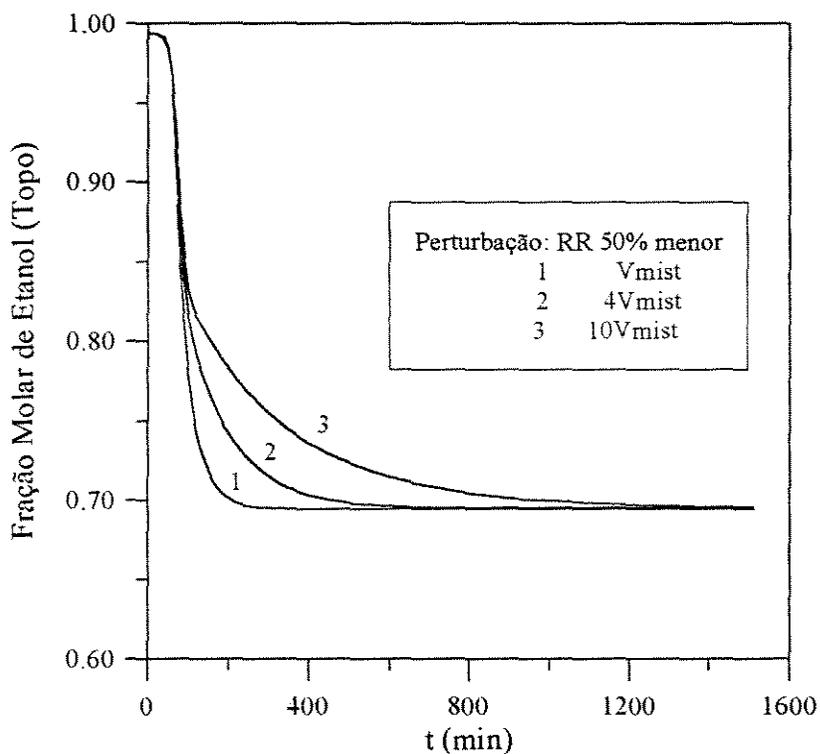


Figura 4.15 - Influência da Razão de Refluxo sobre a Fração Molar de Etanol (Topo) com Alteração da Geometria do Misturador de Sal

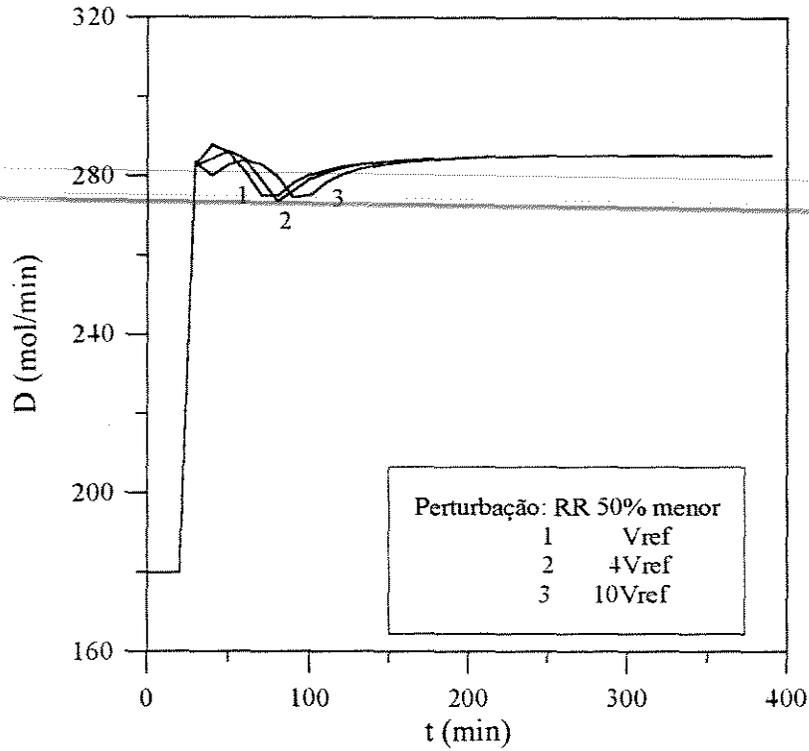


Figura 4.16 - Influência da Razão de Refluxo sobre a Vazão de Destilado com Alteração da Geometria do Refeedor

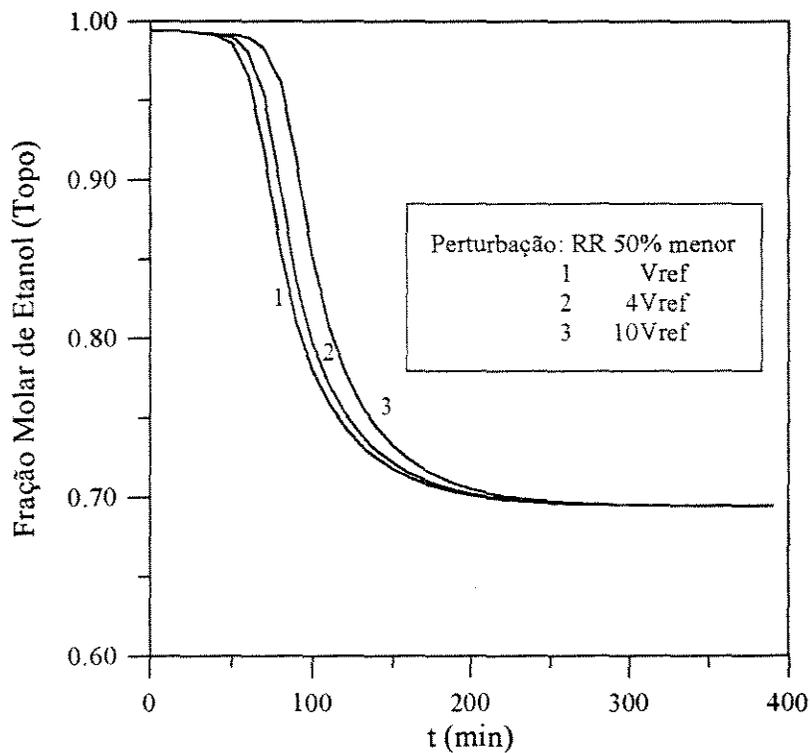


Figura 4.17 - Influência da Razão de Refluxo sobre a Fração Molar de Etanol (Topo) com Alteração da Geometria do Refeedor

4.1.2 – Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

Após 20 minutos de operação da coluna nas condições do estado estacionário inicial, é aplicada uma perturbação na vazão de alimentação de solventes, mantendo-se as demais variáveis constantes e iguais aos dados de entrada. As Figuras 4.18 a 4.23 apresentam o comportamento das vazões, composições e temperaturas no topo e no fundo da coluna para as seguintes perturbações: aumento de 5% e 10% na vazão de alimentação de solventes e redução de 5% e 10% na mesma. Perturbações negativas maiores que 10% apresentam concentrações de sal maiores que a solubilidade máxima em etanol.

As Figuras 4.18 e 4.19 apresentam os perfis de vazões de destilado e produto de fundo com o tempo para as perturbações na vazão de alimentação de solventes, respectivamente. Em ambos os casos, pode-se observar que o aumento na vazão de alimentação de solventes proporciona o aumento das vazões de destilado e produto de fundo e que a sua redução leva a uma diminuição nas mesmas. Comparando os perfis obtidos na Figura 4.19, pode-se observar que as variações na vazão de alimentação de solventes fornecem respostas muito simétricas para os perfis de vazão de produto de fundo com o tempo.

A redução na vazão de alimentação de solventes proporciona um aumento na concentração de sal na coluna, favorecendo o aumento da concentração de etanol no topo mesmo que a variação em termos de valores absolutos não seja significativa, conforme é observado na Figura 4.20. Consequentemente a concentração de etanol no fundo diminui, como observado na Figura 4.21. Neste caso, como a vazão de produto de fundo apresenta um alto valor, a perda de etanol pelo produto de fundo apresenta um aumento significativo para as perturbações percentuais positivas na vazão de alimentação de solventes.

A água apresenta no topo e no fundo da coluna um comportamento inverso ao do etanol e suas composições são complementares às dos demais componentes, portanto não serão mostrados os gráficos com a variação das mesmas ao longo do tempo.

A Figura 4.22 apresenta os perfis de composição de sal no fundo com o tempo para as perturbações na vazão de alimentação de solventes. Verifica-se que a redução na vazão de alimentação de solventes leva a um aumento na composição de sal, enquanto que a perturbação positiva provoca a diminuição da mesma. A temperatura de fundo apresenta comportamento semelhante, pois o aumento da concentração de sal no fundo proporciona um aumento da temperatura de fundo da coluna, segundo a Figura 4.23. A temperatura de topo não sofreu modificação e portanto não será representada graficamente.

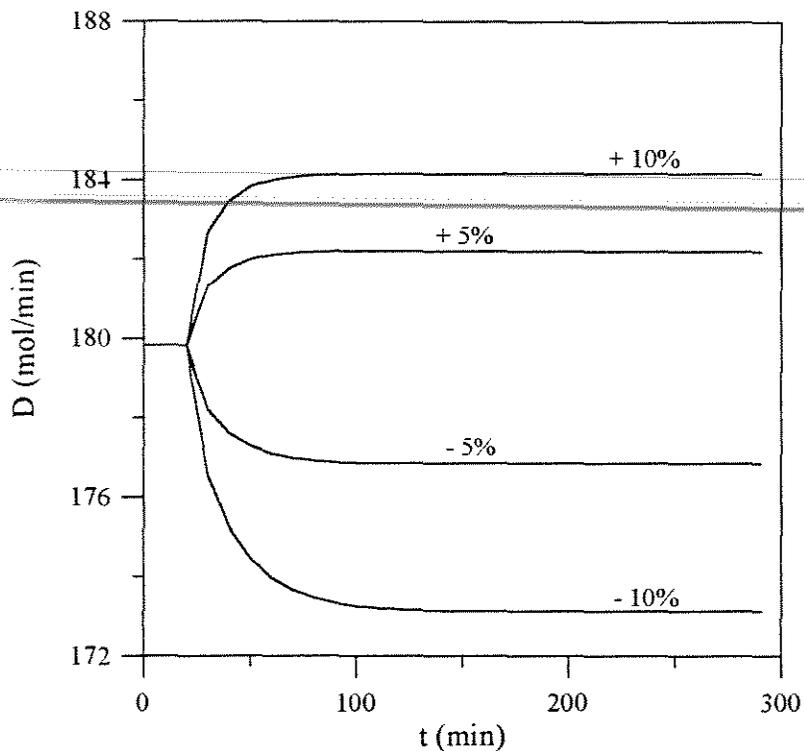


Figura 4.18 – Vazão de Destilado para Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

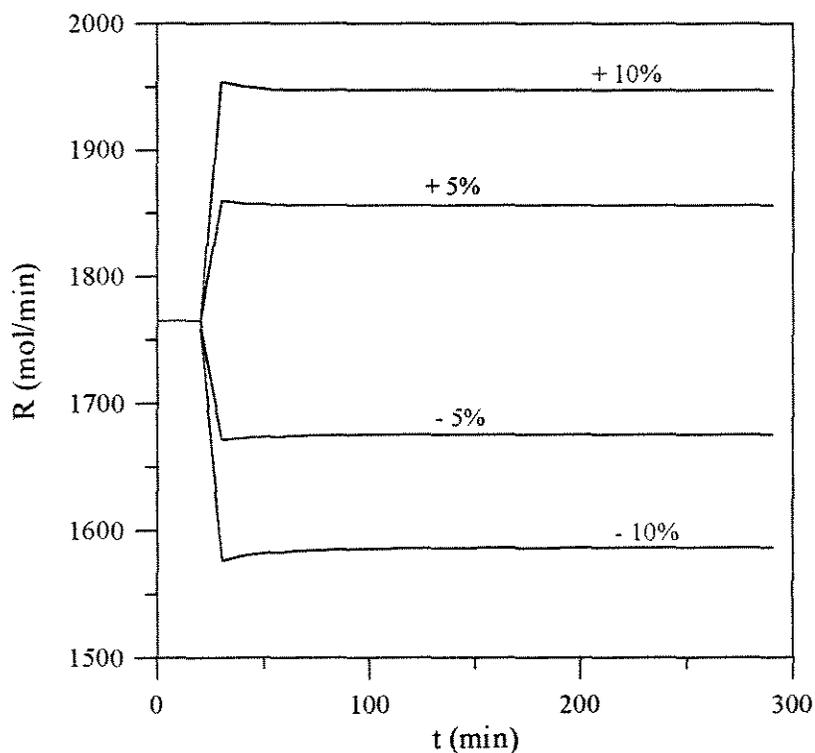


Figura 4.19 – Vazão de Produto de Fundo para Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

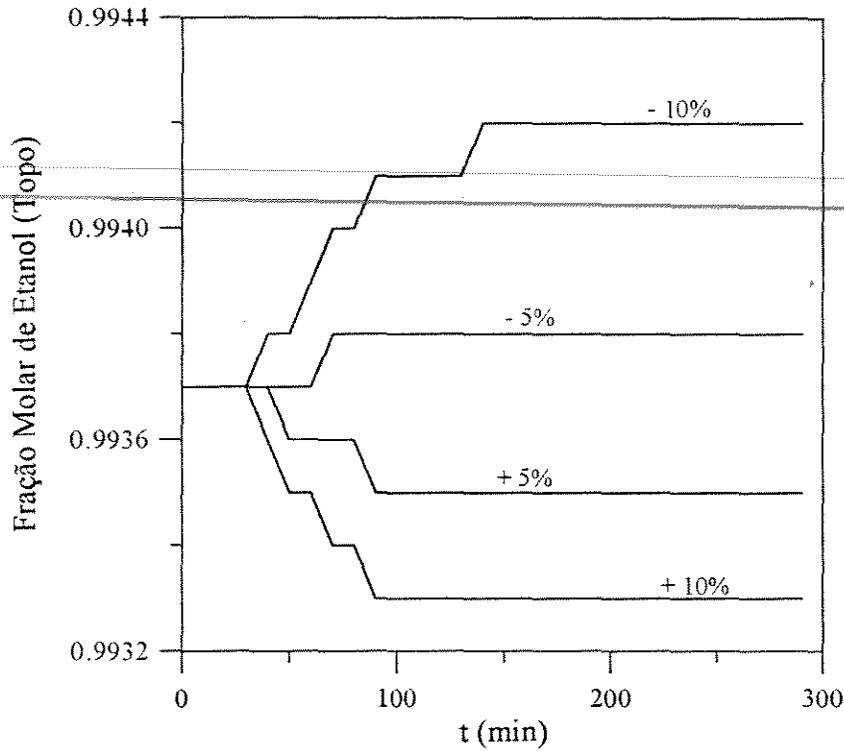


Figura 4.20 – Fração Molar de Etanol (Topo) para Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

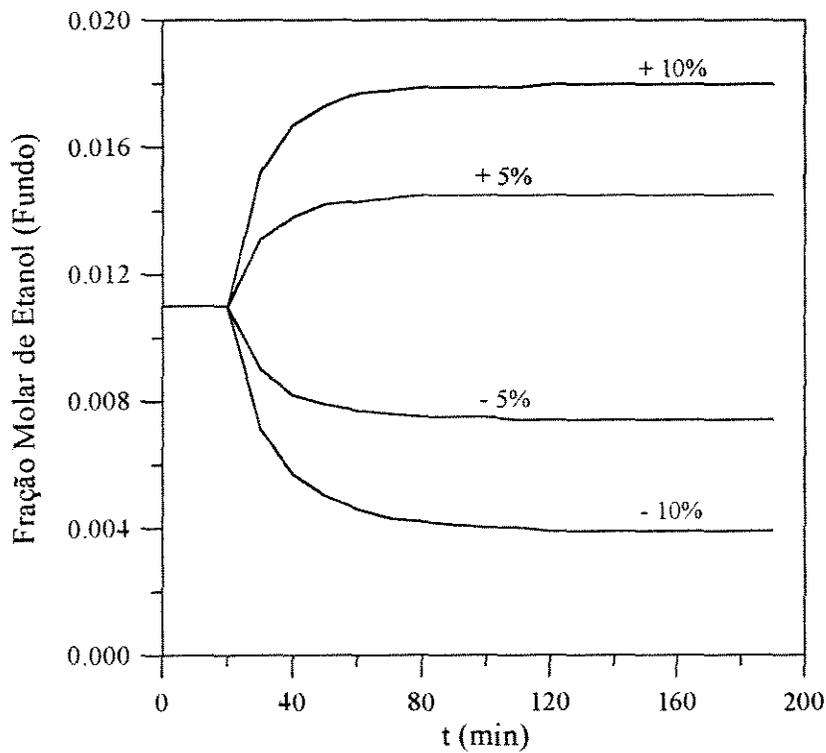


Figura 4.21 – Fração Molar de Etanol (Fundo) para Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

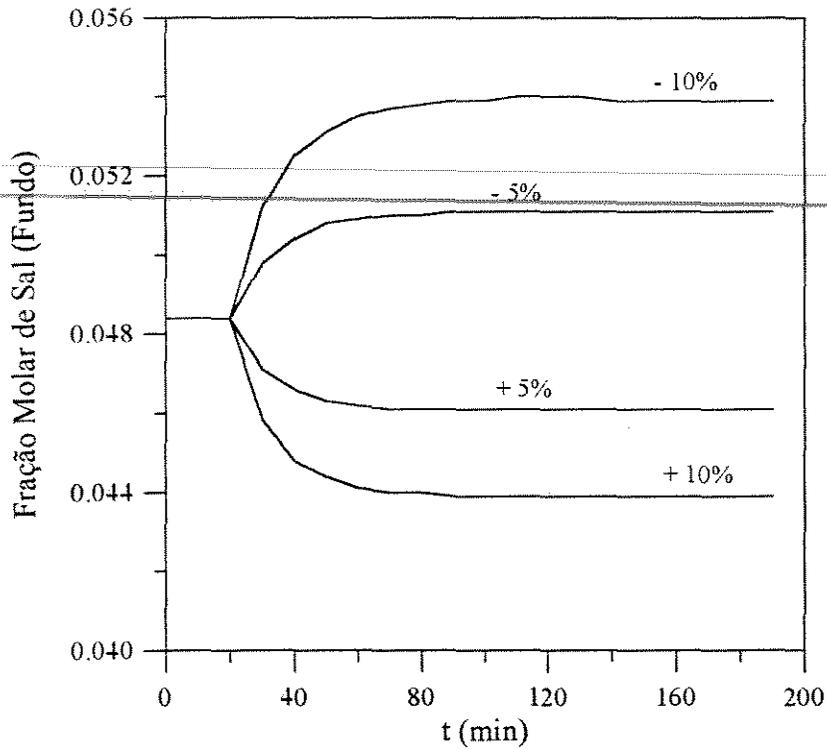


Figura 4.22 – Fração Molar de Sal (Fundo) para Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

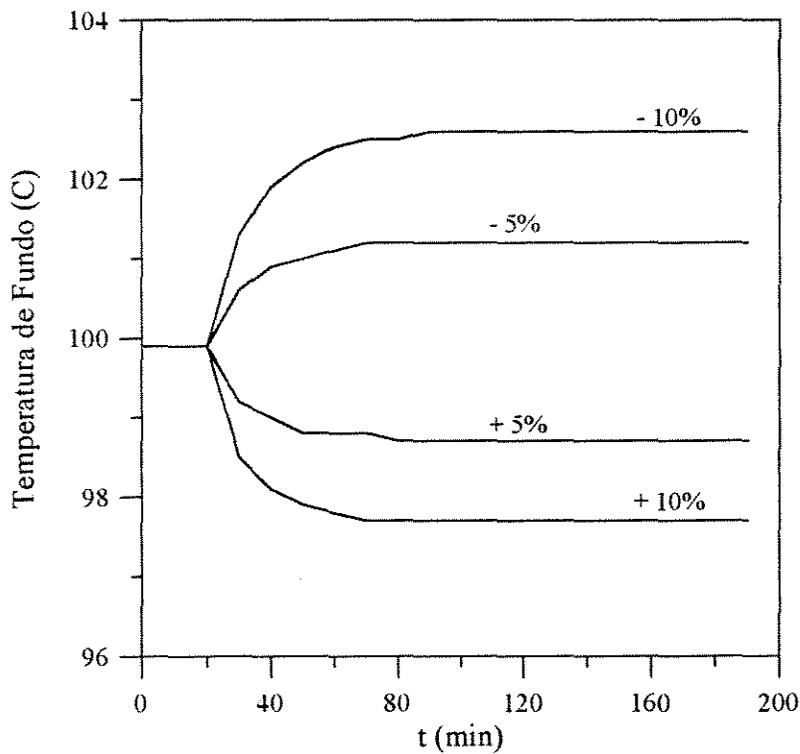


Figura 4.23 – Temperatura de Fundo para Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

4.1.3 – Alteração na Vazão de Alimentação de Sal

As Figuras 4.24 a 4.28 apresentam o comportamento das vazões, composições e temperaturas no topo e no fundo da coluna para as seguintes perturbações: aumento de 5% e 10% na vazão de alimentação de sal e redução de 5% e 10% na mesma. Perturbações positivas maiores que 10% foram descartadas uma vez que estas apresentam valores de concentração de sal maiores que a solubilidade máxima em etanol, prejudicando a operação da coluna.

A Figura 4.24 apresenta os perfis de vazão de destilado com o tempo para as perturbações na vazão de alimentação de sal. Observa-se que no momento da aplicação da perturbação positiva há um aumento na vazão de destilado e com o passar do tempo ocorre a sua diminuição até atingir o novo estado estacionário que apresenta vazão de destilado menor que o estado estacionário inicial. A perturbação negativa assim que é aplicada provoca uma diminuição na vazão de destilado que aumenta ao passar do tempo atingindo o novo estado estacionário, apresentando vazão de destilado maior que o estado estacionário inicial. Comportamento semelhante é observado na Figura 4.6. A vazão de destilado praticamente não sofre alteração em termos de valores absolutos para estas perturbações.

O sal é retirado da coluna através da corrente de fundo, então o aumento na vazão de alimentação de sal proporciona um aumento na vazão de produto de fundo e a sua redução provoca diminuição na mesma, conforme pode ser observado na Figura 4.25. No momento da aplicação da perturbação positiva, observa-se o aumento da vazão de produto de fundo que com o passar do tempo diminui até o novo estado estacionário e para a perturbação negativa ocorre a diminuição da vazão sendo que ao passar do tempo a mesma aumenta até atingir o novo estado estacionário. Este comportamento também é observado na Figura 4.3.

O aumento na vazão de alimentação de sal proporciona um aumento na concentração de sal na coluna, favorecendo o aumento da concentração de etanol no topo enquanto que a sua redução provoca um efeito contrário, conforme a Figura 4.26. A concentração de etanol no fundo praticamente não sofreu modificação ao ser aplicada uma perturbação na vazão de alimentação de sal, não sendo portanto representada graficamente.

A Figura 4.27 mostra os perfis de composição de sal no fundo com o tempo quando é aplicada uma perturbação na vazão de alimentação de sal. Pode-se observar que a composição de sal no fundo aumenta quando a vazão de alimentação de sal aumenta, enquanto que a mesma diminui para uma perturbação negativa. O comportamento da composição de água com o tempo não será representado graficamente, pois a mesma é complementar às demais.

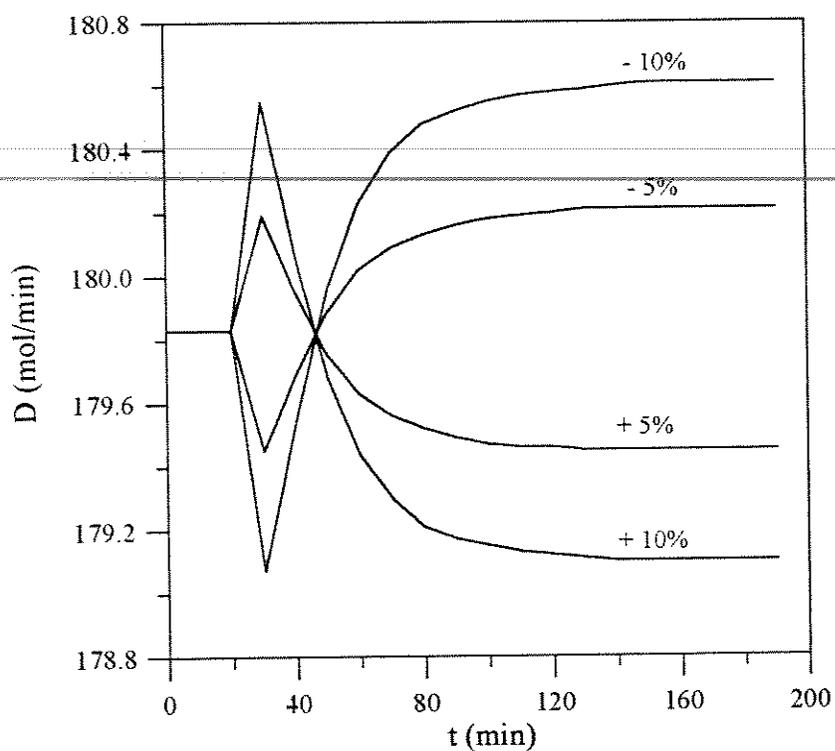


Figura 4.24 – Vazão de Destilado para Alteração na Vazão de Alimentação de Sal

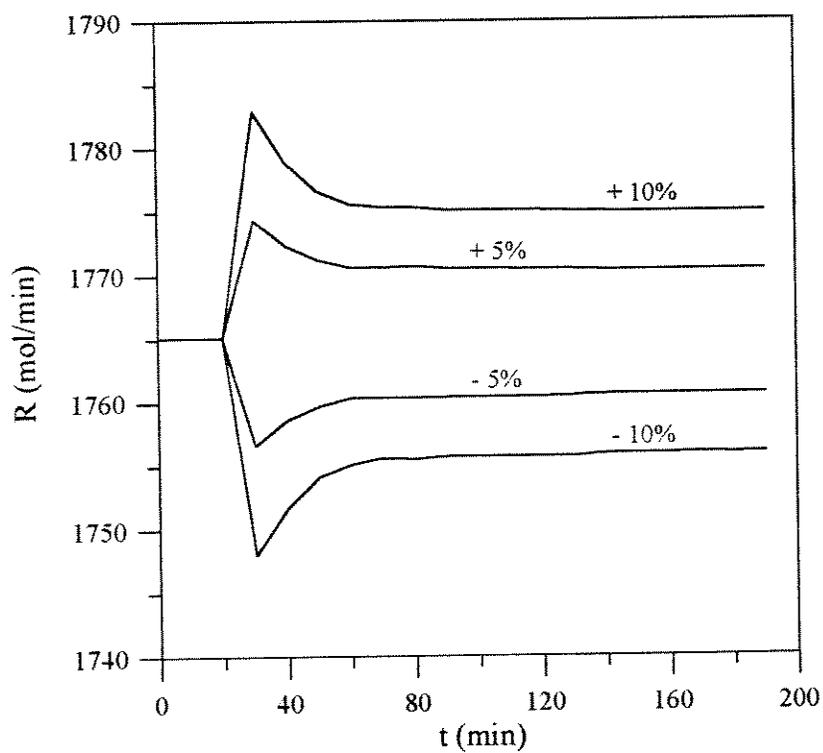


Figura 4.25 – Vazão de Produto de Fundo para Alteração na Vazão de Alimentação de Sal

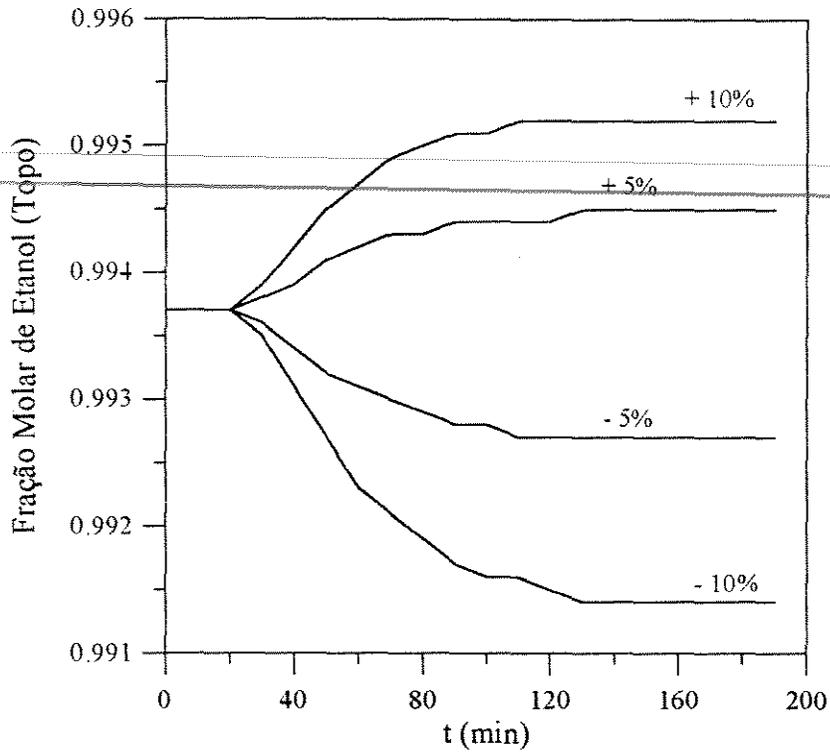


Figura 4.26 – Fração Molar de Etanol (Topo) para Alteração na Vazão de Alimentação de Sal

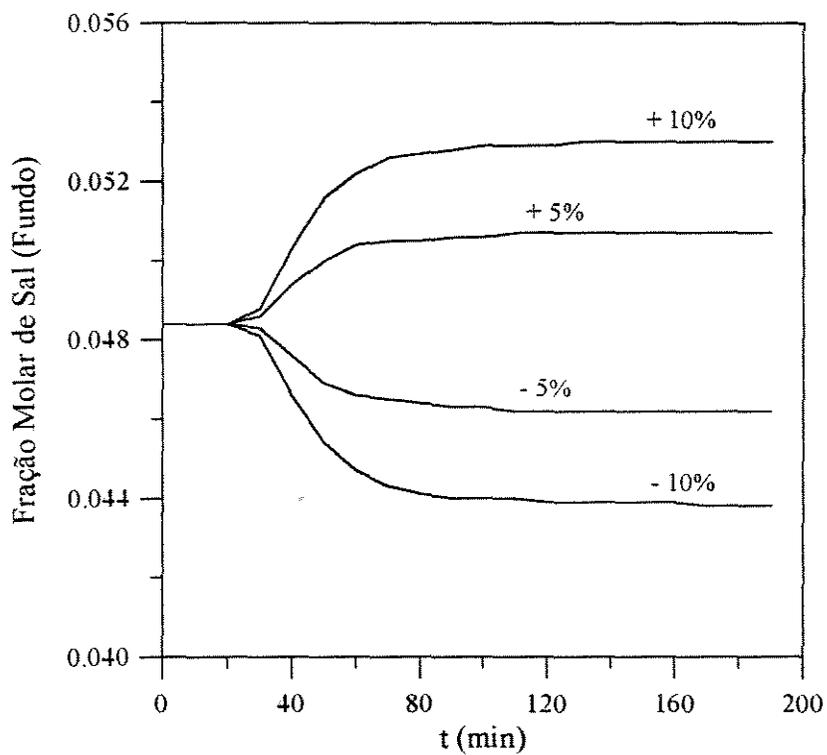


Figura 4.27 – Fração Molar de Sal (Fundo) para Alteração na Vazão de Alimentação de Sal

A temperatura de fundo apresenta comportamento semelhante ao da Figura 4.27, pois o aumento da concentração de sal no fundo proporciona um aumento da temperatura de fundo da coluna, segundo a Figura 4.28. Assim que é aplicada a perturbação negativa, observa-se um aumento na temperatura de fundo e com o passar do tempo esta diminui até alcançar o novo estado estacionário com valor menor que o inicial. Para a perturbação positiva é observado comportamento inverso. Na temperatura de topo não foi observado modificações e portanto não será apresentado um gráfico com a mesma.

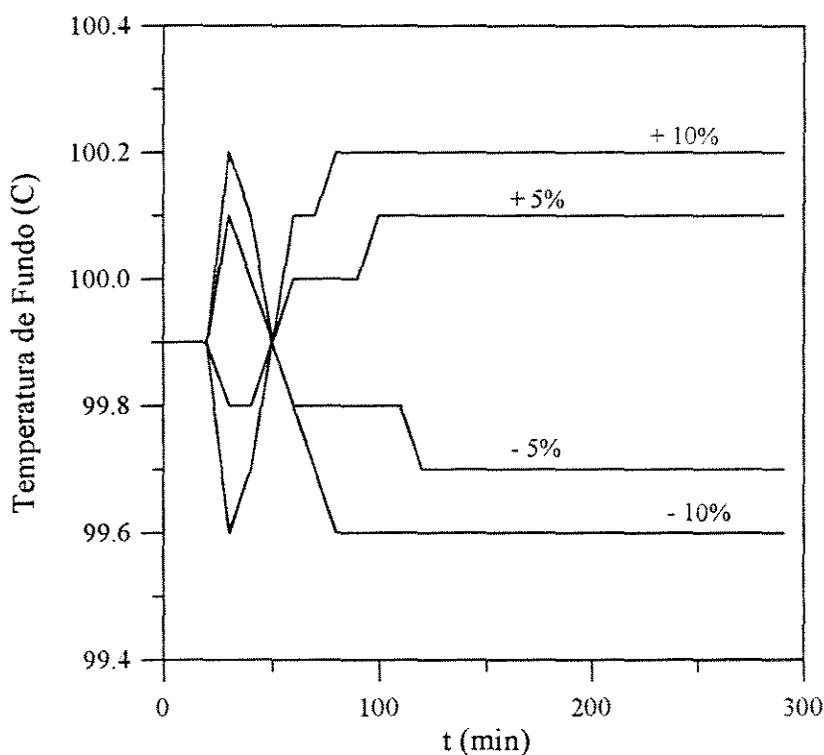


Figura 4.28 – Temperatura de Fundo para Alteração na Vazão de Alimentação de Sal

4.1.4 – Alteração na Potência do Refervedor

As Figuras 4.29 a 4.34 apresentam o comportamento das vazões, composições e temperaturas no topo e no fundo da coluna para as seguintes perturbações: aumento de 5% e

10% na potência do refeedor e redução de 5% e 10% na mesma. Perturbações negativas maiores que 10% apresentam valores de concentração de sal maiores que a solubilidade máxima em etanol, prejudicando a operação da coluna.

O aumento na potência do refeedor proporciona um aumento na vazão de vapor da coluna, provocando um aumento na vazão de destilado enquanto que a sua redução exerce efeito oposto, conforme a Figura 4.29. Comparando os perfis obtidos nesta Figura, pode-se observar que as variações na potência do refeedor fornecem respostas bastante simétricas para os perfis de vazão de destilado com o tempo. Consequentemente, o aumento na potência do refeedor proporciona uma diminuição na vazão de produto de fundo e a sua redução provoca aumento na mesma, conforme pode ser observado na Figura 4.30. No momento da aplicação da perturbação negativa, observa-se o aumento da vazão de produto de fundo que com o passar do tempo diminui até o novo estado estacionário e para a perturbação positiva ocorre o contrário.

A redução na potência do refeedor proporciona um aumento na concentração de etanol no topo enquanto que o seu aumento provoca um efeito contrário, conforme a Figura 4.31. A composição de água é complementar às dos demais componentes. Neste caso, achamos desnecessário representar graficamente a sua variação com o tempo.

A temperatura de topo por não sofrer modificações não será representada graficamente.

A composição de etanol na corrente de fundo aumenta com a redução na potência do refeedor e diminui no caso de uma perturbação positiva, segundo a Figura 4.32. Este comportamento é observado na corrente de topo.

As Figuras 4.33 e 4.34 mostram os perfis de composição de sal e temperatura no fundo com o tempo, respectivamente, quando é aplicada uma perturbação na vazão de alimentação de sal. Pode-se observar que o aumento na potência do refeedor proporciona aumento na composição de sal assim como na temperatura de fundo, enquanto que a sua diminuição provoca redução nas mesmas. Na Figura 4.33 observa-se que no momento logo após a perturbação positiva, ocorre um aumento na composição de sal no fundo que com o passar do tempo diminui até o novo estado estacionário e que a perturbação negativa apresenta uma diminuição na composição de sal imediatamente após a sua aplicação e com o passar do tempo aumenta até o novo estado estacionário.

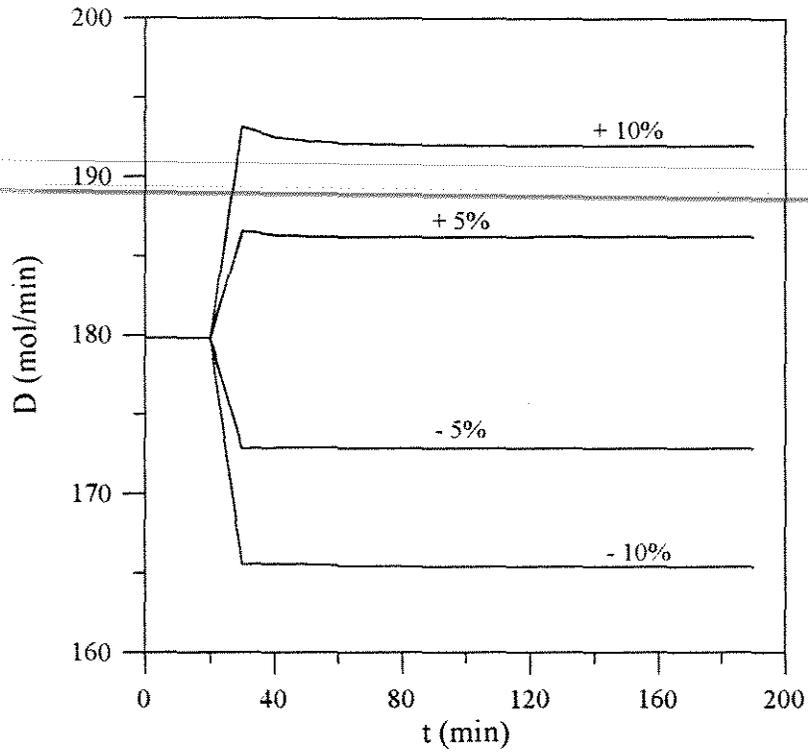


Figura 4.29 – Vazão de Destilado para Alteração na Potência do Refeedador

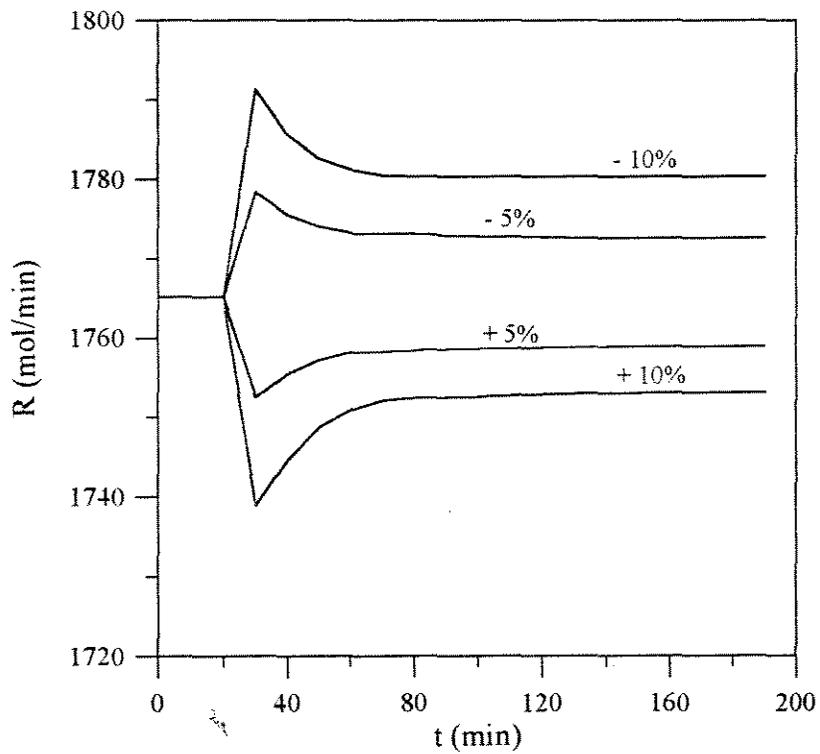


Figura 4.30 – Vazão de Produto de Fundo para Alteração na Potência do Refeedador

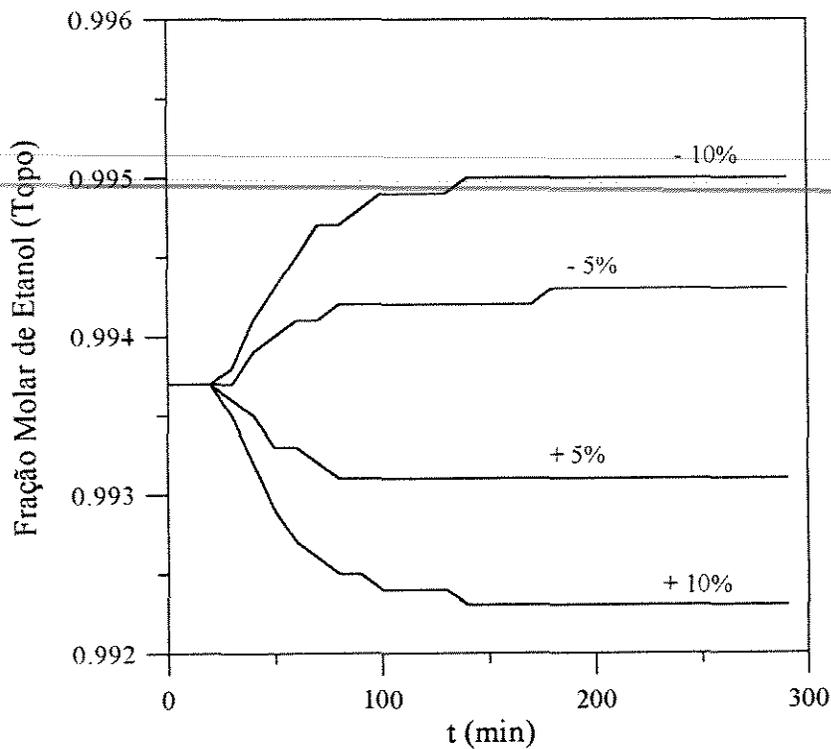


Figura 4.31 – Fração Molar de Etanol (Topo) para Alteração na Potência do Refeedador

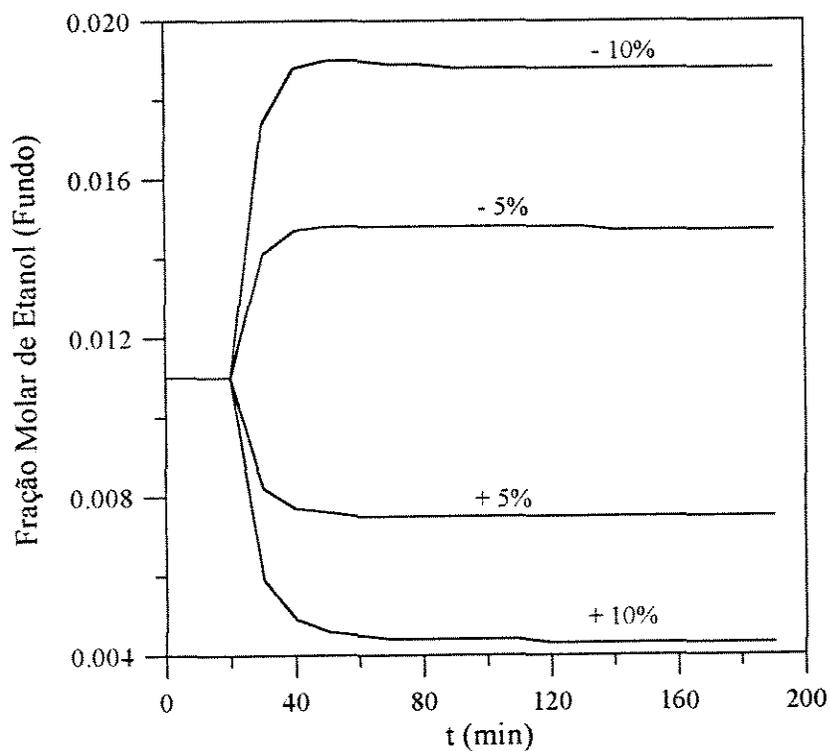


Figura 4.32 – Fração Molar de Etanol (Fundo) para Alteração na Potência do Refeedador

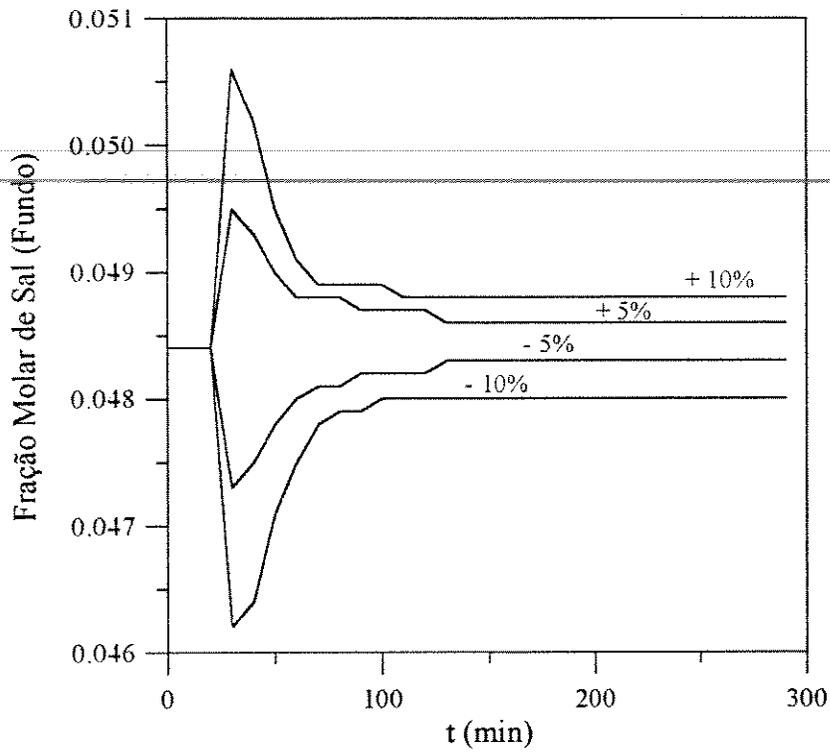


Figura 4.33 – Fração Molar de Sal (Fundo) para Alteração na Potência do Refervedor

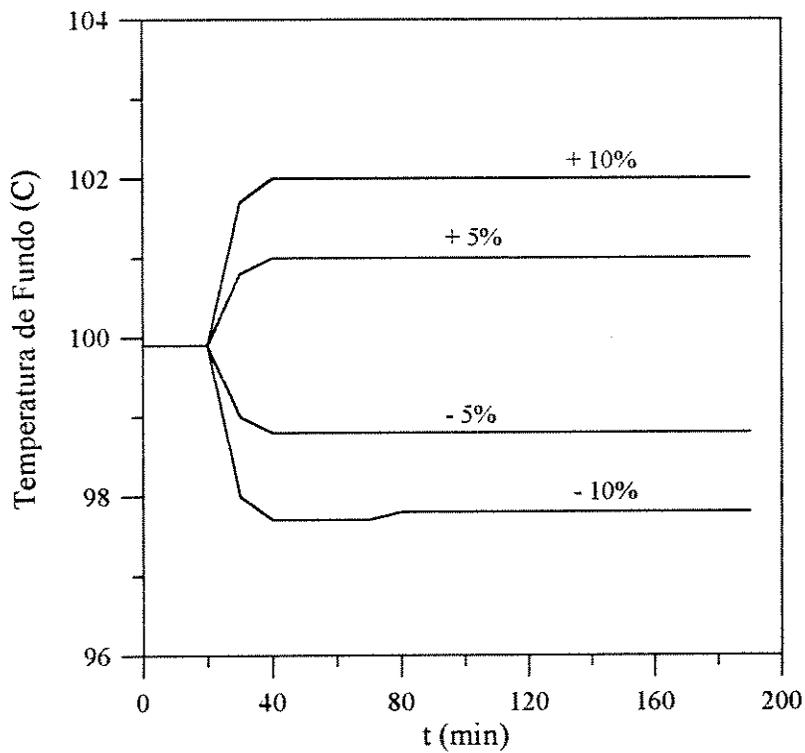


Figura 4.34 – Temperatura de Fundo para Alteração na Potência do Refervedor

4.2 – Alimentação de Solventes com Alta Concentração de Etanol

4.2.1 – Alimentação 82,85% Molar em Etanol

A vazão de alimentação de sal foi ajustada de tal forma que a fração molar de sal na corrente de fundo estivesse bem abaixo do ponto de saturação em água porém próximo do limite imposto pelo modelo termodinâmico, conforme Tabela 4.1 apresentada anteriormente. Neste caso, a vazão de água que sai como produto de fundo é pequena, resultando em maiores problemas de solubilidade do sal.

Foram simuladas, para o sistema salino, as mesmas condições utilizadas por Black (1980) para a destilação azeotrópica com pentano. Esta coluna, diferente daquela que tem alimentação diluída, opera com pequenas vazões e dimensões, uma vez que a grande parte da água é retirada na coluna pré-concentradora. Os dados de entrada referentes às condições operacionais da coluna estão apresentados na Tabela 4.5.

Os valores de vazão, composição e temperatura do estado estacionário inicial para todas as simulações estão apresentados na Tabela 4.6, assim como os resultados do dimensionamento do prato e dos tanques estão apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.5 – Dados de Entrada para Alimentação Concentrada

Vazão de Alimentação de Solventes	39,291 mol/min
Composição de Etanol na Alimentação	0,8285
Composição de água na Alimentação	0,1715
Temperatura da Alimentação de Solventes	73,9 °C
Vazão de Alimentação de Sal	1,20 mol/min
Potência do Refervedor	1,149 . 10 ⁶ cal/min
Razão de Refluxo	2,7
Número de Estágios	35
Número do Prato de Alimentação	29
Pressão de Operação	1 atm
Eficiência do Prato	70%

Tabela 4.6 – Estado Estacionário Inicial para Alimentação 82,85% Molar em Etanol

D(mol/min)		=		33,167		
R(mol/min)		=		7,317		
Estágio	T ($^{\circ}$ C)	L (mol/min)	V (mol/min)	X _{Etanol}	X _{Água}	X _{Sal}
1	78,3	89,550	-	0,9221	0,0779	0,0000
2	78,3	90,752	122,72	0,9099	0,0769	0,0132
3	78,8	90,873	122,84	0,9032	0,0836	0,0132
4	78,8	90,837	122,81	0,8971	0,0897	0,0132
5	78,8	90,805	122,77	0,8914	0,0954	0,0132
6	78,8	90,774	122,74	0,8861	0,1007	0,0132
7	78,8	90,746	122,72	0,8812	0,1056	0,0132
8	78,8	90,719	122,69	0,8765	0,1103	0,0132
9	78,8	90,694	122,66	0,8720	0,1148	0,0132
10	78,8	90,671	122,64	0,8678	0,1190	0,0132
11	78,8	90,648	122,62	0,8637	0,1231	0,0132
12	78,8	90,627	122,60	0,8598	0,1270	0,0132
13	78,8	90,606	122,58	0,8560	0,1308	0,0132
14	78,8	90,586	122,56	0,8522	0,1346	0,0132
15	78,8	90,567	122,54	0,8486	0,1382	0,0132
16	78,8	90,548	122,52	0,8450	0,1418	0,0132
17	78,8	90,529	122,50	0,8415	0,1453	0,0132
18	78,8	90,510	122,48	0,8380	0,1488	0,0132
19	78,9	90,492	122,46	0,8345	0,1523	0,0132
20	78,9	90,474	122,45	0,8310	0,1558	0,0132
21	78,9	90,456	122,43	0,8275	0,1593	0,0132
22	78,9	90,438	122,41	0,8239	0,1629	0,0132
23	78,9	90,420	122,39	0,8203	0,1665	0,0132
24	78,9	90,402	122,37	0,8166	0,1702	0,0132
25	78,9	90,383	122,35	0,8129	0,1739	0,0132
26	78,9	90,364	122,34	0,8090	0,1778	0,0132
27	78,9	90,344	122,32	0,8050	0,1818	0,0132
28	78,9	90,345	122,32	0,8009	0,1859	0,0132
29	78,8	130,12	122,81	0,8062	0,1846	0,0092
30	78,8	130,09	122,78	0,8021	0,1887	0,0092
31	78,8	130,06	122,74	0,7968	0,1940	0,0092
32	78,8	130,01	122,69	0,7898	0,2010	0,0092
33	78,8	129,94	122,63	0,7805	0,2103	0,0092
34	78,9	129,04	121,72	0,7679	0,2229	0,0092
35	85,0	-	-	0,2698	0,5672	0,1630

Como pode ser observado pela Tabela 4.6, a utilização da coluna operando com alimentação com concentração próxima a do azeótropo não possibilita a obtenção de etanol anidro, ou seja, concentração de etanol superior à 98,2% molar (Neiva, 1987). Verifica-se que a quantidade de sal alimentado não é suficiente para realizar tal separação.

Tabela 4.7 – Dados Geométricos do Prato e dos Tanques

Área do Prato (cm ²)	451
Comprimento do Vertedor (cm)	19,4
Altura do Vertedor (cm)	5
Volume do Condensador (cm ³)	$5,3 \cdot 10^4$
Volume do Misturador de Sal (cm ³)	$5,4 \cdot 10^4$
Volume do Refervedor (cm ³)	$2,8 \cdot 10^3$

Todas as simulações foram realizadas de forma similar à alimentação diluída. A coluna foi operada nas condições do estado estacionário inicial durante 20 minutos e após este período é aplicada uma perturbação, na forma *degrau*, em uma das seguintes variáveis: razão de refluxo, vazão de alimentação dos solventes, vazão de alimentação de sal e potência do refervedor. O tempo de operação da coluna foi monitorado durante 520 minutos e o tempo computacional observado esteve em torno de 26,5 minutos.

O perfil de temperatura de topo com o tempo mostrou-se invariável às perturbações aplicadas e portanto não será representado graficamente.

As composições de água no topo e no fundo da coluna são complementares às dos demais componentes e portanto não serão mostrados os gráficos com os seus respectivos comportamentos ao longo do tempo.

4.2.1.1 – Alteração na Razão de Refluxo

As Figuras 4.35 a 4.40 mostram os perfis de vazão, composição e temperatura no topo e no fundo da coluna para as seguintes perturbações: aumento de 5% e 6% na razão de refluxo e redução de 5% e 6% na mesma. Perturbações negativas maiores que 6% apresentam concentrações de sal no fundo bem maiores que o limite máximo imposto pelo modelo termodinâmico. Esta pequena variação que pode ser imposta na perturbação da razão de refluxo é obtida para outras variáveis perturbadas como veremos mais adiante. Isto é devido às pequenas vazões envolvidas na coluna assim como a vazão de alimentação de sal ser próxima do limite máximo permitido com intuito de obter etanol anidro.

Na Figura 4.35, observa-se que a redução na razão de refluxo proporciona o aumento na vazão de destilado e o seu aumento provoca uma diminuição na mesma. Consequentemente os perfis de vazão de produto de fundo com o tempo apresentam respostas contrárias às obtidas para vazão de destilado, conforme a Figura 4.36. No momento da aplicação da perturbação positiva, observa-se o aumento da vazão de produto de fundo que com o passar do tempo diminui até o novo estado estacionário, mas esta resposta dinâmica é menos acentuada que a observada na Figura 4.3. Para a perturbação negativa ocorre a diminuição da vazão sendo que ao passar do tempo a mesma aumenta até atingir o novo estado estacionário. Neste caso, foi necessário um tempo de operação maior para alcançá-lo. Os perfis de vazão de destilado com o tempo apresentam respostas bastante simétricas.

O aumento da composição de etanol no topo é pouco favorecido pelo aumento da razão de refluxo, conforme mostra a Figura 4.37, principalmente devido à pequena perturbação. Porém, mesmo pequena apresenta uma influência maior do que a mostrada na Figura 4.2.

Pode-se observar através da Figura 4.38 que o aumento da razão de refluxo proporciona um aumento na composição de etanol no fundo da coluna e a sua redução exerce um efeito oposto. O aumento da razão de refluxo provoca um aumento na vazão de produto de fundo que favorecerá o aumento da concentração do etanol na corrente de fundo. Apesar da composição de etanol no fundo ser elevada, a sua perda é pequena devido à baixa vazão de produto de fundo.

A Figura 4.39 mostra os perfis de composição de sal no fundo com o tempo para as perturbações na razão de refluxo. Observa-se que o aumento na razão de refluxo proporciona uma diminuição na composição e que a sua redução causa aumento na mesma, ou seja,

apresenta comportamento contrário ao da composição de etanol no fundo. O comportamento obtido é bem diferente do observado na coluna com alimentação diluída (Figura 4.6).

A Figura 4.40 apresenta os perfis de temperatura de fundo para as alterações na razão de refluxo. Verifica-se que a redução na razão de refluxo provoca um aumento na temperatura de fundo e que uma perturbação positiva causa diminuição na mesma. Observa-se que as respostas para uma redução na razão de refluxo são mais significativas que as obtidas para um aumento na mesma. A composição de sal no fundo aumenta com a redução na razão de refluxo, favorecendo o aumento da temperatura no fundo. Este comportamento é bem distinto do obtido na coluna com alimentação diluída (Figura 4.7).

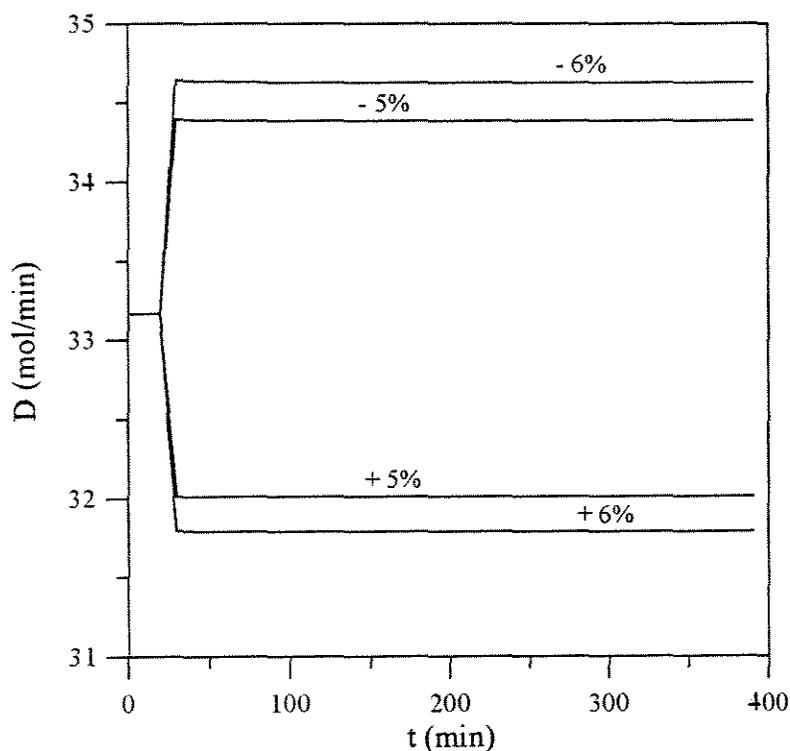


Figura 4.35 – Vazão de Destilado para Alteração na Razão de Refluxo

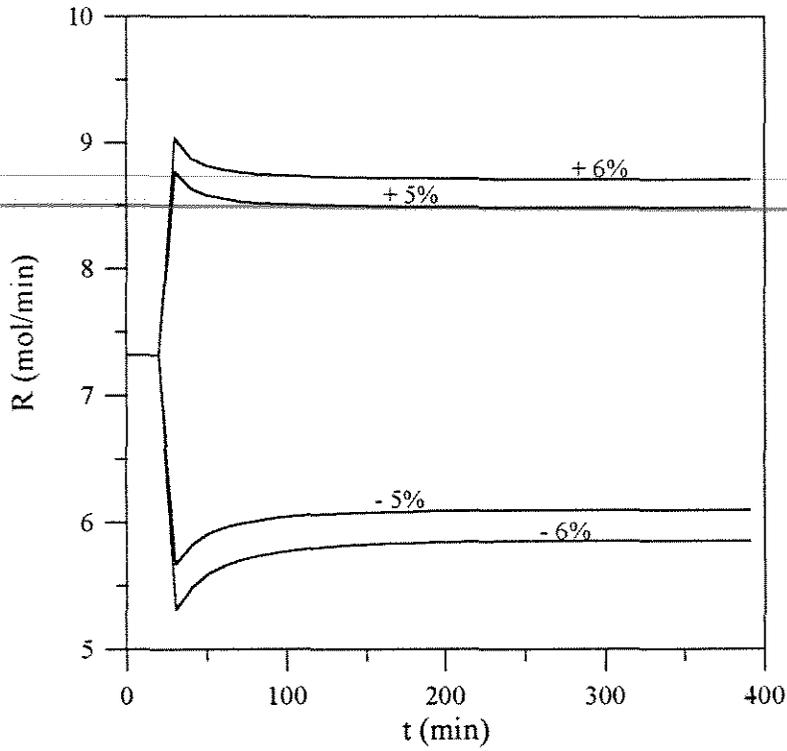


Figura 4.36 – Vazão de Produto de Fundo para Alteração na Razão de Refluxo

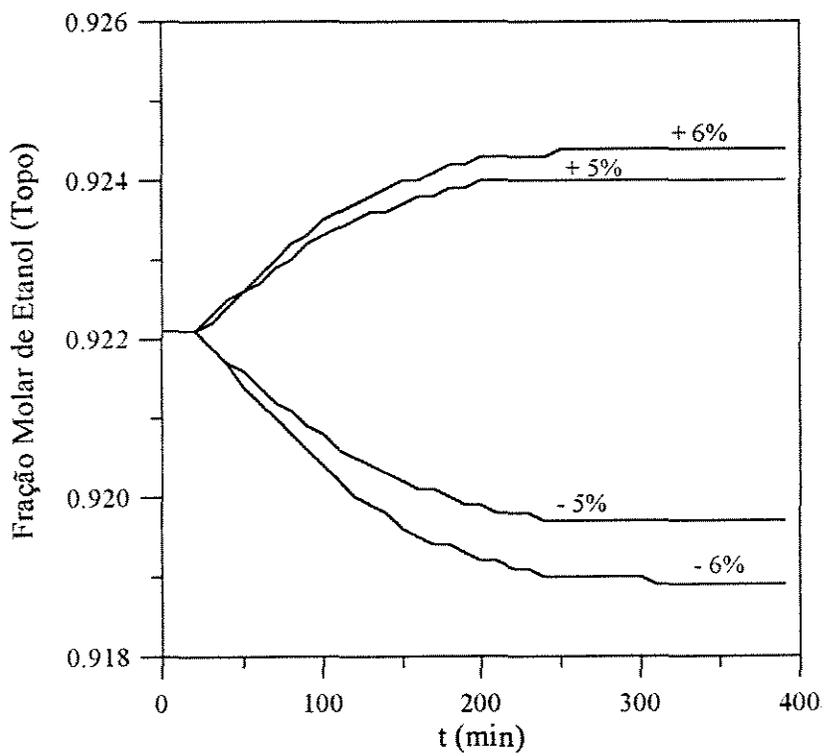


Figura 4.37 – Fração Molar de Etanol (Topo) para Alteração na Razão de Refluxo

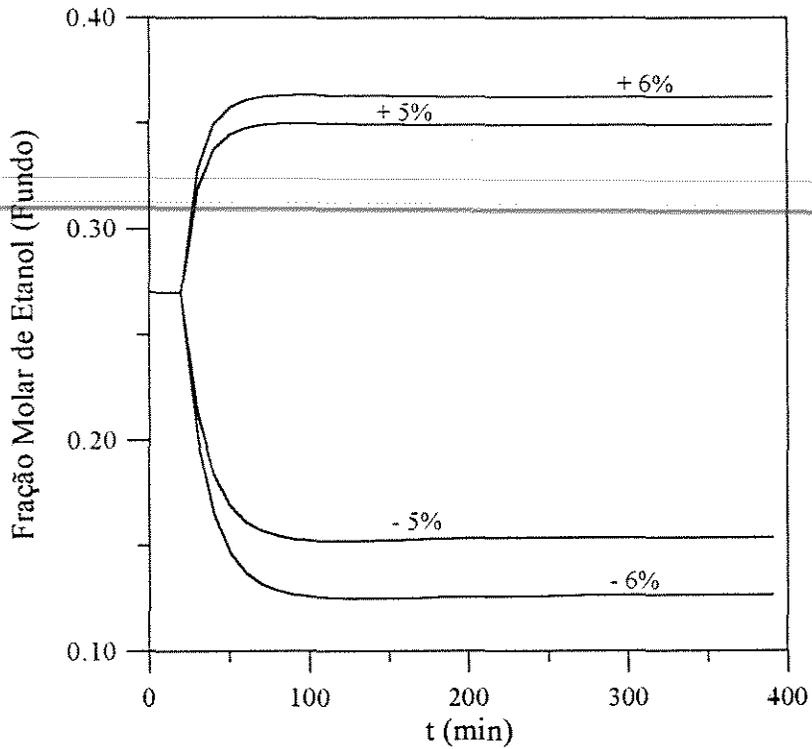


Figura 4.38 – Fração Molar de Etanol (Fundo) para Alteração na Razão de Refluxo

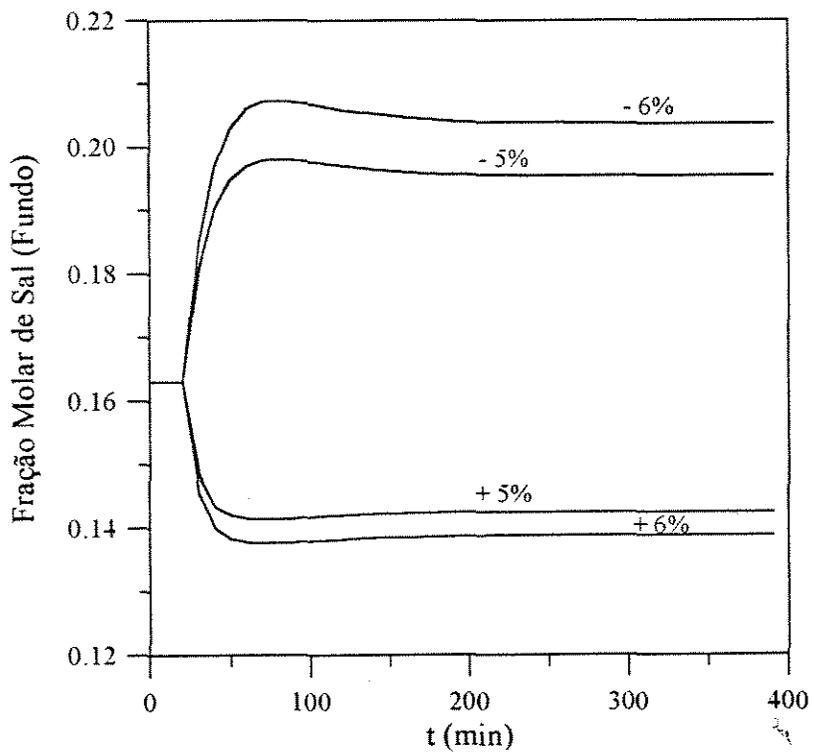


Figura 4.39 – Fração Molar de Sal (Fundo) para Alteração na Razão de Refluxo

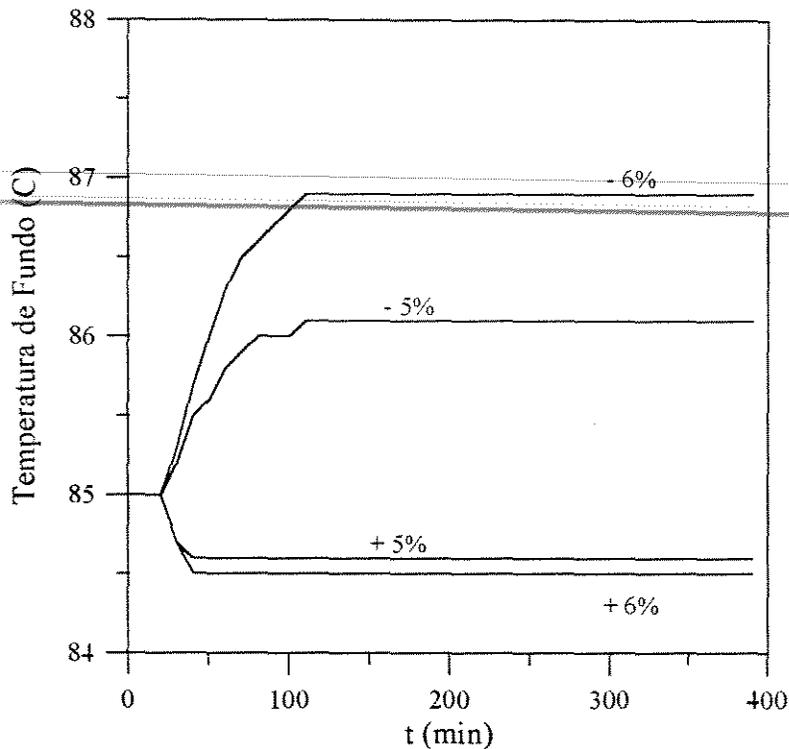


Figura 4.40 – Temperatura de Fundo para Alteração na Razão de Refluxo

4.2.1.2 – Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

As Figuras 4.41 a 4.46 apresentam o comportamento das vazões, composições e temperaturas no topo e no fundo da coluna para as seguintes perturbações: aumento de 5% e 6% na vazão de alimentação de solventes e redução de 5% e 6% na mesma. Perturbações negativas maiores que 6% apresentam concentrações de sal no fundo bem maiores que o limite máximo imposto pelo modelo termodinâmico.

Pode-se observar na Figura 4.41 que a vazão de destilado não sofre modificação para o aumento na vazão de alimentação de solventes, entretanto a perturbação negativa exerce um efeito mais acentuado com redução da vazão de destilado, mas com pouca variação entre os valores absolutos. A perturbação perde também o caráter simétrico obtido na coluna com alimentação diluída (Figura 4.18).

Na Figura 4.42, observa-se que a vazão de produto de fundo apresenta comportamento semelhante ao da Figura 4.36. O aumento na vazão de alimentação de solventes provoca também o aumento na vazão de produto de fundo e a sua diminuição faz com que a mesma seja reduzida. O caráter simétrico observado na Figura 4.18 é perdido neste caso.

Observa-se através da Figura 4.43 que não há variação para os perfis de composição de etanol no topo para as perturbações positivas na vazão de alimentação de solventes e que a redução da mesma leva a uma diminuição da concentração de etanol no topo.

Em termos da composição de etanol no fundo em relação às perturbações na vazão de alimentação de solventes, observa-se, através da Figura 4.44, um comportamento semelhante ao que ocorre com perturbações na razão de refluxo, ou seja, o aumento na vazão de alimentação de solventes faz com que a composição de etanol no fundo aumente e o contrário também acontece.

A Figura 4.45 mostra os perfis de composição de sal no fundo com o tempo para as perturbações na vazão de alimentação de solventes. Observa-se que o aumento na vazão de alimentação de solventes proporciona uma diminuição na composição e que a sua redução causa aumento na mesma, ou seja, apresenta comportamento contrário ao da composição de etanol no fundo. Os perfis lembram os obtidos na perturbação na razão de refluxo.

A Figura 4.46 apresenta os perfis de temperatura de fundo para as alterações na razão de refluxo. Verifica-se que a redução na vazão de alimentação de solventes provoca um aumento na temperatura de fundo e que uma perturbação positiva causa diminuição na mesma. Observa-se que as respostas para uma redução na vazão de alimentação de solventes são mais significativas, pois ocorre aumento na concentração de sal no fundo.

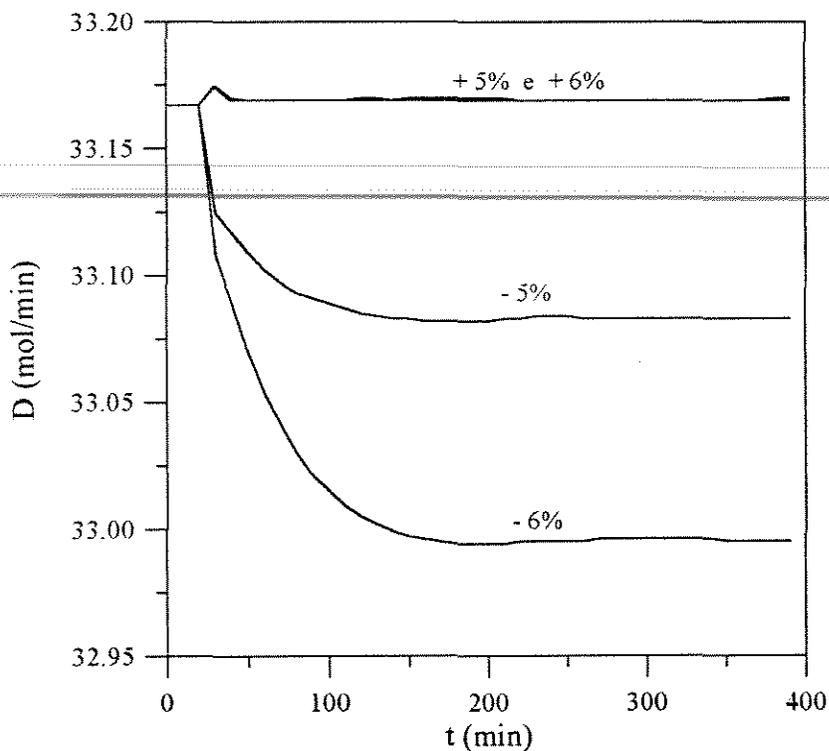


Figura 4.41 – Vazão de Destilado para Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

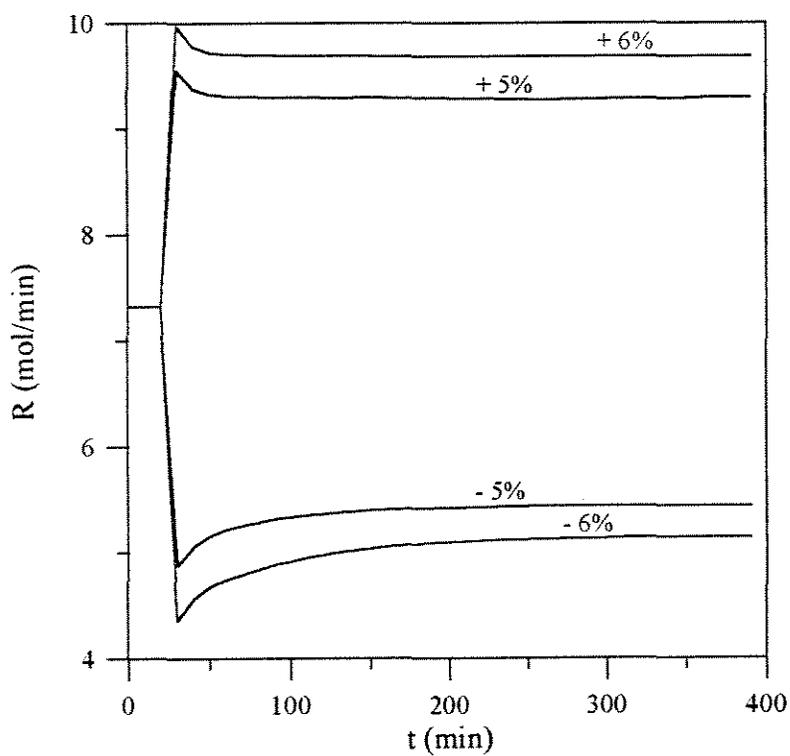


Figura 4.42 – Vazão de Produto de Fundo para Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

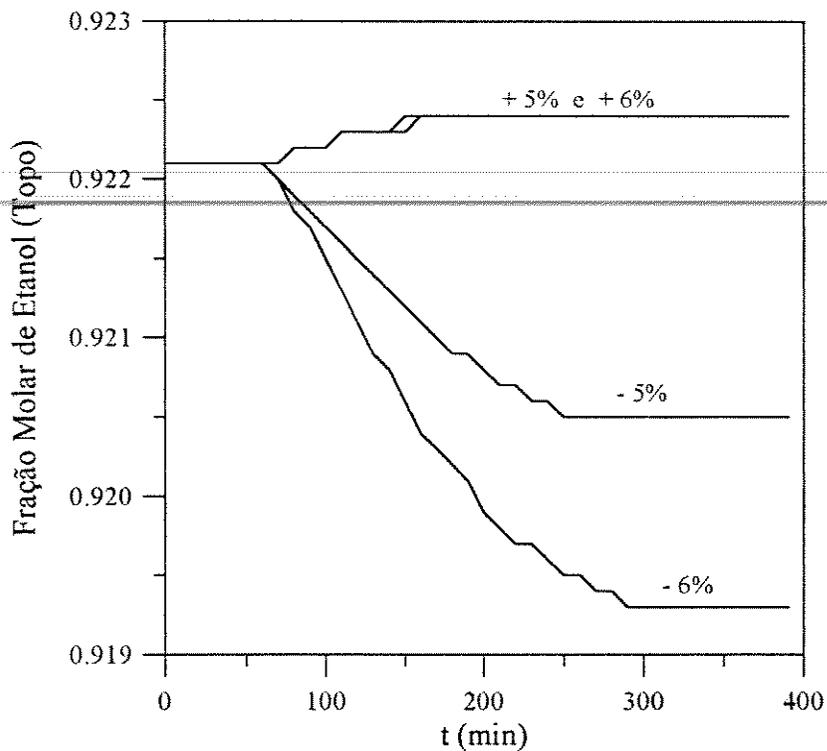


Figura 4.43 – Fração Molar de Etanol (Topo) para Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

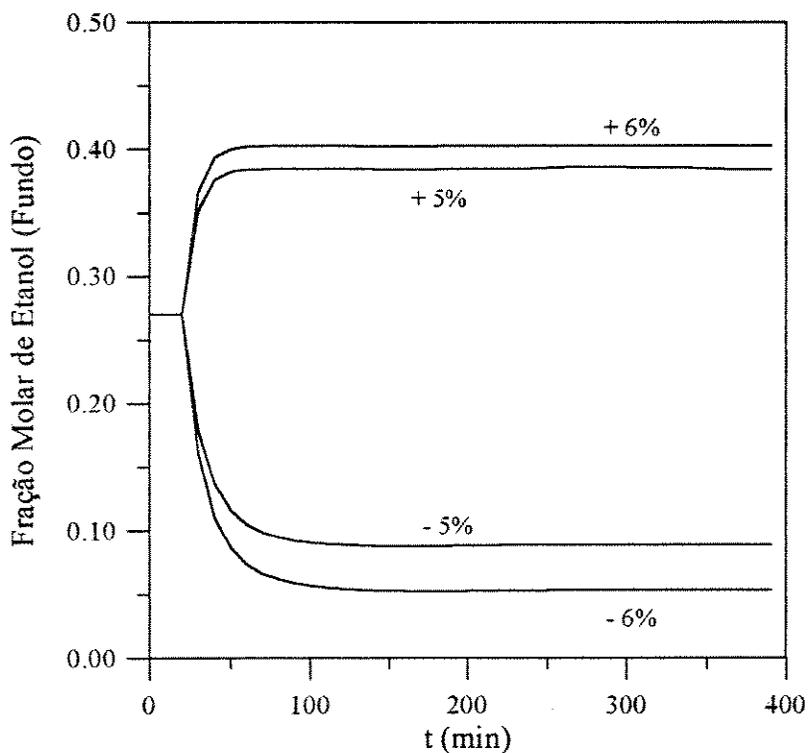


Figura 4.44 – Fração Molar de Etanol (Fundo) para Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

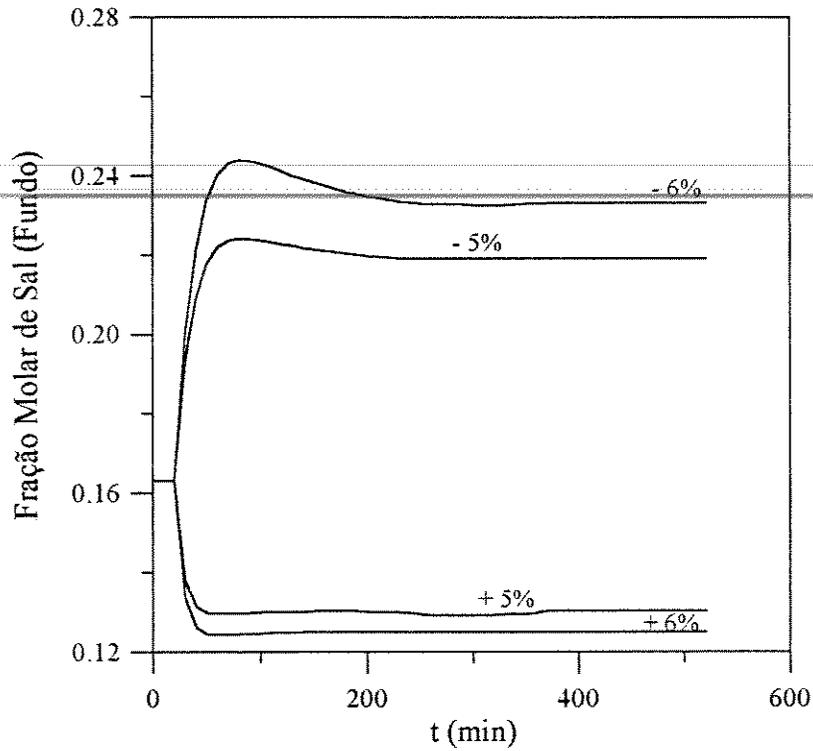


Figura 4.45 – Fração Molar de Sal (Fundo) para Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

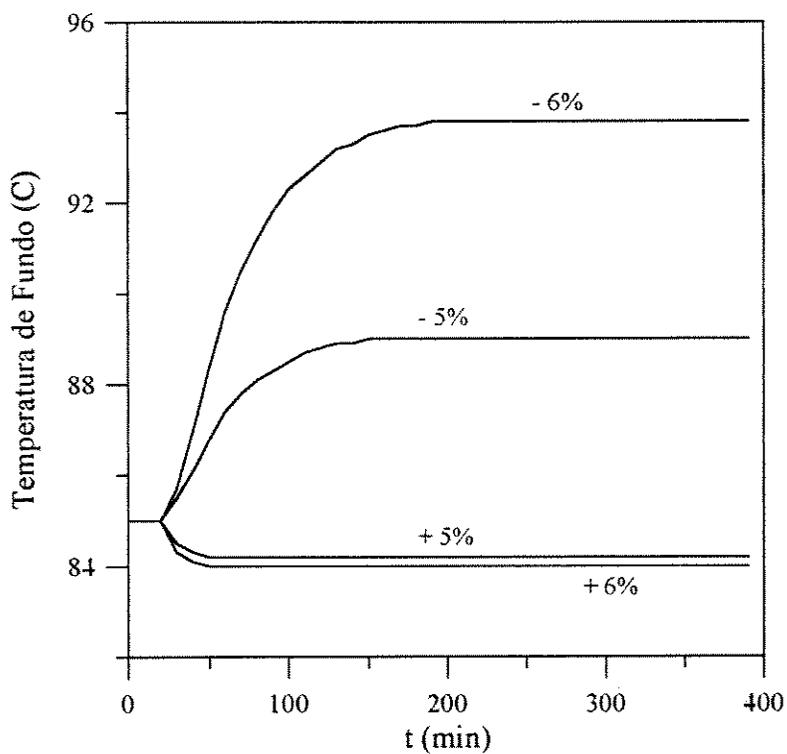


Figura 4.46 – Temperatura de Fundo para Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

4.2.1.3 – Alteração na Vazão de Alimentação de Sal

As Figuras 4.47 a 4.50 apresentam o comportamento das vazões, composições e temperaturas no topo e no fundo da coluna para as seguintes perturbações: aumento de 5% e 10% na vazão de alimentação de sal e redução de 5% e 10% na mesma. Perturbações positivas maiores que 10% apresentam concentrações de sal no fundo bem maiores que o limite máximo imposto pelo modelo termodinâmico.

O perfil de vazão de destilado com o tempo não apresenta alteração para as perturbações na vazão de alimentação de sal, portanto não será representado graficamente.

Na Figura 4.47, observa-se que a vazão de produto de fundo aumenta para um aumento na vazão de alimentação de sal e diminui para uma redução na mesma, entretanto a variação em termos de valores absolutos é pouca.

Observa-se através da Figura 4.48 que o aumento na vazão de alimentação de sal apresenta também aumento na composição de etanol no topo e a sua diminuição provoca redução na mesma, como era esperado.

A composição de etanol no fundo em relação às perturbações na vazão de alimentação de sal, segundo a Figura 4.49, apresenta aumento quando ocorre diminuição na vazão de alimentação de sal e redução quando a vazão aumenta. Assim que é aplicada a perturbação positiva, ocorre um leve aumento na composição de etanol no fundo que com o passar do tempo diminui até alcançar o novo estado estacionário com composição inferior ao inicial. No caso da perturbação negativa, ocorre uma diminuição na composição imediatamente após a perturbação, mas com o passar do tempo há um aumento até o novo estado estacionário que possui valor superior ao inicial.

A Figura 4.50 apresenta os perfis de composição de sal no fundo com o tempo para as perturbações na vazão de alimentação de sal. Observa-se que o aumento na vazão de alimentação de sal proporciona um aumento na composição e que a sua redução também causa diminuição na mesma, ou seja, apresenta comportamento contrário ao da composição de etanol no fundo. No momento da aplicação da perturbação negativa, ocorre um aumento na composição de sal no fundo da coluna seguida de uma redução até um valor menor que o inicial. Para a perturbação positiva, ocorre primeiramente uma redução na composição seguida de um aumento até um valor maior que o inicial.

O perfil de temperatura de fundo com o tempo não apresenta alteração para as perturbações na vazão de alimentação de sal, portanto não será representado graficamente.

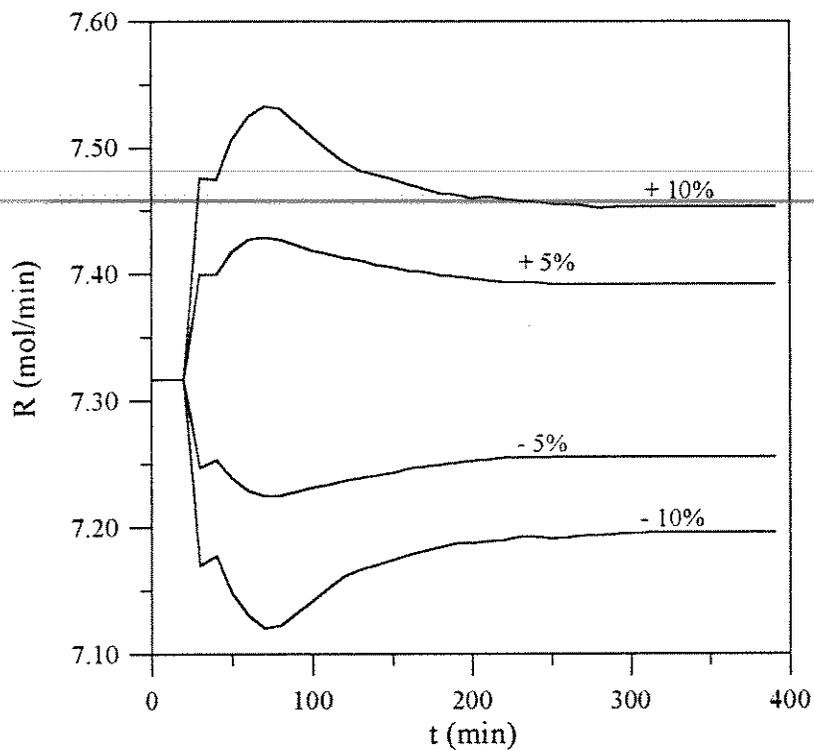


Figura 4.47 – Vazão de Produto de Fundo para Alteração na Vazão de Alimentação de Sal

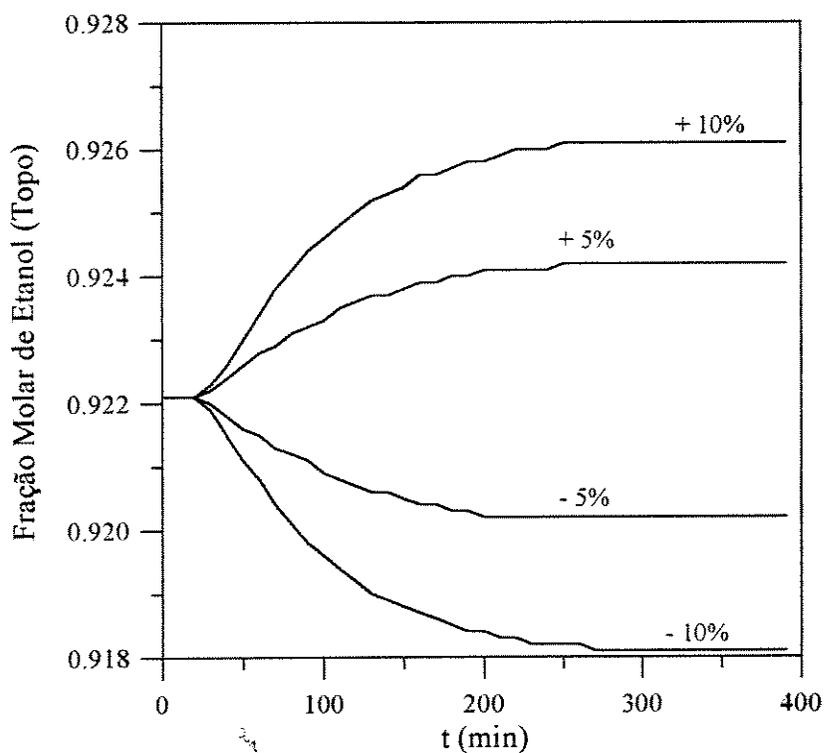


Figura 4.48 – Fração Molar de Etanol (Topo) para Alteração na Vazão de Alimentação de Sal

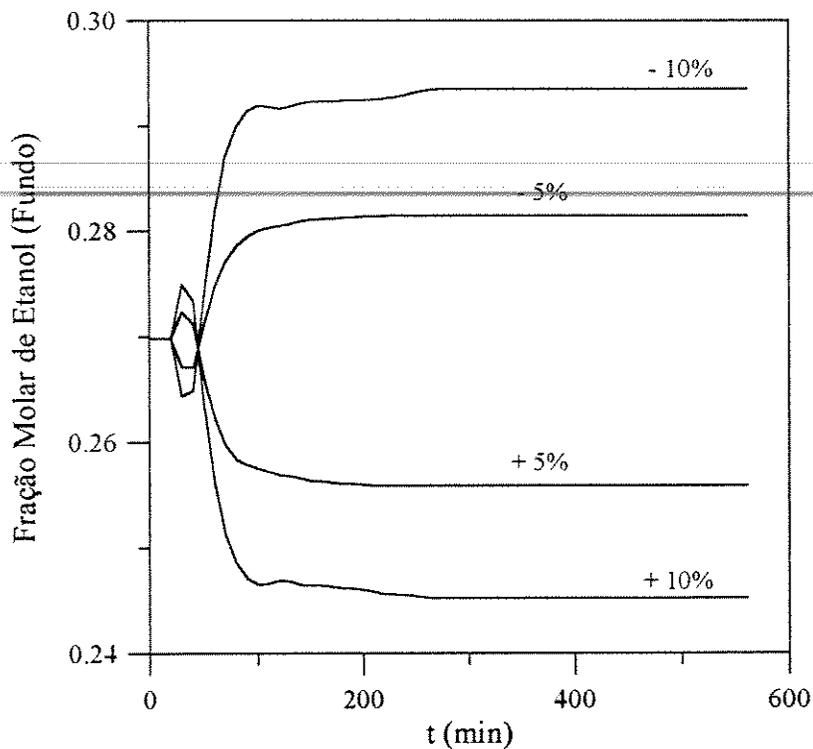


Figura 4.49 – Fração Molar de Etanol (Fundo) para Alteração na Vazão de Alimentação de Sal

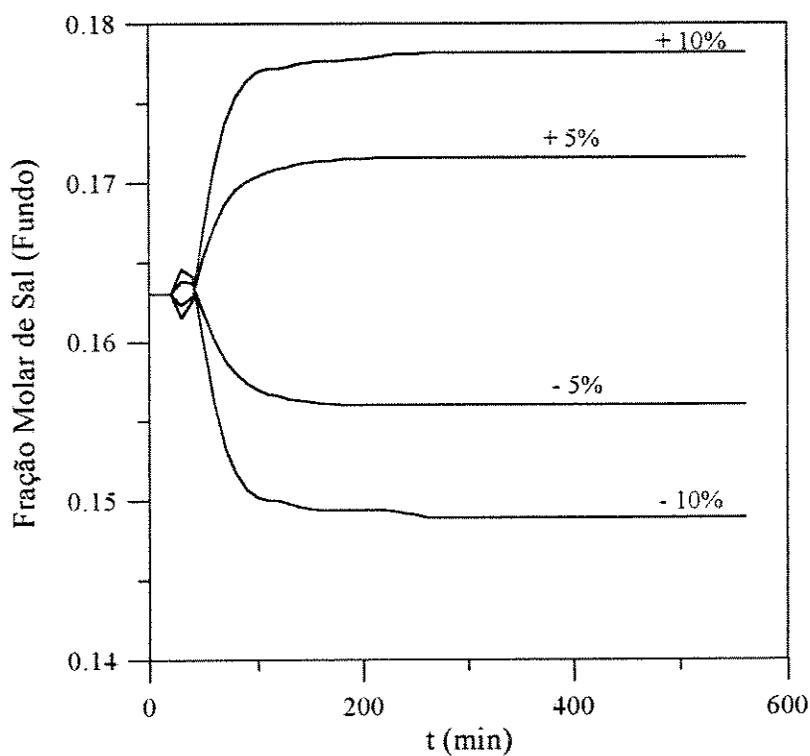


Figura 4.50 – Fração Molar de Sal (Fundo) para Alteração na Vazão de Alimentação de Sal

4.2.1.4 – Alteração na Potência do Refervedor

As Figuras 4.51 a 4.56 apresentam o comportamento das vazões, composições e temperaturas no topo e no fundo da coluna para as seguintes perturbações: aumento de 5% e 6% na potência do refervedor e redução de 5% e 6% na mesma. Perturbações positivas maiores que 6% apresentam concentrações de sal no fundo bem maiores que o limite máximo imposto pelo modelo termodinâmico.

A vazão de destilado sofre um aumento quando a potência do refervedor aumenta, pois ocorre aumento da vazão de vapor na coluna. Uma redução na carga térmica do refervedor exerce um efeito oposto, conforme observado na Figura 4.51. Consequentemente, o aumento na potência do refervedor proporciona uma diminuição na vazão de produto de fundo e a sua redução provoca aumento na mesma, conforme a Figura 4.52. No momento da aplicação da perturbação positiva ocorre a diminuição da vazão sendo que ao passar do tempo a mesma aumenta até atingir o novo estado estacionário que possui um valor menor que o estado estacionário inicial.

Observa-se através da Figura 4.53 que a composição de etanol no topo para as perturbações positivas na potência do refervedor, diminui com o tempo. As perturbações negativas levam a um aumento da concentração de etanol no topo, pois ocorre aumento da concentração de sal na seção de retificação da coluna, favorecendo a separação.

O aumento na potência do refervedor proporciona diminuição na composição de etanol no fundo e aumento na composição de sal no fundo, conforme apresentado nas Figuras 4.54 e 4.55. Em caso de redução na potência do refervedor, observa-se o efeito contrário.

A Figura 4.56 apresenta os perfis de temperatura de fundo para as alterações na potência do refervedor. Verifica-se que a redução na potência do refervedor provoca uma redução na temperatura de fundo e que uma perturbação positiva causa aumento na mesma. Observa-se que as respostas para um aumento na potência do refervedor são mais significativas que as obtidas para uma redução na mesma, pois ocorre aumento na concentração de sal no fundo.

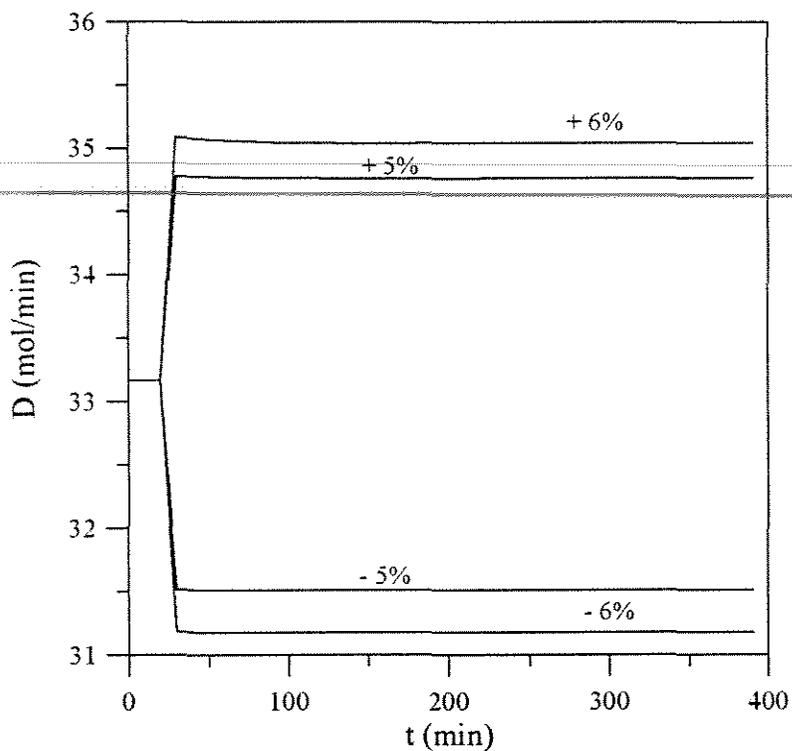


Figura 4.51 – Vazão de Destilado para Alteração na Potência do Refervedor

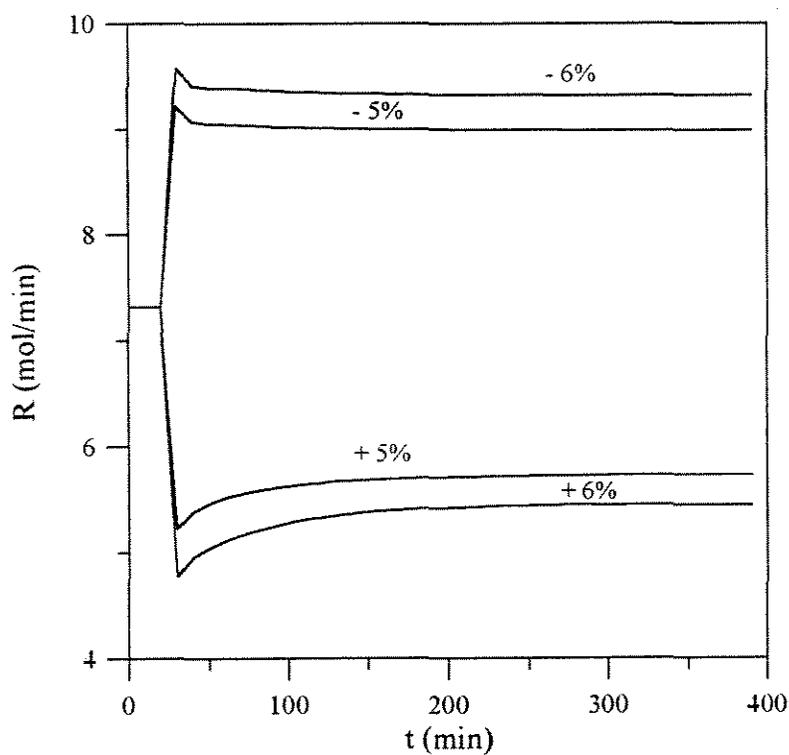


Figura 4.52 – Vazão de Produto de Fundo para Alteração na Potência do Refervedor

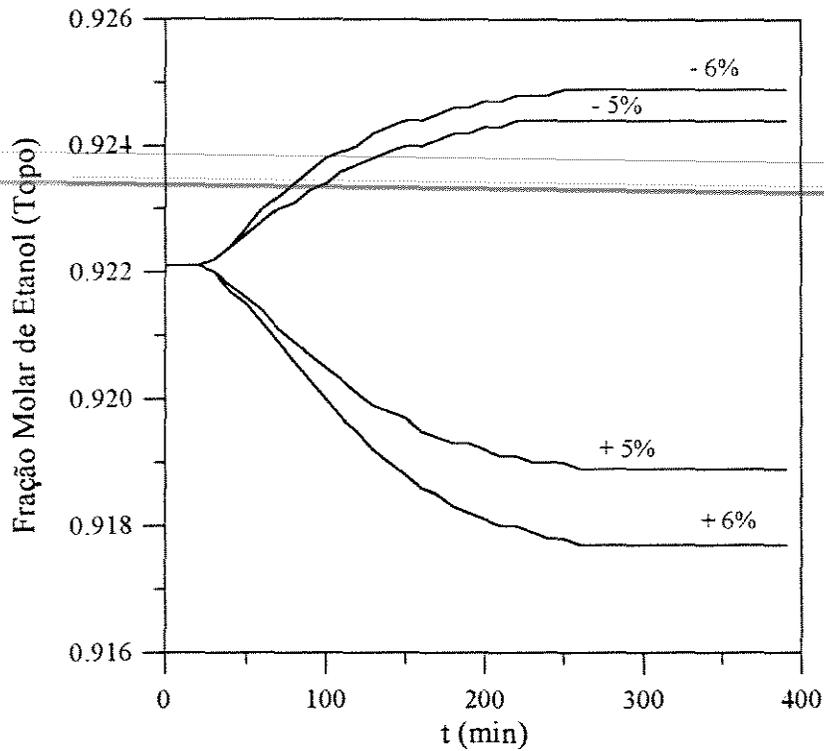


Figura 4.53 – Fração Molar de Etanol (Topo) para Alteração na Potência do Refervedor

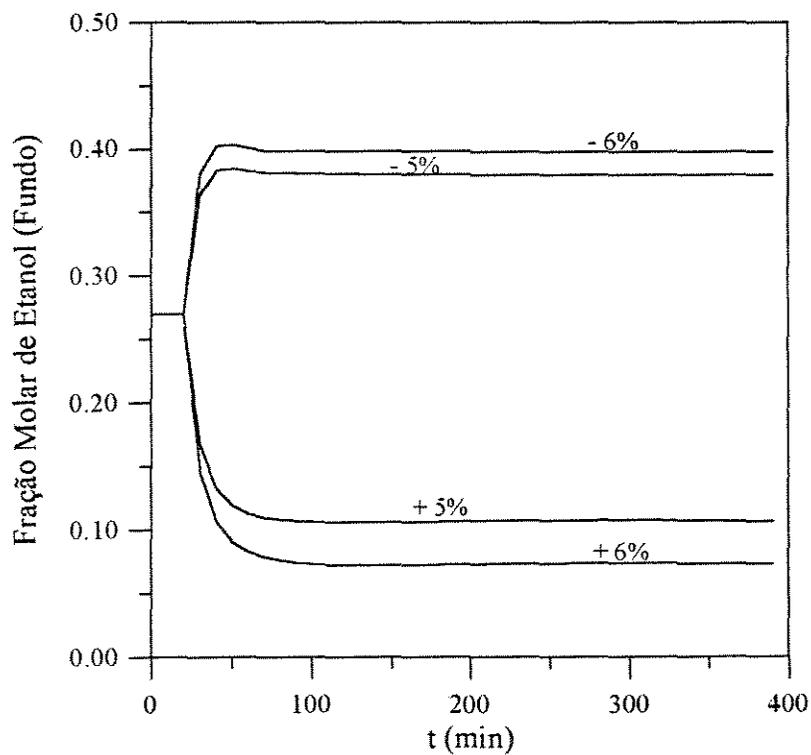


Figura 4.54 – Fração Molar de Etanol (Fundo) para Alteração na Potência do Refervedor

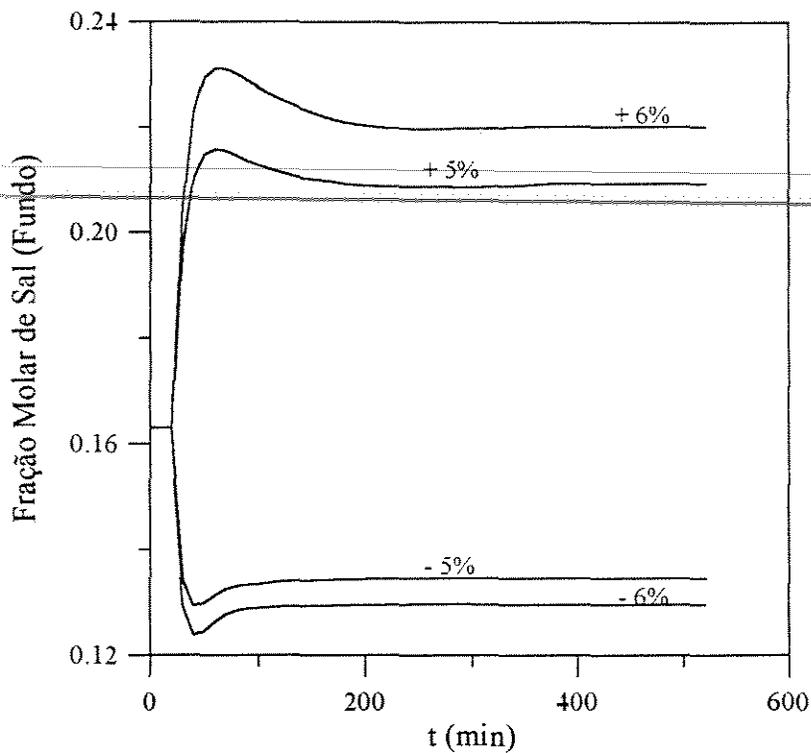


Figura 4.55 – Fração Molar de Sal (Fundo) para Alteração na Potência do Refevedor

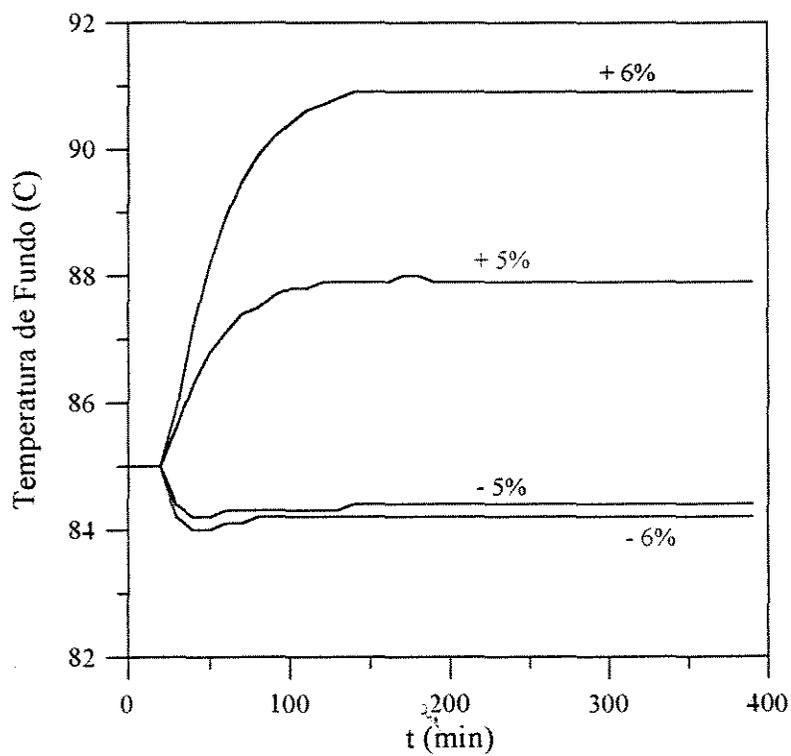


Figura 4.56 – Temperatura de Fundo para Alteração na Potência do Refevedor

4.2.2 – Alimentação 50% Molar em Etanol

Com o objetivo de conseguir obter uma alimentação concentrada que permitisse a obtenção de etanol anidro com a utilização de uma maior quantidade de sal na coluna, mas sem ultrapassar os valores de solubilidade e limites do modelo termodinâmico, foram testadas algumas colunas com alimentações com concentrações de etanol mais afastadas da azeotrópica. A coluna operando com alimentação 50% molar em etanol apresentou resultados satisfatórios em estado estacionário e portanto será utilizada na análise do regime transiente.

A vazão de alimentação de sal foi ajustada de tal forma que a fração molar de sal na corrente de fundo estivesse bem abaixo do ponto de saturação em água e dentro do limite imposto pelo modelo termodinâmico, conforme Tabela 4.1. O procedimento adotado para escolher a vazão de alimentação de sal foi o mesmo da alimentação 82,85% molar em etanol.

Os dados de entrada referentes às condições operacionais da coluna estão apresentados na Tabela 4.8. Os valores do estado estacionário utilizado no dimensionamento do prato e dos tanques e como condição inicial para todas as simulações estão apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.8 – Dados de Entrada para Alimentação Concentrada

Vazão de Alimentação de Solventes	1859,750 mol/min
Composição de Etanol na Alimentação	0,50
Composição de água na Alimentação	0,50
Temperatura da Alimentação de Solventes	80,0 °C
Vazão de Alimentação de Sal	120,0 mol/min
Potência do Refervedor	$2,692 \cdot 10^7$ cal/min
Razão de Refluxo	2,0
Número de Estágios	45
Número do Prato de Alimentação	39
Pressão de Operação	1 atm
Eficiência do Prato	70%

Tabela 4.9 – Estado Estacionário Inicial para Alimentação 50% Molar em Etanol

D(mol/min)		=		912,41		
R(mol/min)		=		1068,6		
Estágio	T ($^{\circ}$ C)	L (mol/min)	V (mol/min)	X _{Etanol}	X _{Água}	X _{sal}
1	78,3	1824,8	-	0,9901	0,0099	0,0000
2	78,3	1944,8	2737,1	0,9290	0,0093	0,0617
3	81,0	1961,0	2753,6	0,9265	0,0123	0,0612
4	81,0	1960,7	2753,3	0,9234	0,0153	0,0613
5	81,0	1960,4	2752,9	0,9204	0,0184	0,0612
6	81,0	1960,0	2752,6	0,9173	0,0214	0,0613
7	81,0	1959,7	2752,3	0,9142	0,0245	0,0613
8	81,0	1959,4	2752,0	0,9111	0,0276	0,0613
9	81,0	1959,1	2751,7	0,9080	0,0307	0,0613
10	81,0	1958,8	2751,4	0,9048	0,0339	0,0613
11	81,0	1958,5	2751,1	0,9015	0,0372	0,0613
12	80,9	1958,2	2750,8	0,8982	0,0405	0,0613
13	80,9	1957,8	2750,4	0,8948	0,0439	0,0613
14	80,9	1957,5	2750,1	0,8912	0,0475	0,0613
15	80,9	1957,1	2749,7	0,8875	0,0511	0,0614
16	80,9	1956,8	2749,4	0,8837	0,0549	0,0614
17	80,9	1956,4	2749,0	0,8798	0,0589	0,0613
18	80,9	1956,0	2748,6	0,8756	0,0630	0,0614
19	80,9	1955,6	2748,2	0,8712	0,0674	0,0614
20	80,9	1955,2	2747,8	0,8666	0,0720	0,0614
21	80,9	1954,8	2747,4	0,8616	0,0769	0,0615
22	80,9	1954,3	2746,9	0,8564	0,0822	0,0614
23	80,9	1953,8	2746,4	0,8507	0,0878	0,0615
24	80,9	1953,3	2745,9	0,8446	0,0939	0,0615
25	80,9	1952,7	2745,2	0,8380	0,1006	0,0614
26	80,9	1952,1	2744,6	0,8307	0,1078	0,0615
27	80,9	1951,4	2744,0	0,8226	0,1158	0,0616
28	80,9	1950,7	2743,2	0,8136	0,1248	0,0616
29	80,9	1949,9	2742,4	0,8036	0,1348	0,0616
30	80,9	1949,0	2741,5	0,7921	0,1463	0,0616
31	80,9	1948,0	2740,6	0,7789	0,1594	0,0617
32	80,9	1946,9	2739,4	0,7636	0,1748	0,0616
33	80,9	1945,6	2738,2	0,7453	0,1929	0,0618
34	80,9	1944,1	2736,7	0,7233	0,2149	0,0618
35	80,9	1942,4	2735,0	0,6961	0,2420	0,0619
36	81,0	1940,5	2733,1	0,6616	0,2765	0,0619
37	81,0	1938,4	2730,9	0,6162	0,3219	0,0619
38	81,1	1939,4	2731,9	0,5542	0,3839	0,0619
39	80,3	3791,6	2724,4	0,5223	0,4460	0,0317
40	80,3	3790,9	2723,7	0,5126	0,4557	0,0317
41	80,4	3789,8	2722,6	0,4936	0,4747	0,0317
42	80,6	3788,2	2721,0	0,4556	0,5127	0,0317
43	81,0	3787,5	2720,3	0,3790	0,5893	0,0317
44	82,4	3775,3	2708,1	0,2299	0,7383	0,0318
45	101,0	-	-	0,0248	0,8627	0,1125

Os valores obtidos no dimensionamento do prato e dos tanques estão apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Dados Geométricos do Prato e dos Tanques

Área do Prato (cm ²)	10157
Comprimento do Vertedor (cm)	92
Altura do Vertedor (cm)	5
Volume do Condensador (cm ³)	11,3 . 10 ⁵
Volume do Misturador de Sal (cm ³)	12,1 . 10 ⁵
Volume do Refervedor (cm ³)	2,6 . 10 ⁵

Como nos casos anteriores, foi considerado que entre 0 e 20 minutos, a coluna opera nas condições do estado estacionário inicial e que após este período é aplicada uma perturbação, na forma *degrau*, em uma das seguintes variáveis: razão de refluxo, vazão de alimentação dos solventes, vazão de alimentação de sal e potência do refervedor. O tempo de operação da coluna foi monitorado durante 520 minutos e o tempo computacional observado esteve em torno de 37 minutos.

A temperatura de topo não apresentou variação para os casos estudados e portanto não será representada por gráfico.

O comportamento das composições de água no topo e no fundo da coluna ao longo do tempo não será mostrado graficamente, pois as mesmas são complementares às composições dos demais componentes.

4.2.2.1 – Alteração na razão de Refluxo

As Figuras 4.57 a 4.61 mostram os perfis de vazão, composição e temperatura no topo e no fundo da coluna para as seguintes perturbações: aumento de 5% e 10% na razão de refluxo e redução de 5% e 10% na mesma. Perturbações negativas maiores que 10%

apresentam concentrações de sal no fundo maiores que o limite máximo imposto pelo modelo termodinâmico.

Os perfis de vazão de destilado com o tempo para as perturbações na razão de refluxo estão apresentados na Figura 4.57 assim como estão ilustradas as composições de etanol no topo obtidas nas respectivas perturbações. A diminuição da razão de refluxo causa aumento da concentração de sal favorecendo a separação, enquanto que o seu aumento possui efeito contrário. Desta forma, observa-se que as composições de etanol no topo praticamente não se alteram.

A vazão de destilado aumenta quando ocorre diminuição da razão de refluxo e é reduzida quando a mesma aumenta, conforme era esperado. A vazão de produto de fundo, conseqüentemente, diminui para uma redução na razão de refluxo e aumenta para uma variação positiva na mesma, como pode ser verificado na Figura 4.58.

Observa-se que os perfis de vazão de produto de fundo com o tempo para as variações na razão de refluxo apresentam comportamento semelhante aos da Figura 4.3. Para a perturbação positiva, ocorre um aumento na vazão de produto de fundo até um valor máximo logo após a aplicação da perturbação. Com o passar do tempo este valor diminui até o novo estado estacionário que é maior que o inicial. No caso da perturbação negativa, ocorre uma diminuição na vazão de produto de fundo até um valor mínimo assim que a perturbação é aplicada. Este valor aumenta com o passar do tempo até o novo estado estacionário que é menor que o inicial.

A composição de etanol no fundo aumenta no caso de perturbação positiva na razão de refluxo, segundo a Figura 4.59, enquanto que a composição de sal no fundo diminui, conforme a Figura 4.60. Como a concentração de sal aumenta com a diminuição na razão de refluxo, então a temperatura de fundo também aumenta para este caso conforme pode ser observado na Figura 4.61.

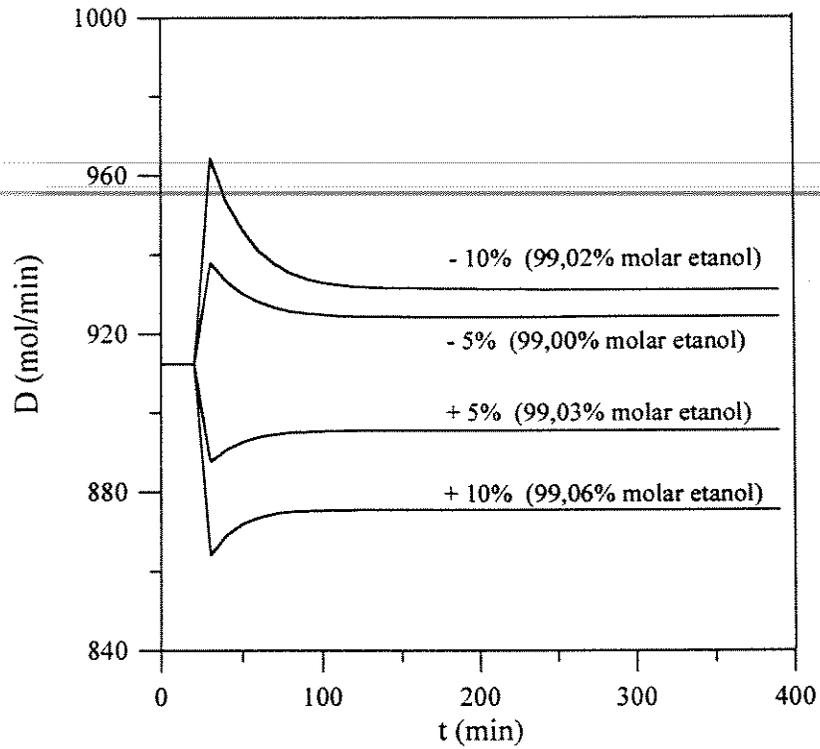


Figura 4.57 – Vazão de Destilado para Alteração na Razão de Refluxo

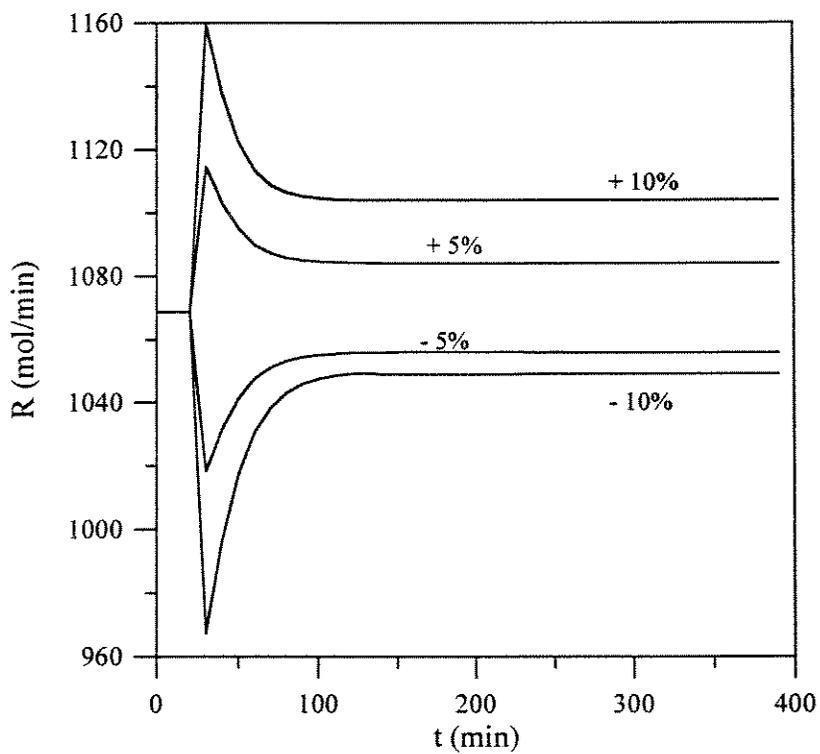


Figura 4.58 – Vazão de Produto de Fundo para Alteração na Razão de Refluxo

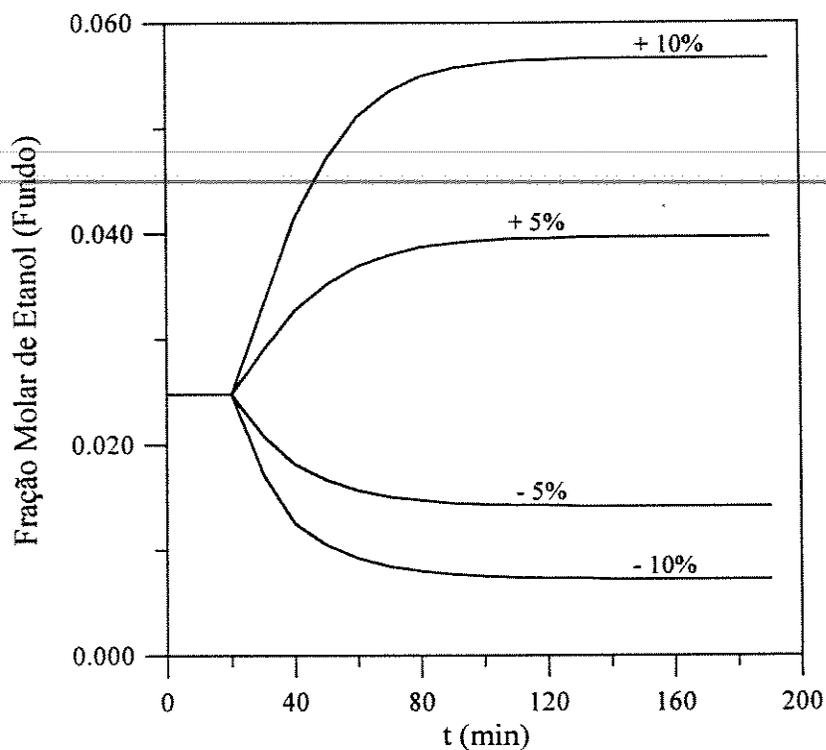


Figura 4.59 – Fração Molar de Etanol (Fundo) para Alteração na Razão de Refluxo

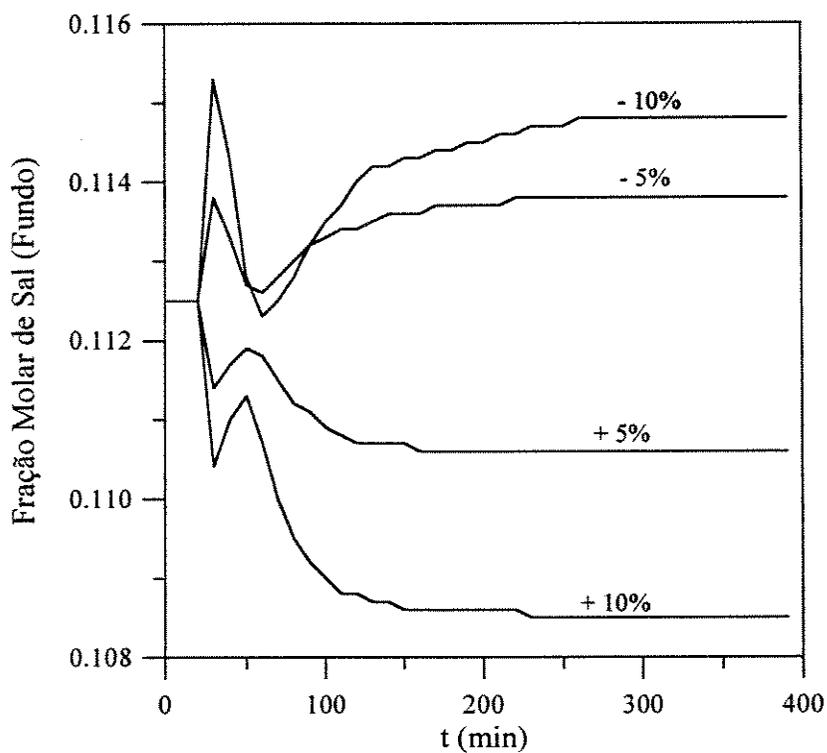


Figura 4.60 – Fração Molar de Sal (Fundo) para Alteração na Razão de Refluxo

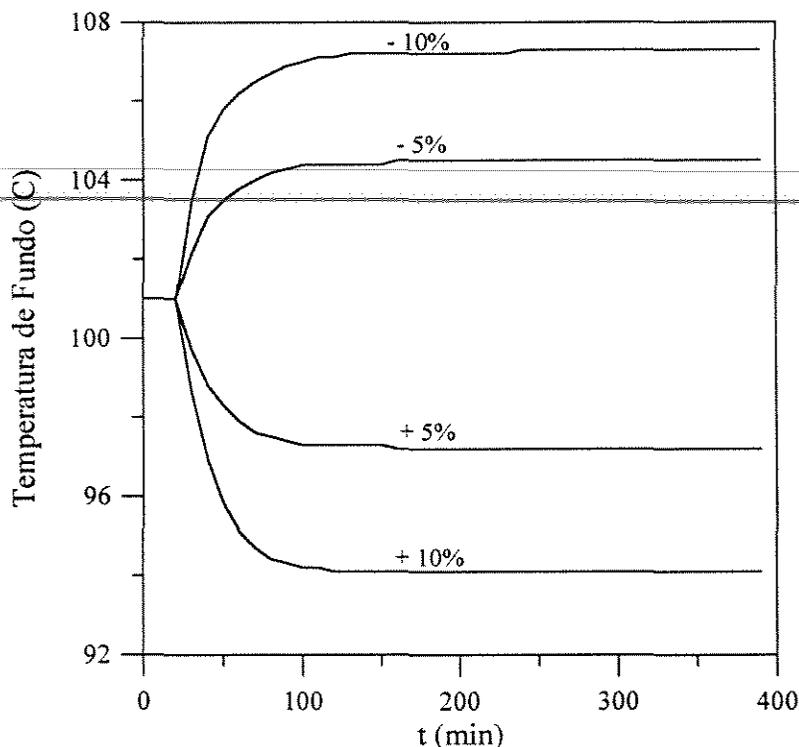


Figura 4.61 – Temperatura de Fundo para Alteração na Razão de Refluxo

4.2.2.2 – Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

Para analisar a influência da vazão de alimentação de solventes sobre as vazões, composições e temperaturas no topo e no fundo da coluna foram dadas as seguintes perturbações: aumento de 5% e 10% na vazão de alimentação de solventes e redução de 5% e 10% na mesma. Perturbações negativas maiores que 10% apresentam concentrações de sal no fundo maiores que o limite máximo imposto pelo modelo termodinâmico.

As Figuras 4.62 e 4.67 apresentam os perfis de vazões de destilado e produto de fundo com o tempo para as perturbações na vazão de alimentação de solventes, respectivamente. Em ambos os casos, pode-se observar que o aumento na vazão de alimentação de solventes proporciona o aumento das vazões de destilado e produto de fundo e que a sua redução leva a uma diminuição nas mesmas. Comparando os perfis obtidos na Figura 4.63, pode-se observar que as variações na vazão de alimentação de solventes fornecem respostas muito simétricas para os perfis de vazão de produto de fundo com o tempo. Os comportamentos observados nestas Figuras lembram os das Figuras 4.18 e 4.19.

A redução na vazão de alimentação de solventes proporciona um aumento na concentração de sal na coluna, favorecendo o aumento da concentração de etanol no topo, conforme a Figura 4.64. Esta Figura mostra o mesmo comportamento da Figura 4.20 que também possuem alimentação de solventes com um teor de etanol inferior à uma concentração azeotrópica e vazão de alimentação de sal relativamente alta, mas apresenta tendências opostas à da Figura 4.43 que possuem alimentação de solventes com elevado teor de etanol e vazão de alimentação de sal baixa.

A Figura 4.65 mostra que a composição de etanol no fundo aumenta quando a perturbação na vazão de alimentação de solventes é positiva. Para uma redução na variável perturbada, observa-se igualmente diminuição na composição de etanol no fundo.

A Figura 4.66 apresenta os perfis de composição de sal no fundo com o tempo para as perturbações na vazão de alimentação de solventes. Verifica-se que a redução na vazão de alimentação de solventes leva a um aumento na composição, enquanto que a perturbação positiva provoca a diminuição da mesma. A temperatura de fundo apresenta comportamento semelhante, pois o aumento da concentração de sal no fundo proporciona um aumento da temperatura de fundo da coluna, segundo a Figura 4.67.

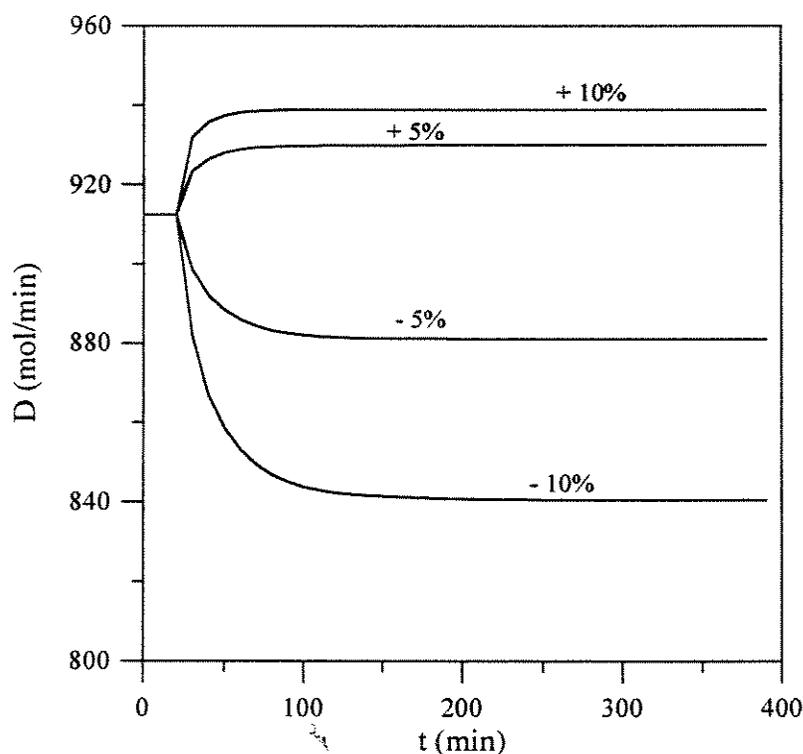


Figura 4.62 – Vazão de Destilado para Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

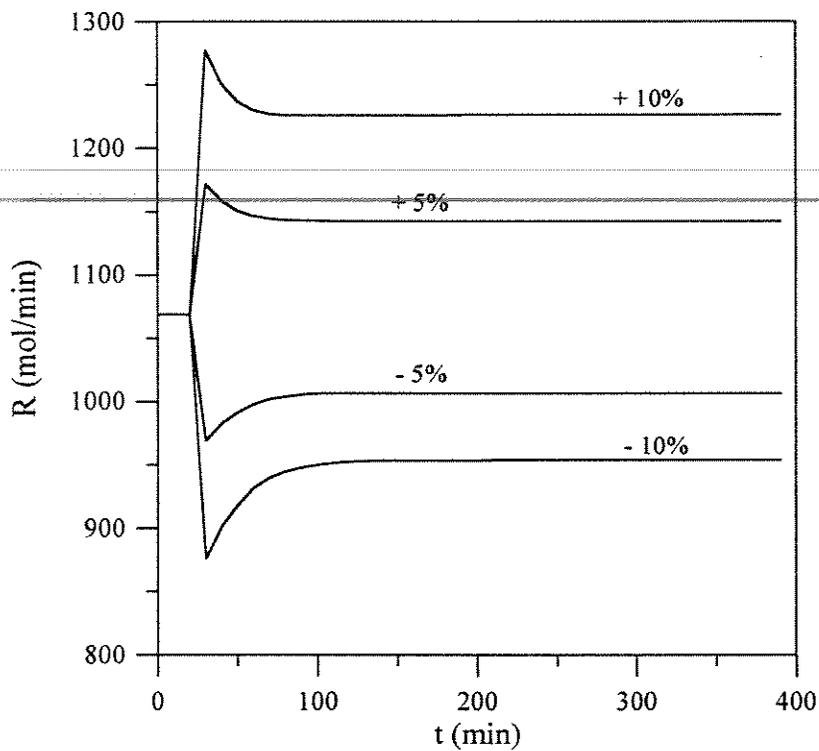


Figura 4.63 – Vazão de Produto de Fundo para Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

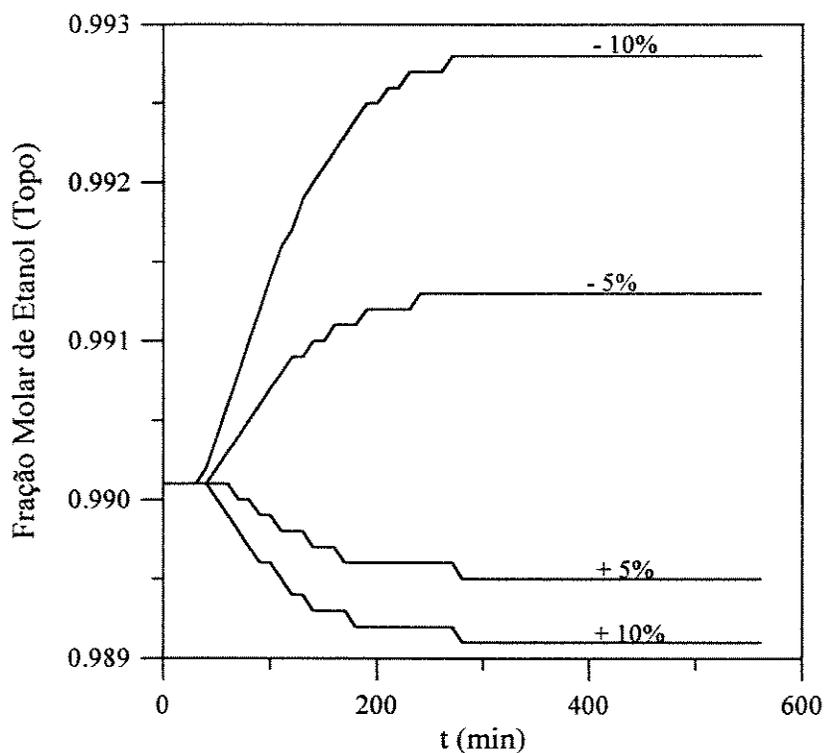


Figura 4.64 – Fração Molar de Etanol (Topo) para Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

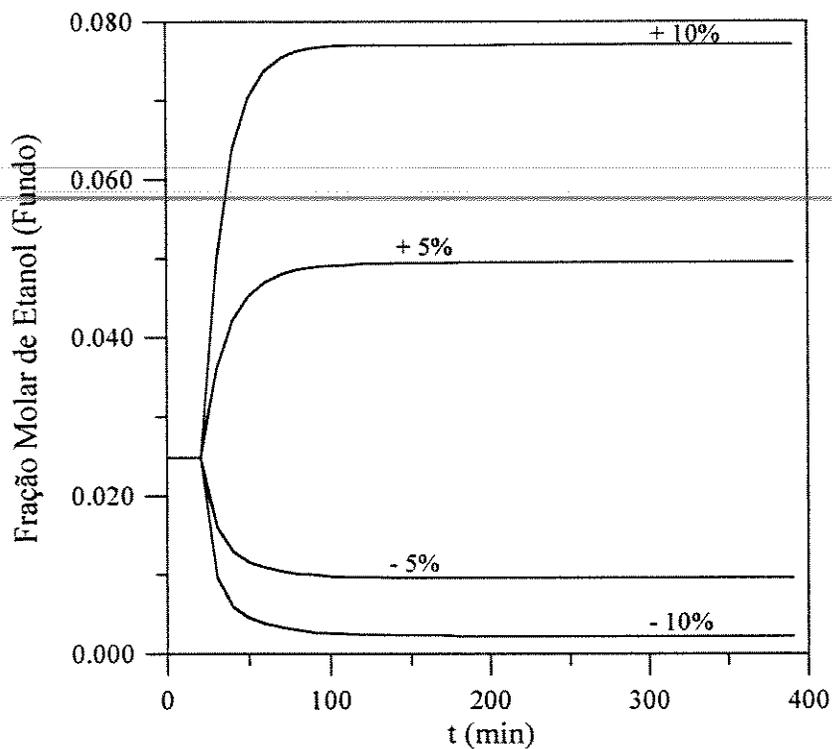


Figura 4.65 – Fração Molar de Etanol (Fundo) para Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

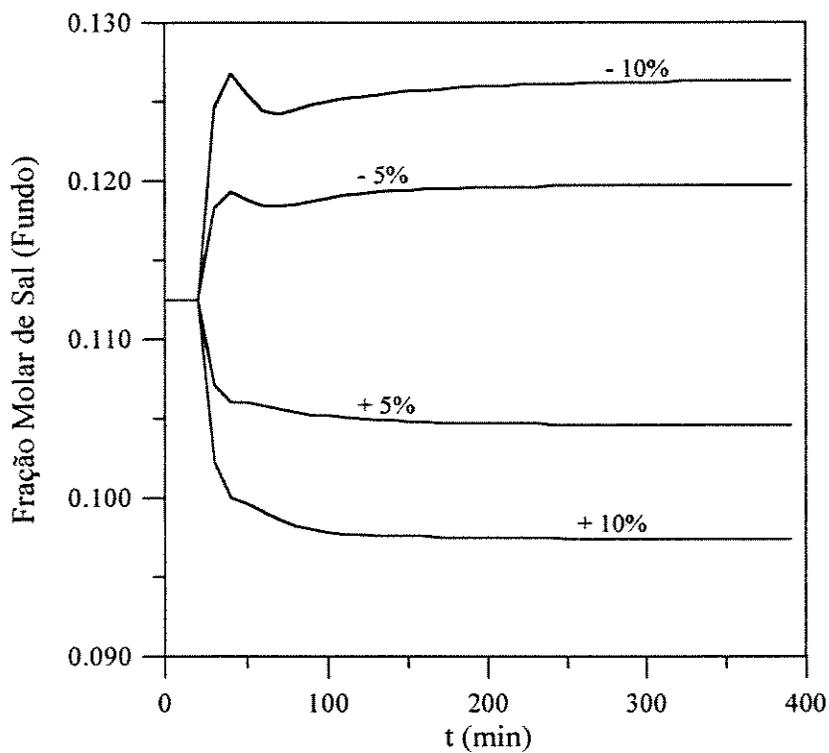


Figura 4.66 – Fração Molar de Sal (Fundo) para Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

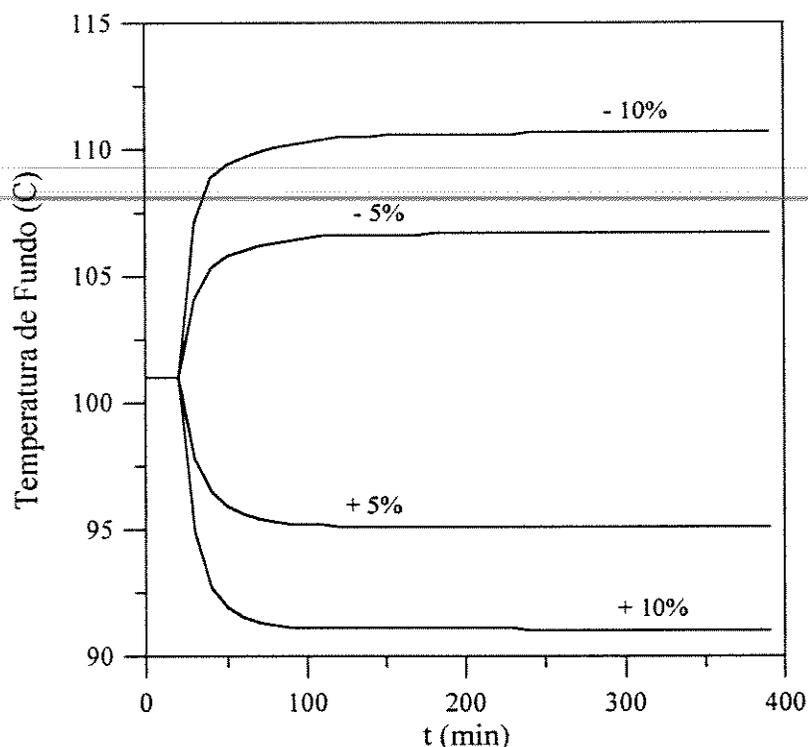


Figura 4.67 – Temperatura de Fundo para Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

4.2.2.3 – Alteração na Vazão de Alimentação de Sal

As Figuras 4.68 a 4.73 apresentam o comportamento das vazões, composições e temperaturas no topo e no fundo da coluna para as seguintes perturbações: aumento de 5% e 10% na vazão de alimentação de sal e redução de 5% e 10% na mesma. Perturbações positivas maiores que 10% apresentam valores de fração molar de sal no fundo superiores ao limite máximo do modelo termodinâmico.

A Figura 4.68 apresenta os perfis de vazão de destilado com o tempo para as perturbações na vazão de alimentação de sal. Observa-se que no momento da aplicação da perturbação positiva há um aumento na vazão de destilado e com o passar do tempo ocorre a sua diminuição até atingir o novo estado estacionário que apresenta vazão de destilado menor que o estado estacionário inicial. A perturbação negativa assim que é aplicada provoca uma diminuição na vazão de destilado que aumenta ao passar do tempo atingindo o novo estado estacionário, apresentando vazão de destilado maior que o estado estacionário inicial. Comportamento semelhante é observado na Figura 4.24, entretanto verifica-se maiores variações em termos de valores absolutos na Figura 4.68.

Conforme mencionado anteriormente, o sal é retirado da coluna através da corrente de fundo, então o aumento na vazão de alimentação de sal proporciona um aumento na vazão de produto de fundo e a sua redução provoca diminuição na mesma, conforme pode ser observado na Figura 4.69. Neste caso, os perfis obtidos lembram os perfis da Figura 4.47, mas com maiores valores absolutos.

O aumento na vazão de alimentação de sal proporciona um aumento na concentração de sal na coluna, favorecendo o aumento da concentração de etanol no topo enquanto que a sua redução provoca um efeito contrário, conforme a Figura 4.70.

A Figura 4.71 apresenta os perfis de composição de etanol no fundo com o tempo para as perturbações estudadas. Observa-se que a perturbação positiva na vazão de alimentação de sal assim que é aplicada proporciona o aumento da composição de etanol no fundo até um valor máximo a partir do qual ocorre uma redução na mesma, atingindo um estado estacionário menor que o inicial. Para a perturbação negativa ocorre o inverso.

A Figura 4.72 mostra os perfis de composição de sal no fundo com o tempo para as alterações na vazão de alimentação de sal. Pode-se observar nesta Figura que a composição de sal no fundo aumenta quando a vazão de alimentação de sal aumenta e diminui para uma perturbação negativa. A temperatura de fundo apresenta comportamento semelhante, segundo a Figura 4.73.

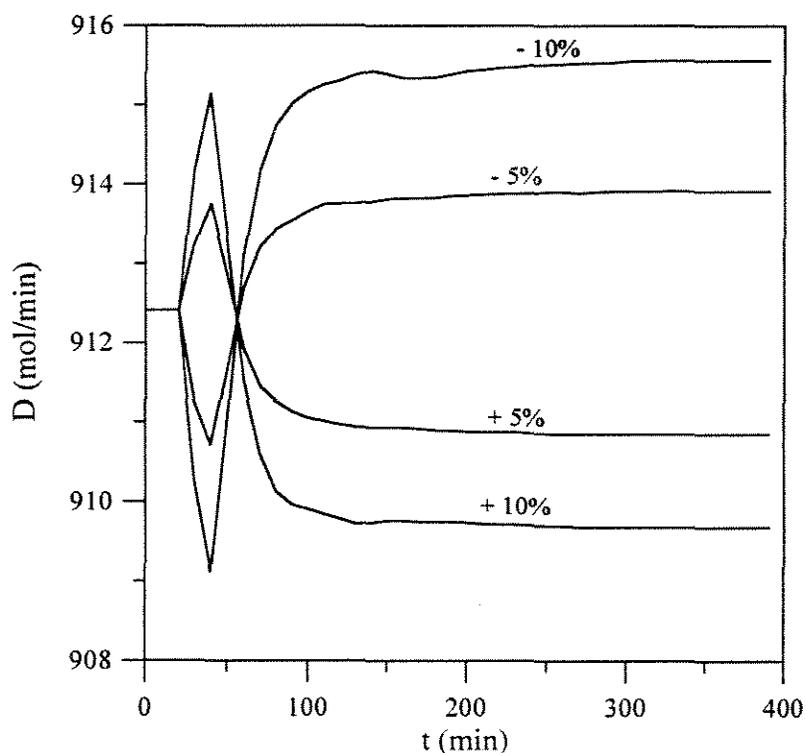


Figura 4.68 – Vazão de Destilado para Alteração na Vazão de Alimentação de Sal

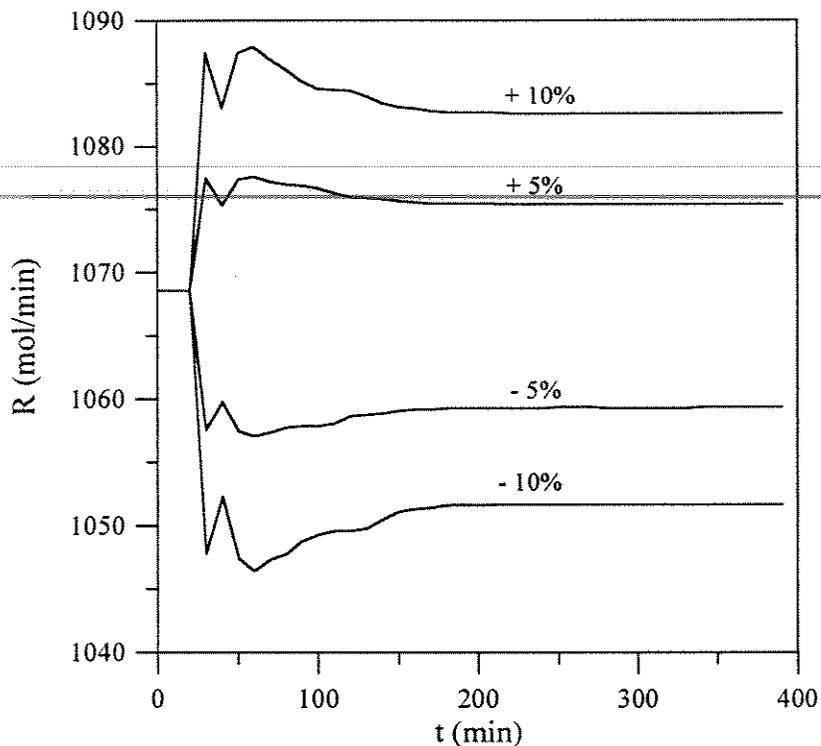


Figura 4.69 – Vazão de Produto de Fundo para Alteração na Vazão de Alimentação de Sal

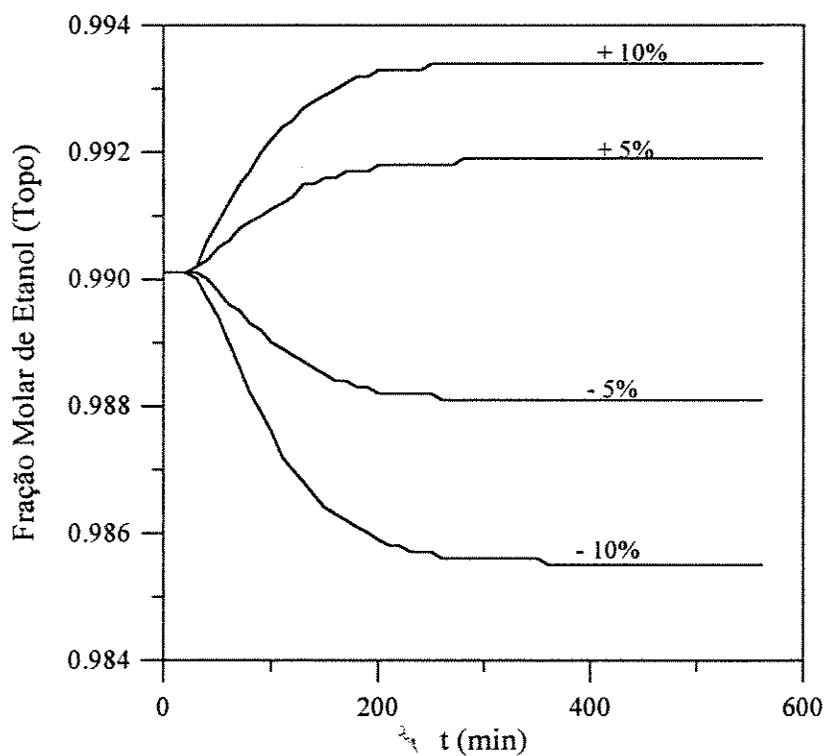


Figura 4.70 – Fração Molar de Etanol (Topo) para Alteração na Vazão de Alimentação de Sal

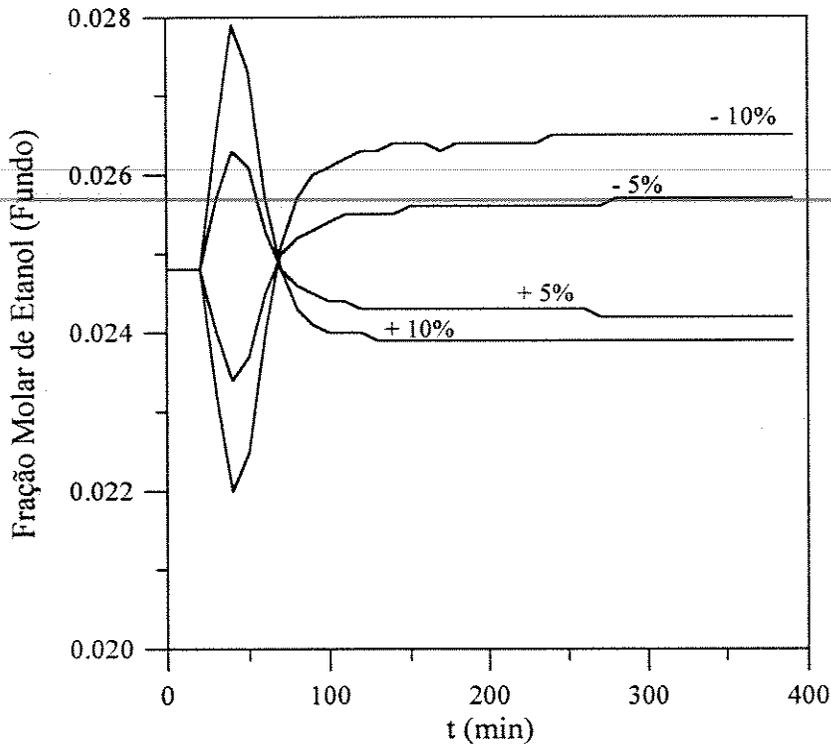


Figura 4.71 – Fração Molar de Etanol (Fundo) para Alteração na Vazão de Alimentação de Sal

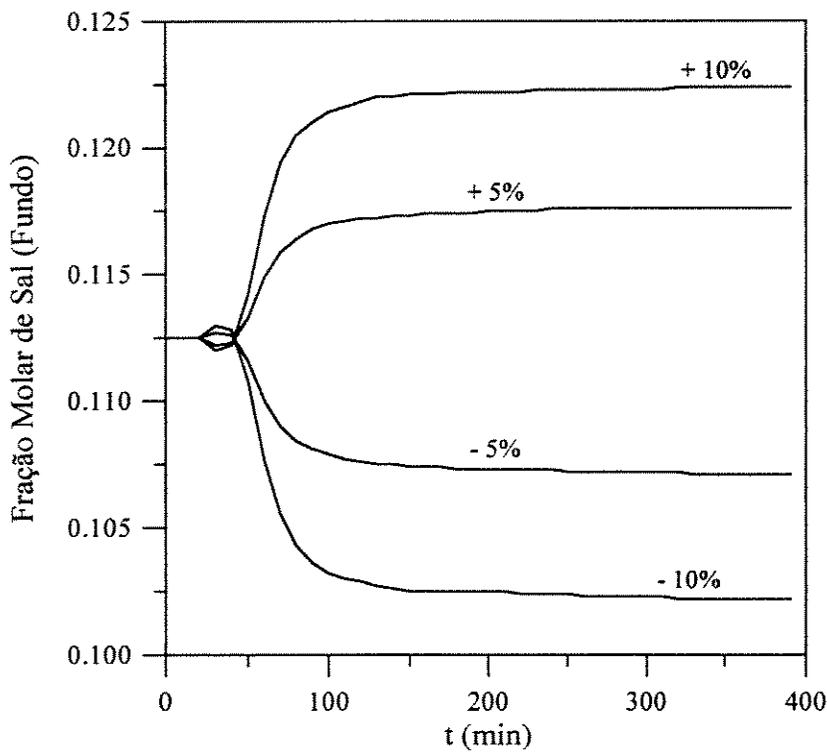


Figura 4.72 – Fração Molar de Sal (Fundo) para Alteração na Vazão de Alimentação de Sal

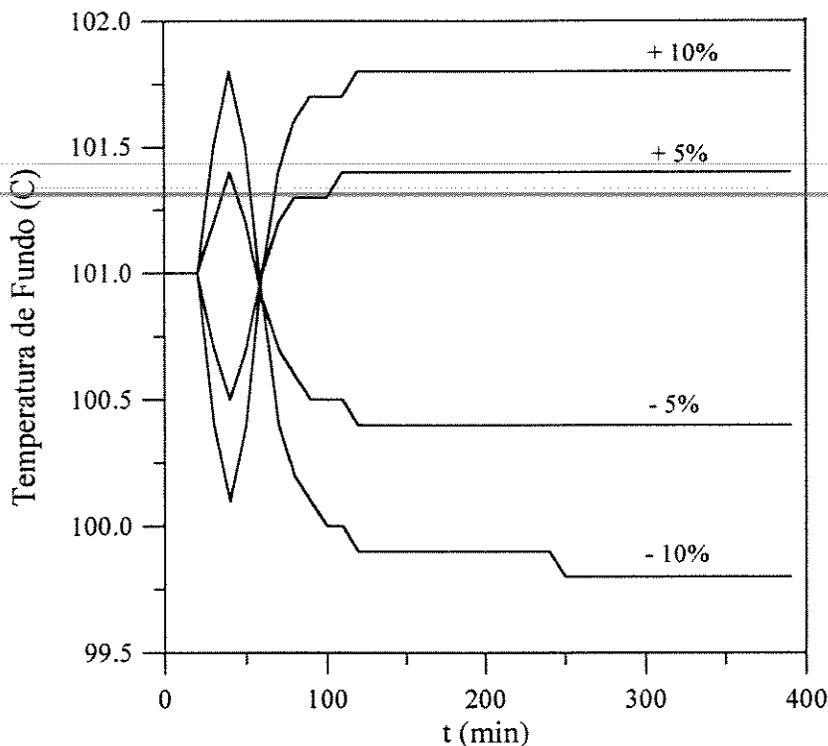


Figura 4.73 – Temperatura de Fundo para Alteração na Vazão de Alimentação de Sal

4.2.2.4 – Alteração na Potência do Refervedor

As Figuras 4.74 a 4.79 apresentam o comportamento das vazões, composições e temperaturas no topo e no fundo da coluna para as seguintes perturbações: aumento de 5% e 10% na potência do refervedor e redução de 5% e 10% na mesma. Perturbações positivas maiores que 10% apresentam concentrações de sal no fundo maiores que o limite máximo imposto pelo modelo termodinâmico.

O aumento na potência do refervedor proporciona um aumento na vazão de vapor da coluna, provocando um aumento na vazão de destilado enquanto que a sua redução exerce efeito oposto, conforme a Figura 4.74. Conseqüentemente, o aumento na potência do refervedor proporciona uma diminuição na vazão de produto de fundo e a sua redução provoca aumento na mesma, conforme pode ser observado na Figura 4.75. No momento da aplicação da perturbação negativa, observa-se o aumento da vazão de produto de fundo que com o passar do tempo diminui até o novo estado estacionário e para a perturbação positiva ocorre a diminuição da vazão sendo que ao passar do tempo a mesma aumenta até atingir o

novo estado estacionário. Este comportamento também é observado nas outras colunas estudadas.

A redução na potência do refeedor proporciona um aumento na concentração de etanol no topo enquanto que o seu aumento provoca um efeito contrário, conforme a Figura 4.76.

A composição de etanol na corrente de fundo aumenta com a redução na potência do refeedor e diminui no caso de uma perturbação positiva, segundo mostrado na Figura 4.77.

As Figuras 4.78 e 4.79 mostram os perfis de composição de sal e temperatura no fundo com o tempo, respectivamente, quando é aplicada uma perturbação na vazão de alimentação de sal. Pode-se observar que o aumento na potência do refeedor proporciona aumento nas composição de sal assim como na temperatura de fundo, enquanto que a sua diminuição provoca redução nas mesmas. Na Figura 4.78 observa-se que no momento logo após a perturbação positiva, ocorre um aumento na composição de sal no fundo que com o passar do tempo diminui até o novo estado estacionário e que a perturbação negativa apresenta uma diminuição na composição de sal imediatamente após a sua aplicação e com o passar do tempo aumenta até o novo estado estacionário.

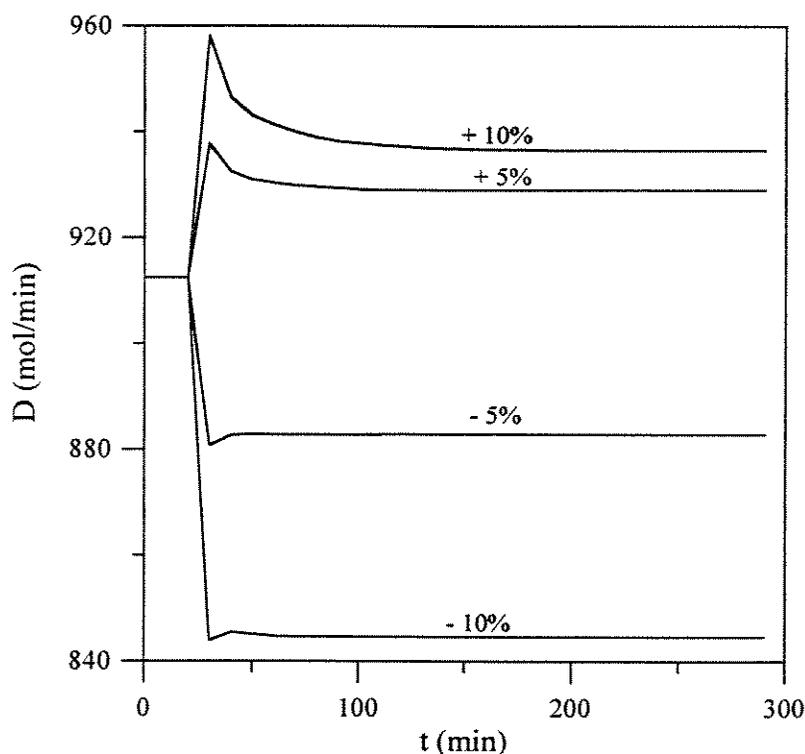


Figura 4.74 – Vazão de Destilado para Alteração na Potência do Refeedor

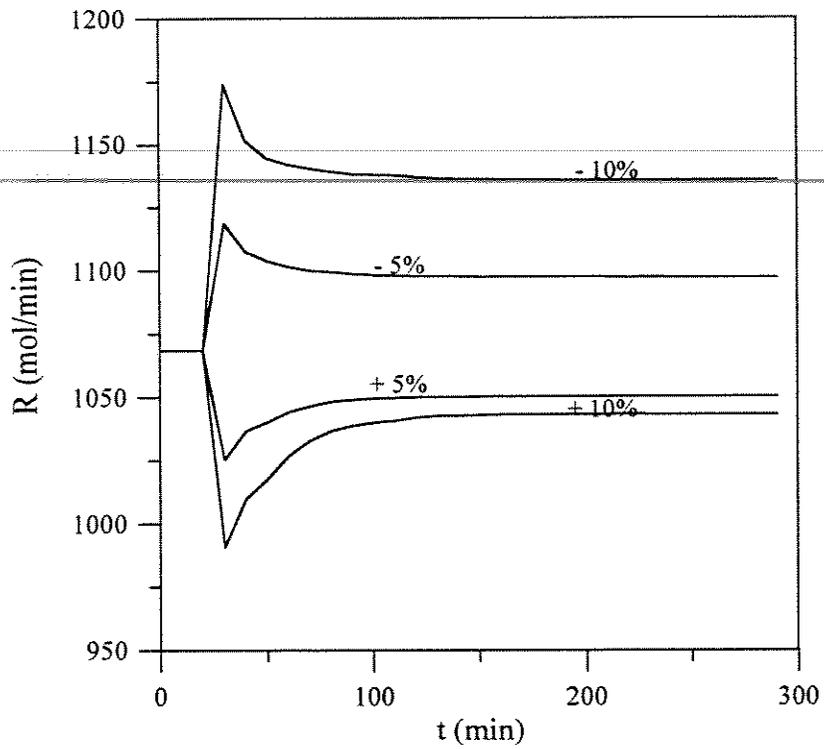


Figura 4.75 – Vazão de Produto de Fundo para Alteração na Potência do Refevedor

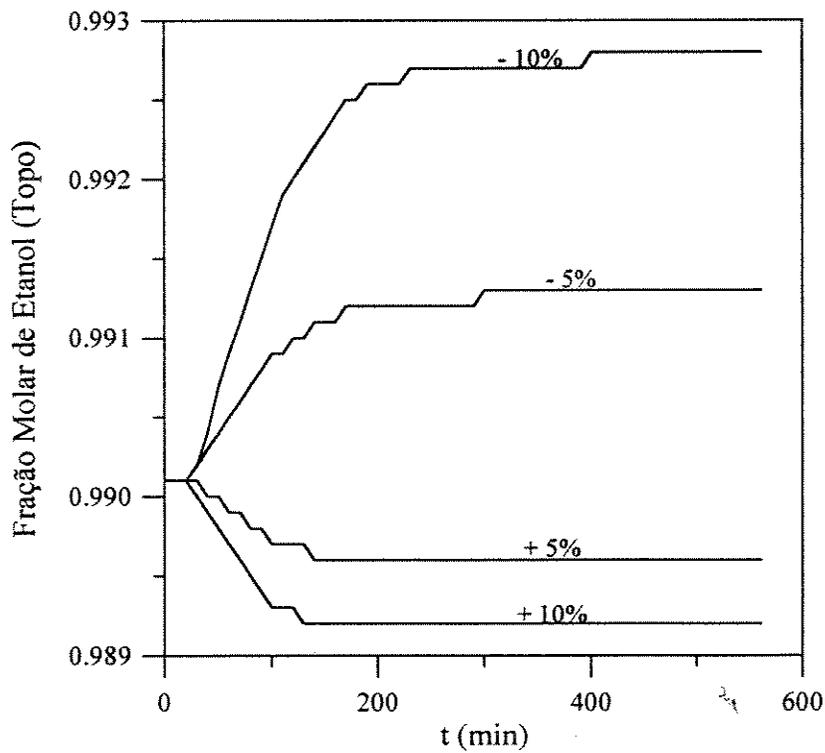


Figura 4.76 – Fração Molar de Etanol (Topo) para Alteração na Potência do Refevedor

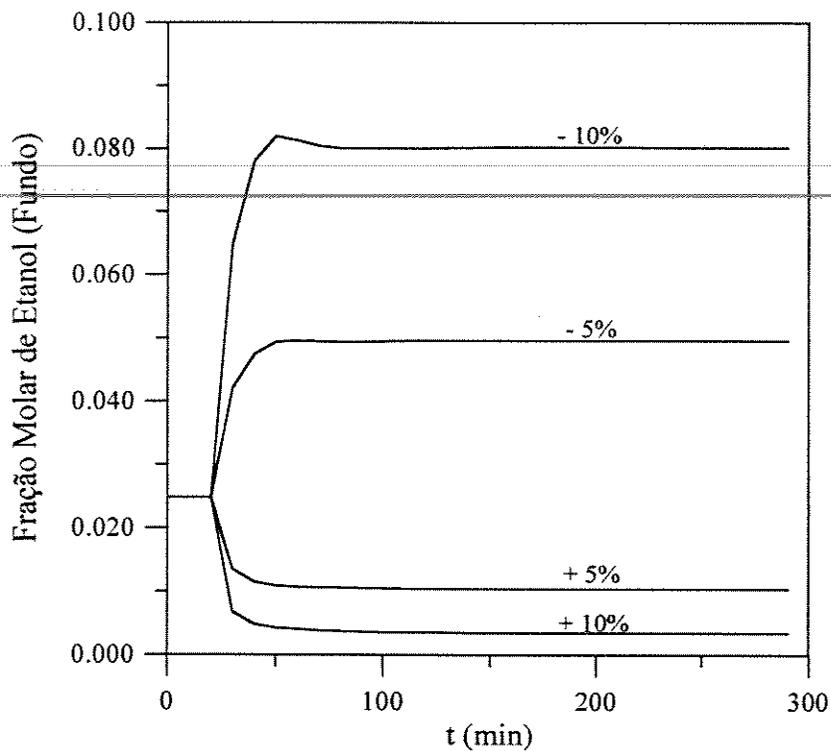


Figura 4.77 – Fração Molar de Etanol (Fundo) para Alteração na Potência do Refervedor

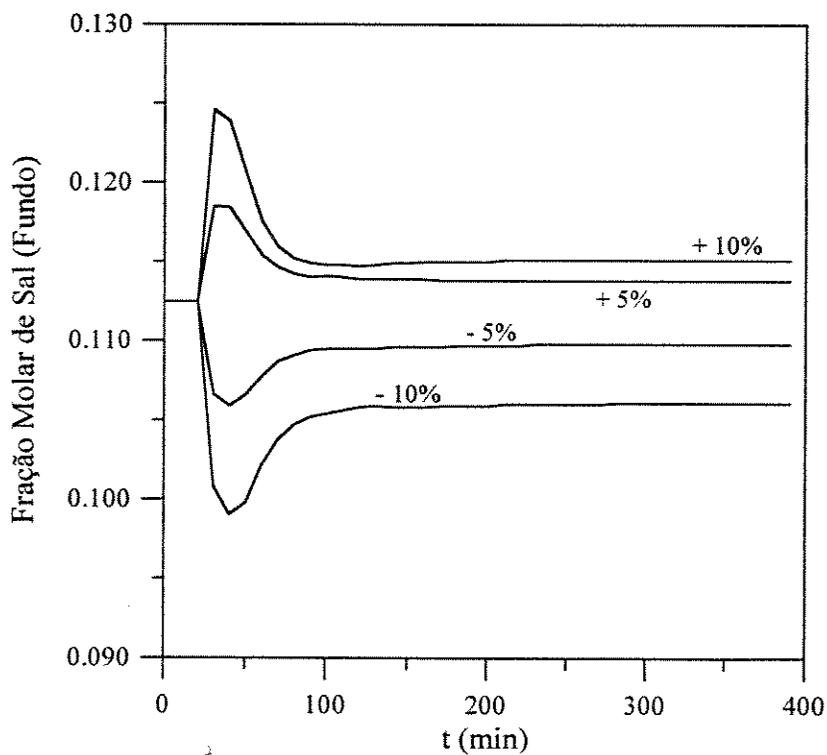


Figura 4.78 – Fração Molar de Sal (Fundo) para Alteração na Potência do Refervedor

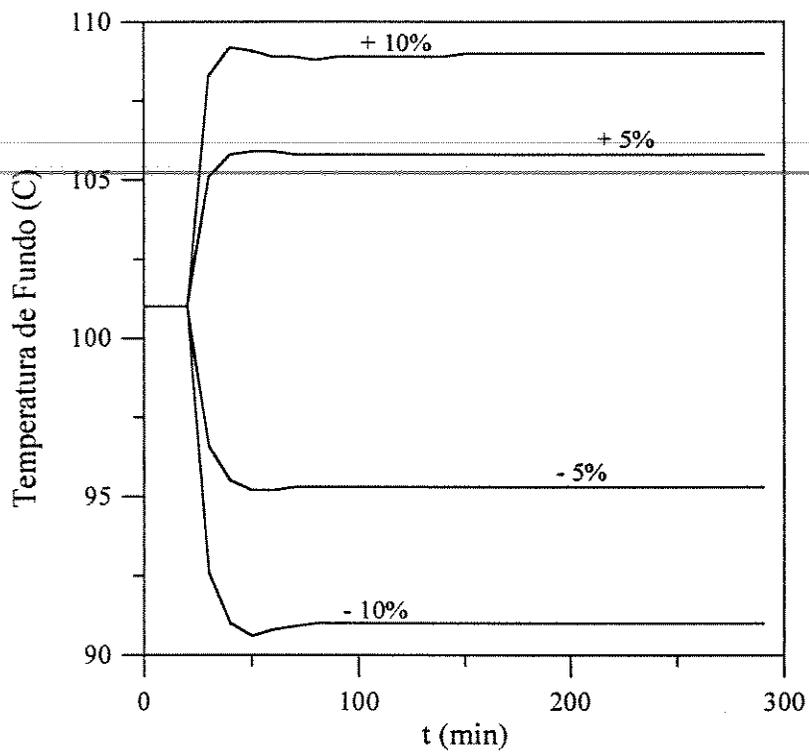


Figura 4.79 – Temperatura de Fundo para Alteração na Potência do Refervedor

5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS

A seguir serão apresentadas as conclusões obtidas das análises dos resultados das simulações realizadas assim como as sugestões para os próximos trabalhos na área de modelagem e simulação da destilação extrativa salina.

5.1 - Conclusões

O modelo nos permitiu estudar a dinâmica de colunas de destilação utilizando efeito salino através da simulação para a separação de etanol-água com acetato de potássio. As equações diferenciais foram integradas pelo método explícito de Runge-Kutta-Gill. Os perfis de vazão, composição e temperatura com o tempo para perturbações na razão de refluxo, na vazão de alimentação de solventes, na vazão de alimentação de sal e na potência do refeedor foram obtidos, considerando a alimentação de solventes com diferentes concentrações de etanol a saber 10,65% molar, 82,85% molar e 50% molar em etanol.

A coluna operando com alimentação 10,65% molar em etanol permitiu obter etanol anidro e maior versatilidade em termos de perturbações. Neste caso, a vazão de alimentação de sal foi estimada em termos da solubilidade de sal em etanol anidro, pois a alimentação de sal está localizada no topo onde a concentração de etanol é alta. Apesar da flexibilidade desta coluna, para casos em que o sal necessita ser recuperado, o processo mostra-se bastante difícil devido à grande quantidade de solução salina diluída a ser separada.

Na coluna operando com alimentação concentrada em etanol, utilizando concentração próxima a do azeótropo, verificou-se a existência de muitos problemas de operação além de não ser possível obter etanol anidro em virtude da pequena vazão da corrente de fundo que impõe valores baixos de vazão de sal alimentado.

A coluna operando com alimentação 50% molar em etanol apresentou uma concentração de etanol no topo satisfatória. O procedimento adotado para escolher a vazão de alimentação de sal foi o mesmo da alimentação 82,85% molar em etanol.

~~Para perturbações negativas e positivas de mesma intensidade na razão de refluxo,~~ observou-se que as composições de etanol no topo para as alimentações 10,65% molar e 50% molar em etanol praticamente não se alteram, pois a diminuição da razão de refluxo causa aumento da concentração de sal favorecendo a separação, enquanto que o seu aumento possui efeito contrário. A alimentação 82,85% molar em etanol apresentou aumento da concentração de etanol no topo para um aumento da razão de refluxo. Neste caso, a alimentação de solventes é rica em etanol e a vazão de alimentação de sal é muito baixa, então o aumento da razão de refluxo favorece o aumento da concentração de etanol no topo. Em todos os casos foi observado que a vazão de destilado aumenta com a redução da razão de refluxo e o inverso também é verificado. Para a vazão de produto de fundo e composição de etanol no fundo, observou-se que o aumento da razão de refluxo proporciona o aumento de ambas as variáveis e a sua redução exerce efeito oposto nas alimentações estudadas.

Os estados estacionários finais para as vazões de destilado e produto de fundo considerando alterações na razão de refluxo foram atingidos nos primeiros 220 minutos de operação no caso da alimentação 10,65% molar em etanol e nos primeiros 300 minutos para as demais alimentações. Os novos estados estacionários para as composições no caso das alimentações 10,65% molar, 82,85% molar e 50% molar em etanol foram alcançados nos primeiros 140 minutos, 350 minutos e 250 minutos, respectivamente. Os tempos de estabilização para a temperatura de fundo nestas alimentações foram atingidos nos primeiros 140 minutos, 120 minutos e 250 minutos, respectivamente.

Através das alterações na vazão de alimentação de solventes, observou-se que as alimentações 10,65% molar e 50% molar em etanol apresentam comportamentos semelhantes em termos de vazões de destilado e produto de fundo e composições de etanol no topo e no fundo da coluna, ou seja, o aumento da vazão de alimentação de solventes proporciona o aumento das vazões de destilado e produto de fundo assim como da concentração de etanol no fundo, enquanto que a composição de etanol no topo diminui. A redução da vazão de alimentação de solventes apresenta efeito contrário ao observado no caso anterior. A vazão de destilado e a

composição de etanol no topo para um aumento na vazão de alimentação de solventes da alimentação 82,85% molar em etanol praticamente não se alteram, enquanto que a vazão de produto de fundo e a concentração de etanol no fundo da coluna apresentam comportamento semelhante ao observado nas outras alimentações.

As vazões de destilado e produto de fundo para a alimentação de 10,65% molar em etanol alcançam os seus respectivos estados estacionários nos primeiros 200 minutos de operação, considerando alteração na vazão de alimentação de solventes. No caso das alimentações de 82,85% molar e 50% molar em etanol, os novos estados estacionários são alcançados nos primeiros 350 minutos de operação. Os novos estados estacionários para as composições no caso das alimentações 10,65% molar, 82,85% molar e 50% molar em etanol foram alcançados nos primeiros 140 minutos, 350 minutos e 300 minutos, respectivamente. No caso das temperaturas de fundo para estas alimentações, os tempos de estabilização foram atingidos nos primeiros 100 minutos, 250 minutos e 300 minutos, respectivamente.

Quando a vazão de alimentação de sal é aumentada a concentração de sal na coluna aumenta, favorecendo o aumento da concentração de etanol no topo. Observa-se que a vazão de destilado diminui com o aumento da vazão de alimentação de sal, mas apresenta pouca variação em termos de valores absolutos. O sal é retirado da coluna através da corrente de fundo, então o aumento da vazão de alimentação de sal proporciona o aumento na vazão de produto de fundo. A concentração de etanol no fundo diminui para o aumento da vazão de alimentação de sal. Quando a vazão de alimentação de sal é reduzida, observa-se comportamento inverso ao apresentado anteriormente.

Os estados estacionários finais para as vazões de destilado e produto de fundo considerando alterações na vazão de alimentação de sal foram atingidos nos primeiros 150 minutos de operação no caso da alimentação 10,65% molar em etanol e nos primeiros 300 minutos para as demais alimentações. Os novos estados estacionários para as composições no caso das alimentações 10,65% molar, 82,85% molar e 50% molar em etanol foram alcançados nos primeiros 160 minutos, 300 minutos e 350 minutos, respectivamente. Os tempos de estabilização para a temperatura de fundo nestas alimentações foram atingidos nos primeiros 120 minutos, 300 minutos e 250 minutos, respectivamente.

Para perturbações na potência do refeedor, observou-se que as alimentações 10,65% molar, 82,85% molar e 50% molar em etanol apresentam comportamentos semelhantes em termos de vazões de destilado e produto de fundo e composições de etanol no topo e no fundo da coluna. O aumento da potência do refeedor proporciona o aumento na vazão de vapor da coluna, provocando o aumento na vazão de destilado. Conseqüentemente, a vazão de produto de fundo diminui para o aumento na potência do refeedor. As concentrações de etanol no topo e no fundo diminuem com o aumento da potência do refeedor. No caso da redução da potência do refeedor, observa-se comportamento inverso ao apresentado anteriormente.

Os estados estacionários finais para as vazões de destilado e produto de fundo considerando alterações na potência do refeedor foram atingidos nos primeiros 150 minutos de operação, 350 minutos e 250 minutos no caso das alimentações 10,65% molar, 82,85% molar e 50% molar em etanol, respectivamente. Os novos estados estacionários para as composições no caso destas alimentações foram alcançados nos primeiros 180 minutos, 350 minutos e 350 minutos, respectivamente. Os tempos de estabilização para a temperatura de fundo nestas alimentações foram atingidos nos primeiros 100 minutos, 200 minutos e 150 minutos, respectivamente.

Os resultados obtidos mostraram perfis bem definidos tanto no regime transiente quanto no novo estado estacionário facilitando o estudo posterior de estratégias de controle.

Observou-se que determinadas perturbações como por exemplo reduções da razão de refluxo e vazão de alimentação de solventes assim como aumentos da vazão de alimentação de sal e potência do refeedor favorecem o aumento da concentração de sal no fundo da coluna podendo saturar o refeedor conforme a intensidade da perturbação. Isto foi verificado nas colunas operando com alta concentração de etanol na alimentação de solventes. Para a coluna operando com baixa concentração de etanol na alimentação foi observado que certas perturbações, ou seja, reduções da razão de refluxo, vazão de alimentação de solventes e potência do refeedor assim como aumento da vazão de alimentação de sal proporcionam o aumento da concentração de sal na corrente de refluxo e nos pratos do topo da coluna. Esta região é rica em etanol e portanto deve ser observado a solubilidade do sal em etanol anidro.

5.2 – Sugestões para os Próximos Trabalhos

Utilizar o modelo para simulação dinâmica de colunas de destilação extrativa salina no estudo de estratégias de controle para se concluir sobre a viabilidade de sua utilização.

Utilizar uma subrotina de controle de passo no método Runge-Kutta-Gill para a integração das equações diferenciais.

Estudo mais detalhado do processo envolvendo o custo de aquisição do sal, a quantidade do mesmo necessária e seu custo de recuperação por evaporação e secagem para verificar a viabilidade desta alternativa.

Testar outros sais que possuem disponibilidade de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor que possam ser ajustados ao modelo termodinâmico e possibilidade de utilização industrial. No caso do acetato de potássio estudado, determinar o equilíbrio líquido-vapor para maiores concentrações.

Determinar o equilíbrio líquido-vapor para sais que podem ser utilizados como insumo agrícola eliminando a necessidade de recuperação.

A inexistência de dados publicados sobre a hidrodinâmica de operação da coluna de destilação salina tais como a quantidade de líquido retido sobre os pratos e a eficiência dos pratos dificulta o programa de simulação. A obtenção desses dados através de estudos experimentais é necessário para que os mesmos sejam utilizados nas simulações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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. (1980), "Distillation Modeling of Ethanol Recovery and Dehydration Processes for Ethanol and Gasohol", Chemical Engineering Progress, 76 (9) : 78-85.

Céspedes Jiménez, A.P. (1995), "Modelagem e Simulação de Colunas de Destilação Extrativa Salina", Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas.

Cho, Y.S. e Joseph, B. (1983), "Reduced-Order Steady-State and Dynamic Models for Separation Process. Part II. Application to Nonlinear Multicomponent Systems", AIChE Journal, 29 (2) : 270-276.

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.

Costa Novella, E. e Moragues Tarrasó, J. (1952), "Destilacion Modificada de Mezclas Liquidas Binarias. II . Efecto Salino en el Equilibrio Vapor-Liquido del Sistema Etanol-Agua Saturado com Acetato Potassico e Cloruro Cuprico", Anales de Fisica e Quimica, 6B : 441-448.

Fuentes, C. e Luyben, W.L. (1982), "Comparison of Energy Models for Distillation Columns", Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 21 : 323-325.

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.

Gani, R., Ruiz, C. A. e Cameron, I.T. (1986), "A Generalized Model for Distillation Columns-I. Models Description and Applications", Computers and Chemical Engineering, 10 (3) : 181-198.

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.

Handbook of Chemistry and Physics (1990), 70ª Edição, New York, McGraw-Hill, Inc..

International Critical Tables (1928), New York, McGraw-Hill, Inc..

Kister, H.Z. (1992), "Distillation Design", New York, McGraw-Hill, Inc..

Kooijman, H.A. e Taylor, R. (1995), "A Nonequilibrium Model for Dynamic Simulation of Tray Distillation Columns", AIChE Journal, 41 (8) : 1852-1863.

Luyben, W.L. (1982), "Process Modeling, Simulation, and Control for Chemical Engineers", McGraw-Hill International Book Company, International Student Edition.

nda, D. e Furter, W.F. (1966), "Vapor-Liquid Equilibrium Data for System: Ethanol-Water
ated with Potassium Acetate", The Canadian Journal of Chemical Engineering, 44 (5) : 298-

nda, D. e Furter, W.F. (1971), "Vapor-Liquid Equilibrium in Alcohol-Water Systems
ining Dissolved Acetate Salts", AIChE Journal, 17 (1) : 38-42.

Isen, M.L. (1976), "An Efficient General Purpose Method for the Integration of Stiff
ary Differential Equations", AIChE Journal, 22 (3) : 594-597.

ali, L.M. e Sandholm, D.P. (1971), "Multicomponent Separation Calculations by
ization", AIChE Journal, 17 (1) : 148-153.

J. (1987), "Fontes Alternativas de Energia", 2ª Edição, Maity Comunicação e Editora
Rio de Janeiro.

fg, H.J. e Perez-Correa, J.R. (1994), "Dynamic and Steady State Modelling of a Pilot
Tray Distillation Column", Latin American Applied Research, 24 : 1-15.

R. S. (1994), "Modelagem e Simulação Dinâmica de Colunas de Destilação a Partir de
S de Ordem Reduzida", Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas.

R. H. e Green, D.W. (1984), "Perry's Chemical Engineers's Handbook", 6ª Edição, New
McGraw-Hill, Inc..

B., Faravelli, T., Rovaglio, M., Domenichini, R. e Biardi, G. (1987), "A General Program
Dynamic Simulation of Multicomponent Distillation Columns", Institution of Chemical
Symposium Series, 104 (1) : A87-A102.

Observa-se através da Figura 4.43 que não há variação para os perfis de composição de etanol no topo para as perturbações positivas na vazão de alimentação de solventes e que a redução da mesma leva a uma diminuição da concentração de etanol no topo.

Em termos da composição de etanol no fundo em relação às perturbações na vazão de alimentação de solventes, observa-se, através da Figura 4.44, um comportamento semelhante ao que ocorre com perturbações na razão de refluxo, ou seja, o aumento na vazão de alimentação de solventes faz com que a composição de etanol no fundo aumente e o contrário também acontece.

A Figura 4.45 mostra os perfis de composição de sal no fundo com o tempo para as perturbações na vazão de alimentação de solventes. Observa-se que o aumento na vazão de alimentação de solventes proporciona uma diminuição na composição e que a sua redução causa aumento na mesma, ou seja, apresenta comportamento contrário ao da composição de etanol no fundo. Os perfis lembram os obtidos na perturbação na razão de refluxo.

A Figura 4.46 apresenta os perfis de temperatura de fundo para as alterações na razão de refluxo. Verifica-se que a redução na vazão de alimentação de solventes provoca um aumento na temperatura de fundo e que uma perturbação positiva causa diminuição na mesma. Observa-se que as respostas para uma redução na vazão de alimentação de solventes são mais significativas, pois ocorre aumento na concentração de sal no fundo.

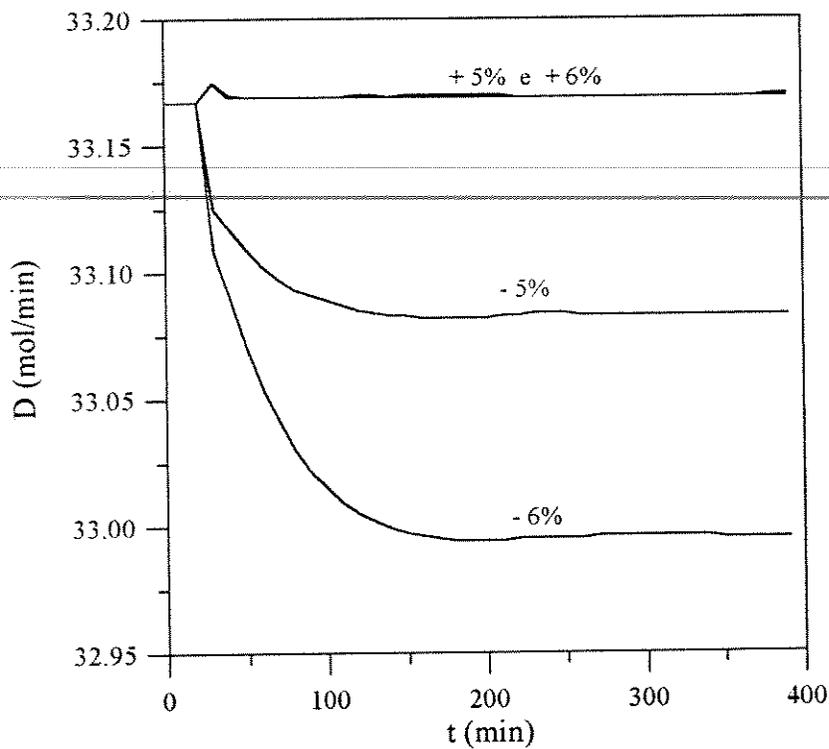


Figura 4.41 – Vazão de Destilado para Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

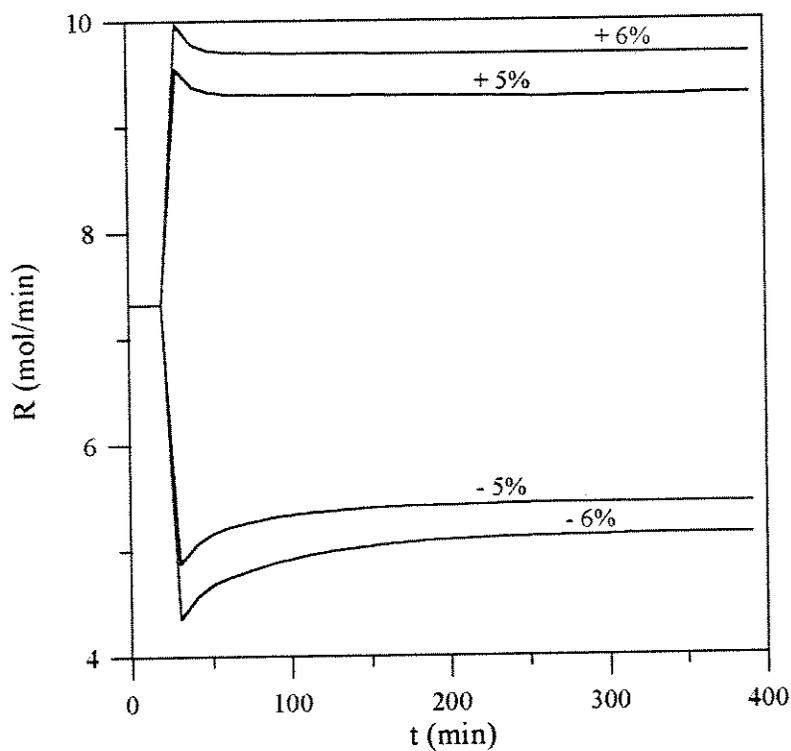


Figura 4.42 – Vazão de Produto de Fundo para Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

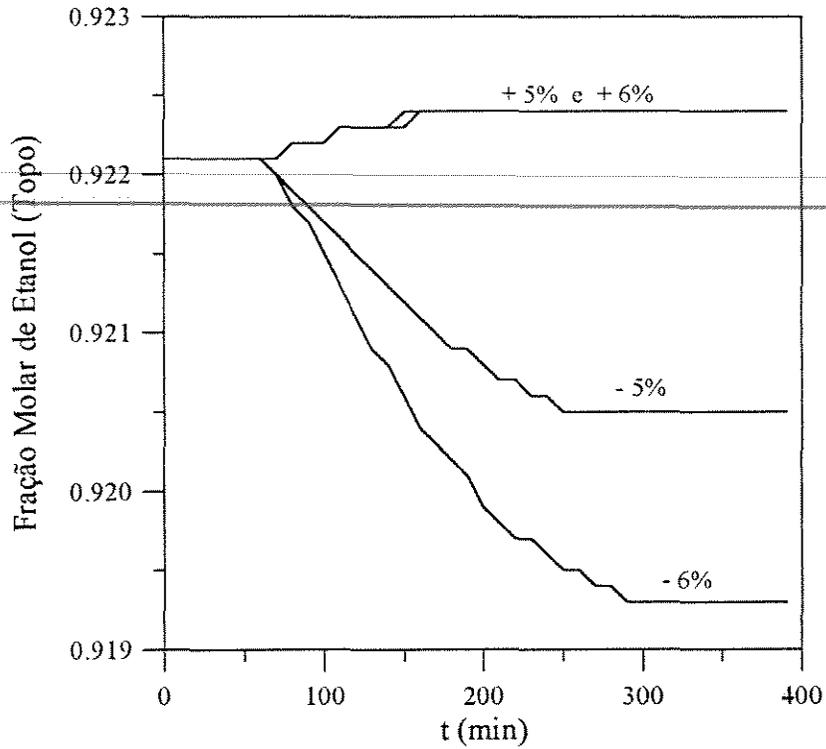


Figura 4.43 – Fração Molar de Etanol (Topo) para Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

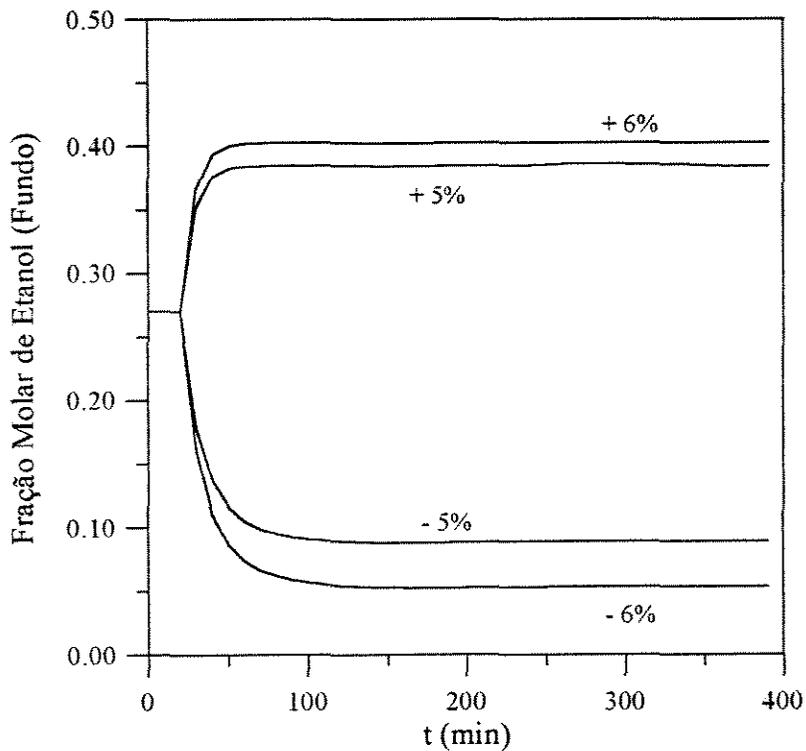


Figura 4.44 – Fração Molar de Etanol (Fundo) para Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

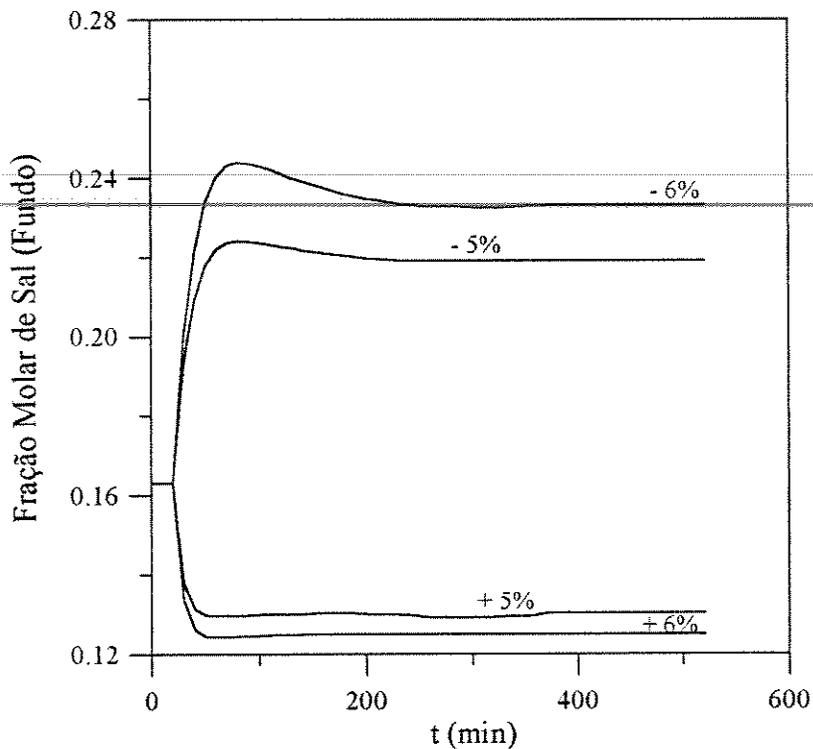


Figura 4.45 – Fração Molar de Sal (Fundo) para Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

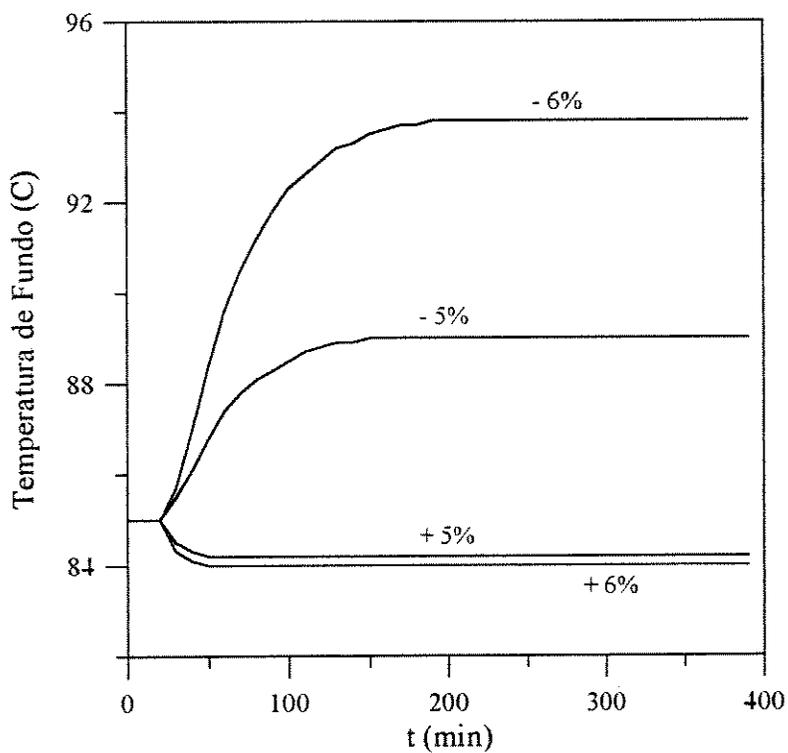


Figura 4.46 – Temperatura de Fundo para Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

4.2.1.3 – Alteração na Vazão de Alimentação de Sal

As Figuras 4.47 a 4.50 apresentam o comportamento das vazões, composições e temperaturas no topo e no fundo da coluna para as seguintes perturbações: aumento de 5% e 10% na vazão de alimentação de sal e redução de 5% e 10% na mesma. Perturbações positivas maiores que 10% apresentam concentrações de sal no fundo bem maiores que o limite máximo imposto pelo modelo termodinâmico.

O perfil de vazão de destilado com o tempo não apresenta alteração para as perturbações na vazão de alimentação de sal, portanto não será representado graficamente.

Na Figura 4.47, observa-se que a vazão de produto de fundo aumenta para um aumento na vazão de alimentação de sal e diminui para uma redução na mesma, entretanto a variação em termos de valores absolutos é pouca.

Observa-se através da Figura 4.48 que o aumento na vazão de alimentação de sal apresenta também aumento na composição de etanol no topo e a sua diminuição provoca redução na mesma, como era esperado.

A composição de etanol no fundo em relação às perturbações na vazão de alimentação de sal, segundo a Figura 4.49, apresenta aumento quando ocorre diminuição na vazão de alimentação de sal e redução quando a vazão aumenta. Assim que é aplicada a perturbação positiva, ocorre um leve aumento na composição de etanol no fundo que com o passar do tempo diminui até alcançar o novo estado estacionário com composição inferior ao inicial. No caso da perturbação negativa, ocorre uma diminuição na composição imediatamente após a perturbação, mas com o passar do tempo há um aumento até o novo estado estacionário que possui valor superior ao inicial.

A Figura 4.50 apresenta os perfis de composição de sal no fundo com o tempo para as perturbações na vazão de alimentação de sal. Observa-se que o aumento na vazão de alimentação de sal proporciona um aumento na composição e que a sua redução também causa diminuição na mesma, ou seja, apresenta comportamento contrário ao da composição de etanol no fundo. No momento da aplicação da perturbação negativa, ocorre um aumento na composição de sal no fundo da coluna seguida de uma redução até um valor menor que o inicial. Para a perturbação positiva, ocorre primeiramente uma redução na composição seguida de um aumento até um valor maior que o inicial.

O perfil de temperatura de fundo com o tempo não apresenta alteração para as perturbações na vazão de alimentação de sal, portanto não será representado graficamente.

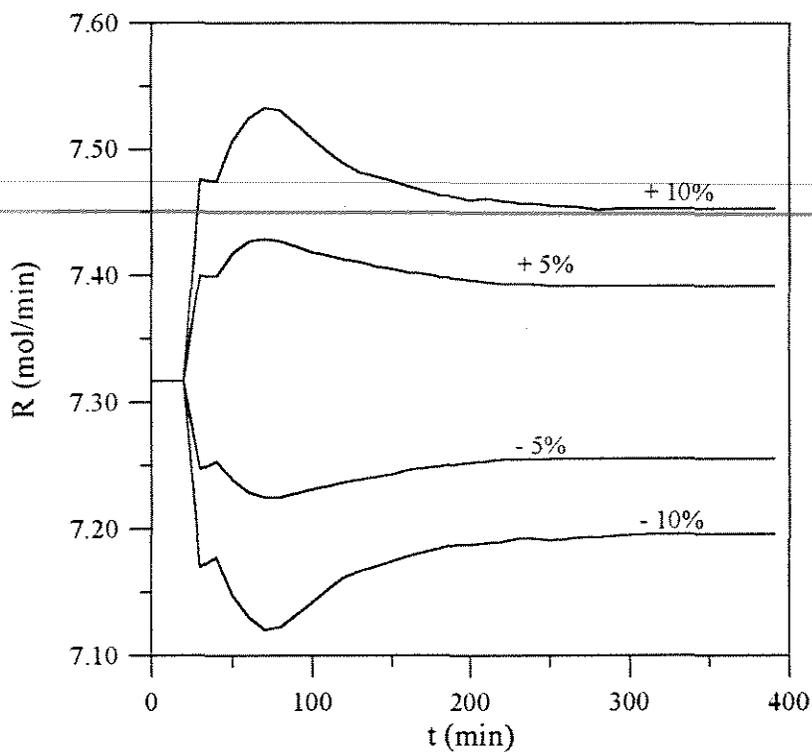


Figura 4.47 – Vazão de Produto de Fundo para Alteração na Vazão de Alimentação de Sal

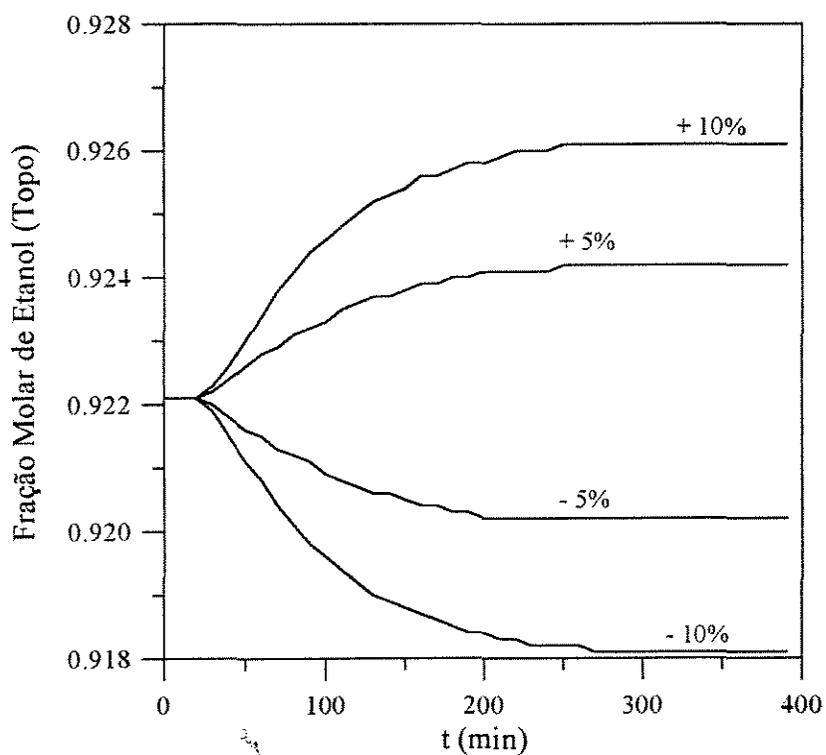


Figura 4.48 – Fração Molar de Etanol (Topo) para Alteração na Vazão de Alimentação de Sal

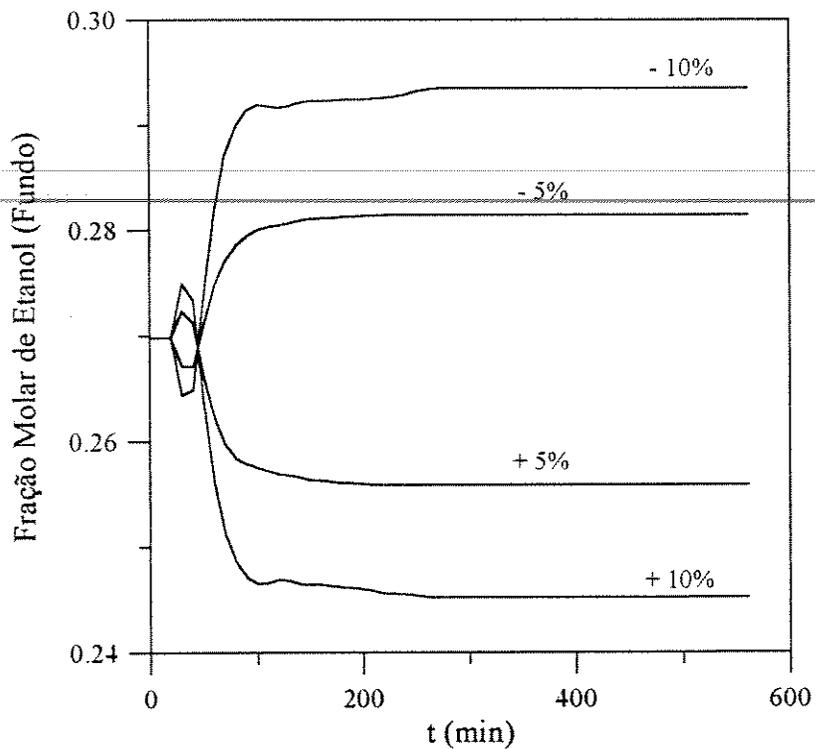


Figura 4.49 – Fração Molar de Etanol (Fundo) para Alteração na Vazão de Alimentação de Sal

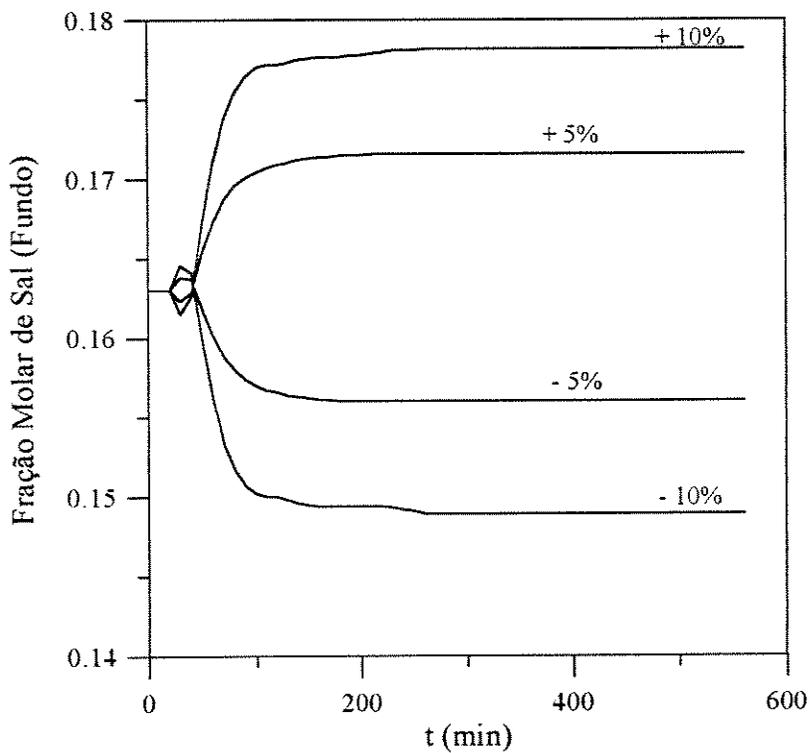


Figura 4.50 – Fração Molar de Sal (Fundo) para Alteração na Vazão de Alimentação de Sal

4.2.1.4 – Alteração na Potência do Refervedor

As Figuras 4.51 a 4.56 apresentam o comportamento das vazões, composições e temperaturas no topo e no fundo da coluna para as seguintes perturbações: aumento de 5% e 6% na potência do refervedor e redução de 5% e 6% na mesma. Perturbações positivas maiores que 6% apresentam concentrações de sal no fundo bem maiores que o limite máximo imposto pelo modelo termodinâmico.

A vazão de destilado sofre um aumento quando a potência do refervedor aumenta, pois ocorre aumento da vazão de vapor na coluna. Uma redução na carga térmica do refervedor exerce um efeito oposto, conforme observado na Figura 4.51. Consequentemente, o aumento na potência do refervedor proporciona uma diminuição na vazão de produto de fundo e a sua redução provoca aumento na mesma, conforme a Figura 4.52. No momento da aplicação da perturbação positiva ocorre a diminuição da vazão sendo que ao passar do tempo a mesma aumenta até atingir o novo estado estacionário que possui um valor menor que o estado estacionário inicial.

Observa-se através da Figura 4.53 que a composição de etanol no topo para as perturbações positivas na potência do refervedor, diminui com o tempo. As perturbações negativas levam a um aumento da concentração de etanol no topo, pois ocorre aumento da concentração de sal na seção de retificação da coluna, favorecendo a separação.

O aumento na potência do refervedor proporciona diminuição na composição de etanol no fundo e aumento na composição de sal no fundo, conforme apresentado nas Figuras 4.54 e 4.55. Em caso de redução na potência do refervedor, observa-se o efeito contrário.

A Figura 4.56 apresenta os perfis de temperatura de fundo para as alterações na potência do refervedor. Verifica-se que a redução na potência do refervedor provoca uma redução na temperatura de fundo e que uma perturbação positiva causa aumento na mesma. Observa-se que as respostas para um aumento na potência do refervedor são mais significativas que as obtidas para uma redução na mesma, pois ocorre aumento na concentração de sal no fundo.

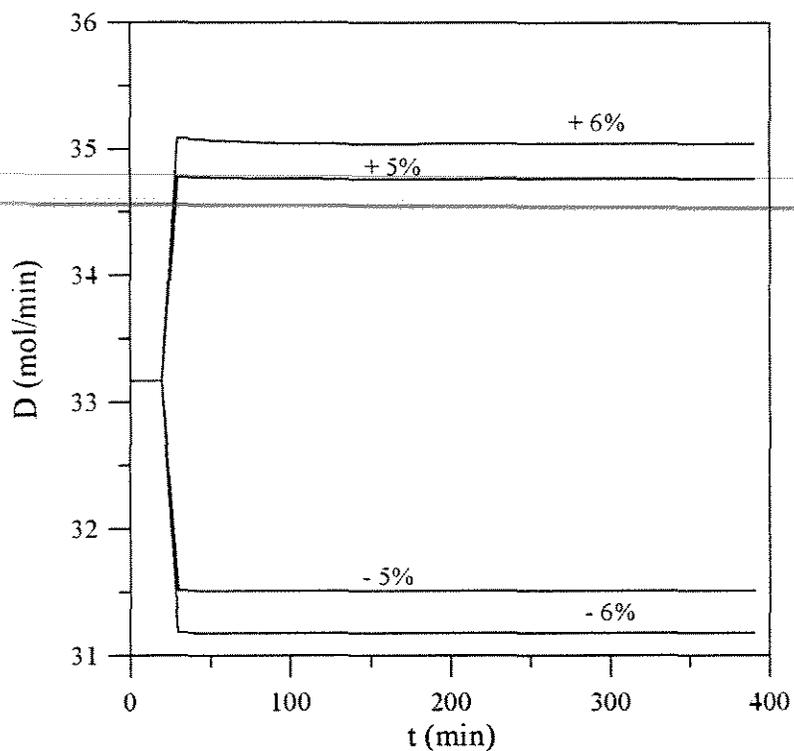


Figura 4.51 – Vazão de Destilado para Alteração na Potência do Refervedor

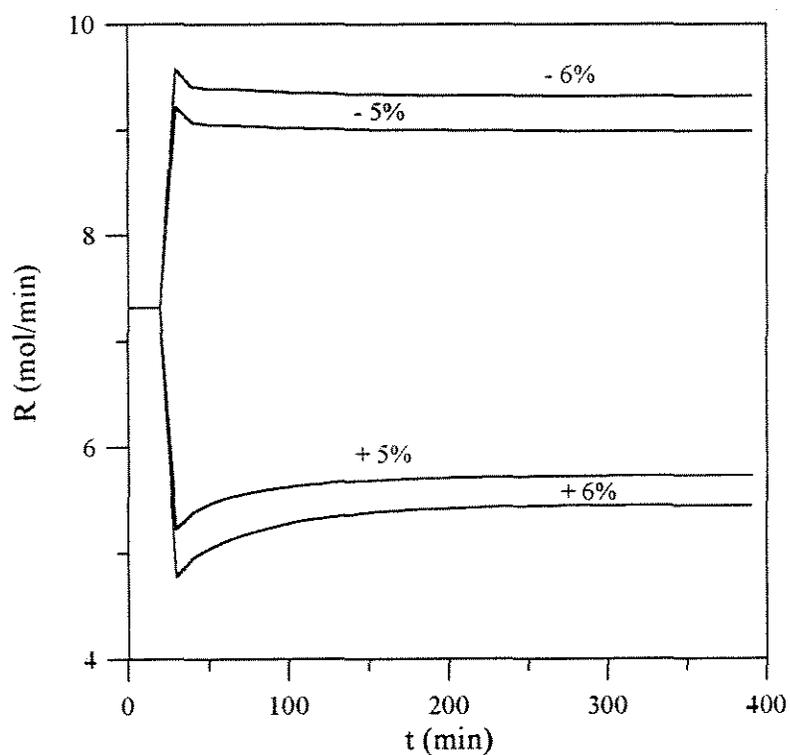


Figura 4.52 – Vazão de Produto de Fundo para Alteração na Potência do Refervedor

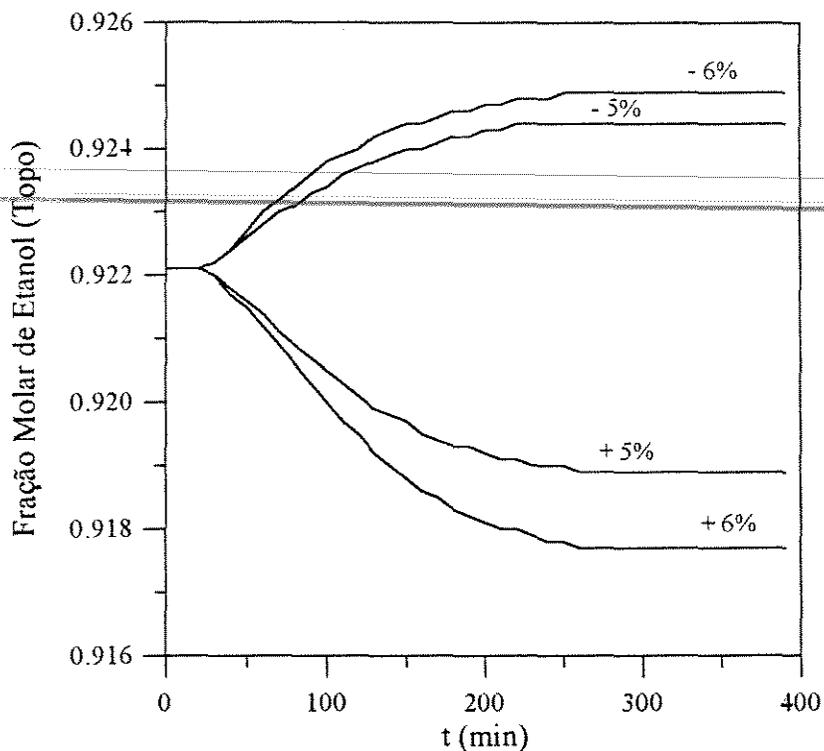


Figura 4.53 – Fração Molar de Etanol (Topo) para Alteração na Potência do Refervedor

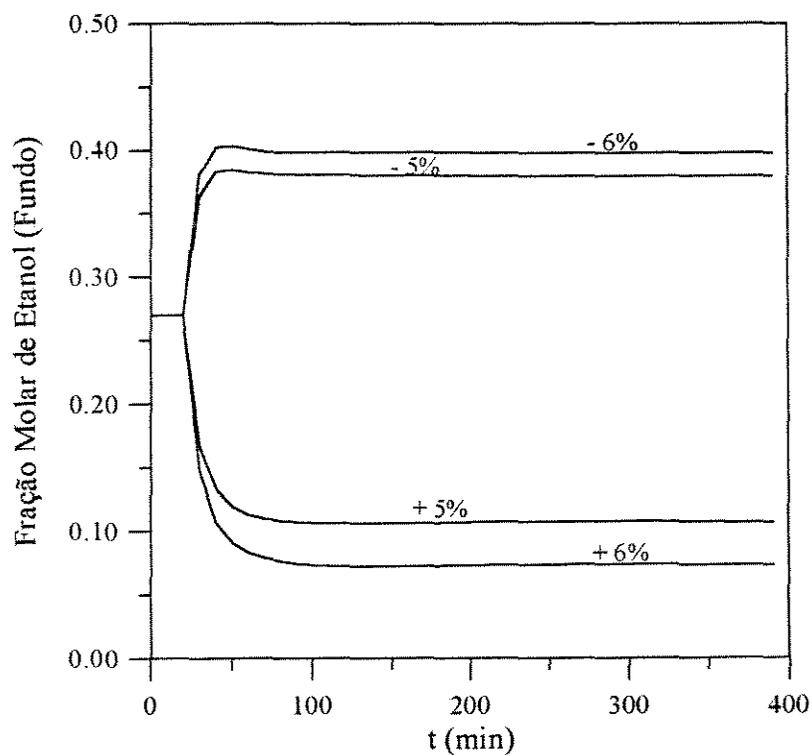


Figura 4.54 – Fração Molar de Etanol (Fundo) para Alteração na Potência do Refervedor

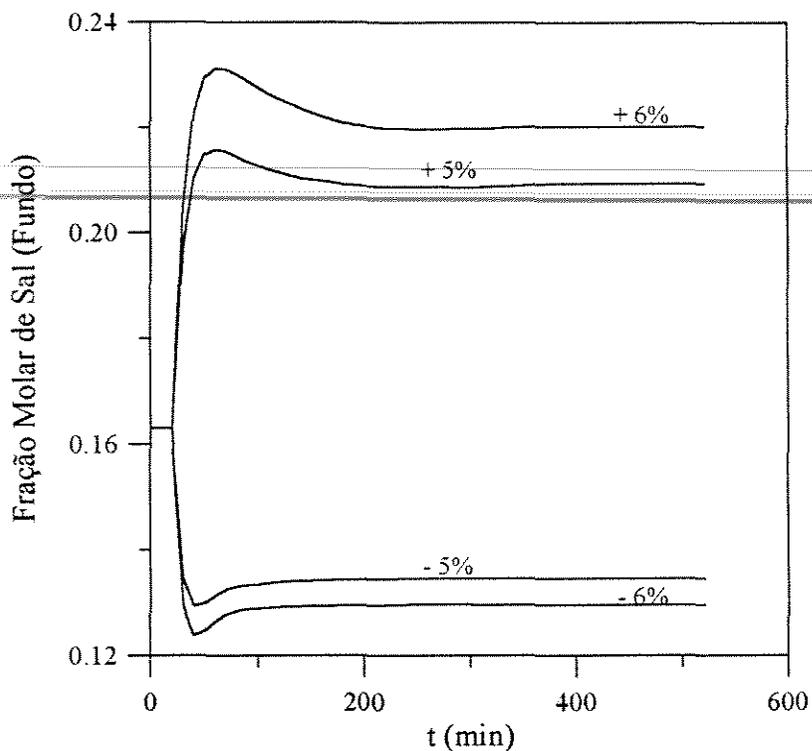


Figura 4.55 – Fração Molar de Sal (Fundo) para Alteração na Potência do Refevedor

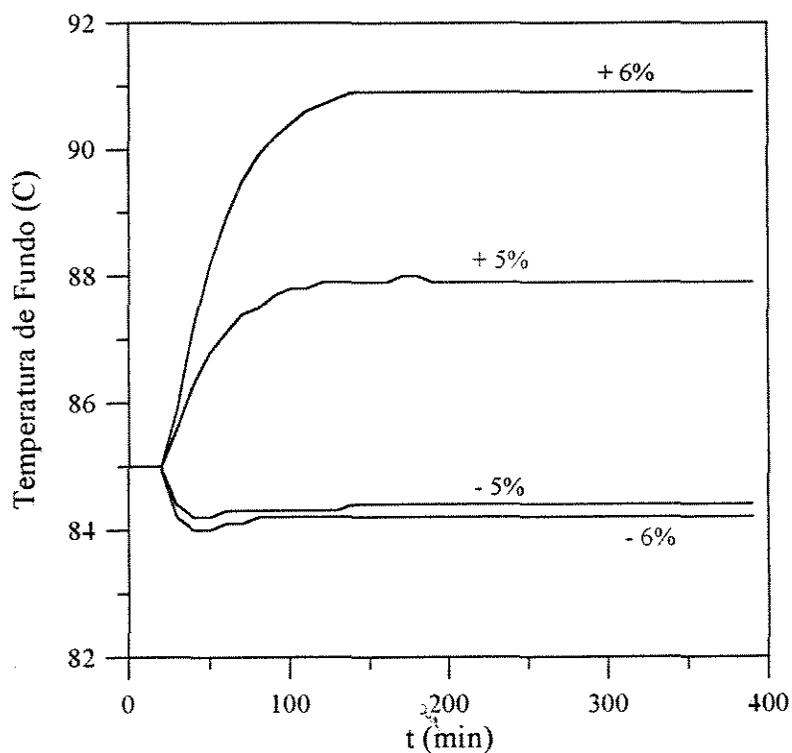


Figura 4.56 – Temperatura de Fundo para Alteração na Potência do Refevedor

4.2.2 – Alimentação 50% Molar em Etanol

Com o objetivo de conseguir obter uma alimentação concentrada que permitisse a obtenção de etanol anidro com a utilização de uma maior quantidade de sal na coluna, mas sem ultrapassar os valores de solubilidade e limites do modelo termodinâmico, foram testadas algumas colunas com alimentações com concentrações de etanol mais afastadas da azeotrópica. A coluna operando com alimentação 50% molar em etanol apresentou resultados satisfatórios em estado estacionário e portanto será utilizada na análise do regime transiente.

A vazão de alimentação de sal foi ajustada de tal forma que a fração molar de sal na corrente de fundo estivesse bem abaixo do ponto de saturação em água e dentro do limite imposto pelo modelo termodinâmico, conforme Tabela 4.1. O procedimento adotado para escolher a vazão de alimentação de sal foi o mesmo da alimentação 82,85% molar em etanol.

Os dados de entrada referentes às condições operacionais da coluna estão apresentados na Tabela 4.8. Os valores do estado estacionário utilizado no dimensionamento do prato e dos tanques e como condição inicial para todas as simulações estão apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.8 – Dados de Entrada para Alimentação Concentrada

Vazão de Alimentação de Solventes	1859,750 mol/min
Composição de Etanol na Alimentação	0,50
Composição de água na Alimentação	0,50
Temperatura da Alimentação de Solventes	80,0 °C
Vazão de Alimentação de Sal	120,0 mol/min
Potência do Refervedor	$2,692 \cdot 10^7$ cal/min
Razão de Refluxo	2,0
Número de Estágios	45
Número do Prato de Alimentação	39
Pressão de Operação	1 atm
Eficiência do Prato	70%

Tabela 4.9 – Estado Estacionário Inicial para Alimentação 50% Molar em Etanol

D(mol/min)	=	912,41				
R(mol/min)	=	1068,6				
Estágio	T ($^{\circ}$ C)	L (mol/min)	V (mol/min)	X _{Etanol}	X _{Água}	X _{Sal}
1	78,3	1824,8	-	0,9901	0,0099	0,0000
2	78,3	1944,8	2737,1	0,9290	0,0093	0,0617
3	81,0	1961,0	2753,6	0,9265	0,0123	0,0612
4	81,0	1960,7	2753,3	0,9234	0,0153	0,0613
5	81,0	1960,4	2752,9	0,9204	0,0184	0,0612
6	81,0	1960,0	2752,6	0,9173	0,0214	0,0613
7	81,0	1959,7	2752,3	0,9142	0,0245	0,0613
8	81,0	1959,4	2752,0	0,9111	0,0276	0,0613
9	81,0	1959,1	2751,7	0,9080	0,0307	0,0613
10	81,0	1958,8	2751,4	0,9048	0,0339	0,0613
11	81,0	1958,5	2751,1	0,9015	0,0372	0,0613
12	80,9	1958,2	2750,8	0,8982	0,0405	0,0613
13	80,9	1957,8	2750,4	0,8948	0,0439	0,0613
14	80,9	1957,5	2750,1	0,8912	0,0475	0,0613
15	80,9	1957,1	2749,7	0,8875	0,0511	0,0614
16	80,9	1956,8	2749,4	0,8837	0,0549	0,0614
17	80,9	1956,4	2749,0	0,8798	0,0589	0,0613
18	80,9	1956,0	2748,6	0,8756	0,0630	0,0614
19	80,9	1955,6	2748,2	0,8712	0,0674	0,0614
20	80,9	1955,2	2747,8	0,8666	0,0720	0,0614
21	80,9	1954,8	2747,4	0,8616	0,0769	0,0615
22	80,9	1954,3	2746,9	0,8564	0,0822	0,0614
23	80,9	1953,8	2746,4	0,8507	0,0878	0,0615
24	80,9	1953,3	2745,9	0,8446	0,0939	0,0615
25	80,9	1952,7	2745,2	0,8380	0,1006	0,0614
26	80,9	1952,1	2744,6	0,8307	0,1078	0,0615
27	80,9	1951,4	2744,0	0,8226	0,1158	0,0616
28	80,9	1950,7	2743,2	0,8136	0,1248	0,0616
29	80,9	1949,9	2742,4	0,8036	0,1348	0,0616
30	80,9	1949,0	2741,5	0,7921	0,1463	0,0616
31	80,9	1948,0	2740,6	0,7789	0,1594	0,0617
32	80,9	1946,9	2739,4	0,7636	0,1748	0,0616
33	80,9	1945,6	2738,2	0,7453	0,1929	0,0618
34	80,9	1944,1	2736,7	0,7233	0,2149	0,0618
35	80,9	1942,4	2735,0	0,6961	0,2420	0,0619
36	81,0	1940,5	2733,1	0,6616	0,2765	0,0619
37	81,0	1938,4	2730,9	0,6162	0,3219	0,0619
38	81,1	1939,4	2731,9	0,5542	0,3839	0,0619
39	80,3	3791,6	2724,4	0,5223	0,4460	0,0317
40	80,3	3790,9	2723,7	0,5126	0,4557	0,0317
41	80,4	3789,8	2722,6	0,4936	0,4747	0,0317
42	80,6	3788,2	2721,0	0,4556	0,5127	0,0317
43	81,0	3787,5	2720,3	0,3790	0,5893	0,0317
44	82,4	3775,3	2708,1	0,2299	0,7383	0,0318
45	101,0	-	-	0,0248	0,8627	0,1125

Os valores obtidos no dimensionamento do prato e dos tanques estão apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Dados Geométricos do Prato e dos Tanques

Área do Prato (cm ²)	10157
Comprimento do Vertedor (cm)	92
Altura do Vertedor (cm)	5
Volume do Condensador (cm ³)	11,3 . 10 ⁵
Volume do Misturador de Sal (cm ³)	12,1 . 10 ⁵
Volume do Refervedor (cm ³)	2,6 . 10 ⁵

Como nos casos anteriores, foi considerado que entre 0 e 20 minutos, a coluna opera nas condições do estado estacionário inicial e que após este período é aplicada uma perturbação, na forma *degrau*, em uma das seguintes variáveis: razão de refluxo, vazão de alimentação dos solventes, vazão de alimentação de sal e potência do refervedor. O tempo de operação da coluna foi monitorado durante 520 minutos e o tempo computacional observado esteve em torno de 37 minutos.

A temperatura de topo não apresentou variação para os casos estudados e portanto não será representada por gráfico.

O comportamento das composições de água no topo e no fundo da coluna ao longo do tempo não será mostrado graficamente, pois as mesmas são complementares às composições dos demais componentes.

4.2.2.1 – Alteração na razão de Refluxo

As Figuras 4.57 a 4.61 mostram os perfis de vazão, composição e temperatura no topo e no fundo da coluna para as seguintes perturbações: aumento de 5% e 10% na razão de refluxo e redução de 5% e 10% na mesma. Perturbações negativas maiores que 10%

apresentam concentrações de sal no fundo maiores que o limite máximo imposto pelo modelo termodinâmico.

Os perfis de vazão de destilado com o tempo para as perturbações na razão de refluxo estão apresentados na Figura 4.57 assim como estão ilustradas as composições de etanol no topo obtidas nas respectivas perturbações. A diminuição da razão de refluxo causa aumento da concentração de sal favorecendo a separação, enquanto que o seu aumento possui efeito contrário. Desta forma, observa-se que as composições de etanol no topo praticamente não se alteram.

A vazão de destilado aumenta quando ocorre diminuição da razão de refluxo e é reduzida quando a mesma aumenta, conforme era esperado. A vazão de produto de fundo, conseqüentemente, diminui para uma redução na razão de refluxo e aumenta para uma variação positiva na mesma, como pode ser verificado na Figura 4.58.

Observa-se que os perfis de vazão de produto de fundo com o tempo para as variações na razão de refluxo apresentam comportamento semelhante aos da Figura 4.3. Para a perturbação positiva, ocorre um aumento na vazão de produto de fundo até um valor máximo logo após a aplicação da perturbação. Com o passar do tempo este valor diminui até o novo estado estacionário que é maior que o inicial. No caso da perturbação negativa, ocorre uma diminuição na vazão de produto de fundo até um valor mínimo assim que a perturbação é aplicada. Este valor aumenta com o passar do tempo até o novo estado estacionário que é menor que o inicial.

A composição de etanol no fundo aumenta no caso de perturbação positiva na razão de refluxo, segundo a Figura 4.59, enquanto que a composição de sal no fundo diminui, conforme a Figura 4.60. Como a concentração de sal aumenta com a diminuição na razão de refluxo, então a temperatura de fundo também aumenta para este caso conforme pode ser observado na Figura 4.61.

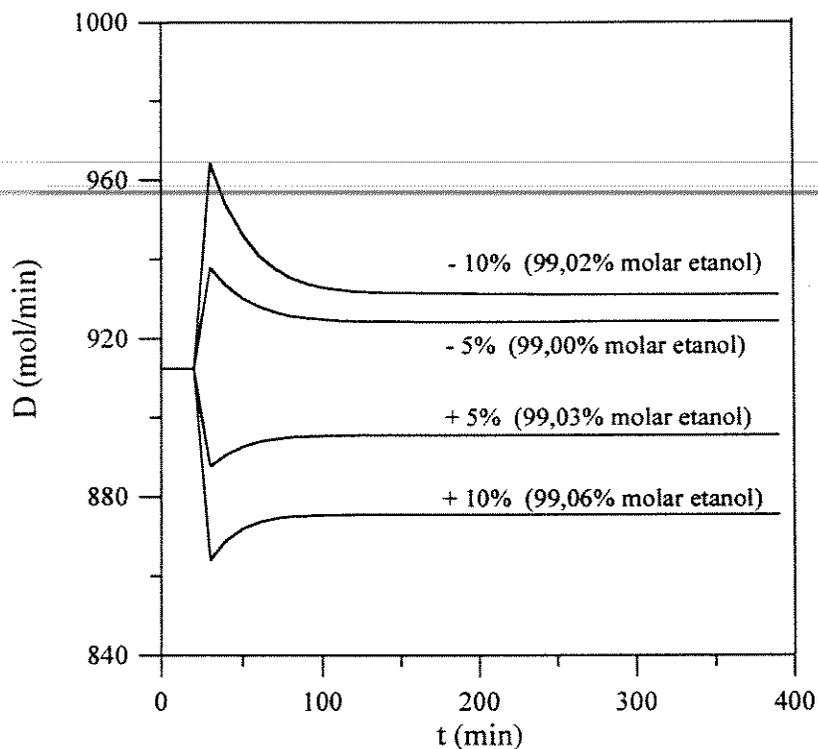


Figura 4.57 – Vazão de Destilado para Alteração na Razão de Refluxo

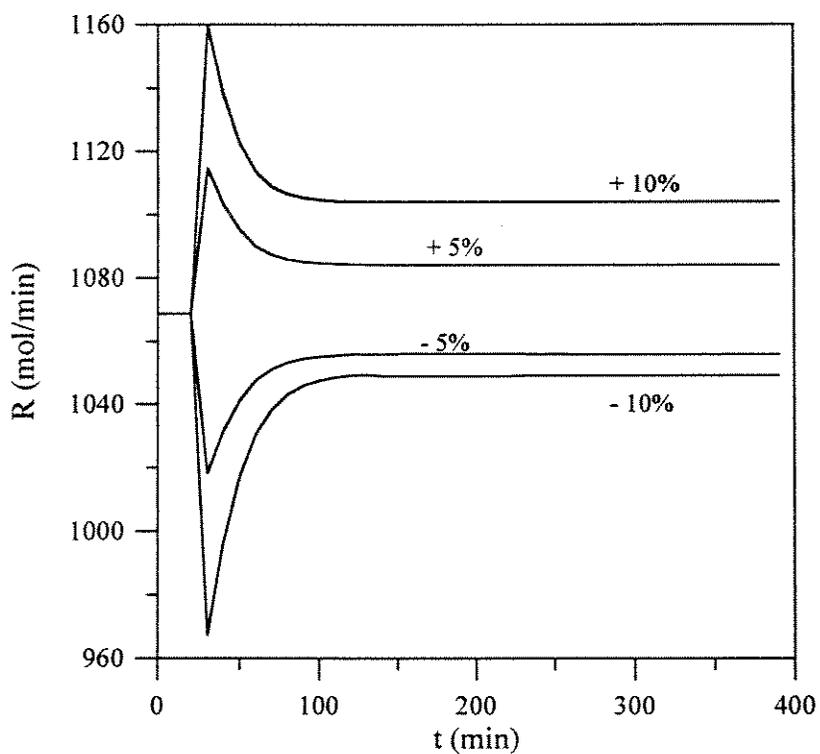


Figura 4.58 – Vazão de Produto de Fundo para Alteração na Razão de Refluxo

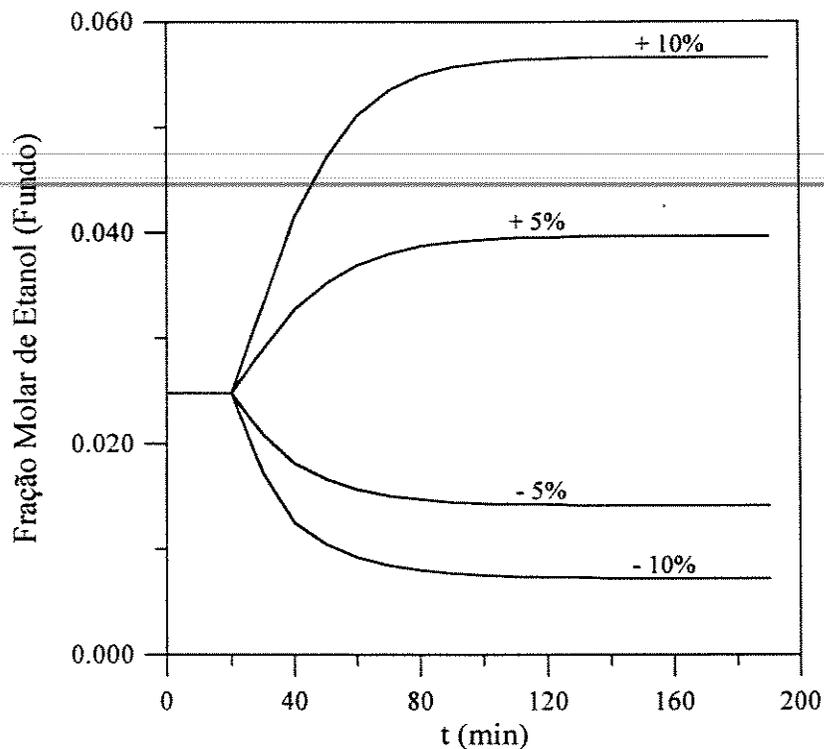


Figura 4.59 – Fração Molar de Etanol (Fundo) para Alteração na Razão de Refluxo

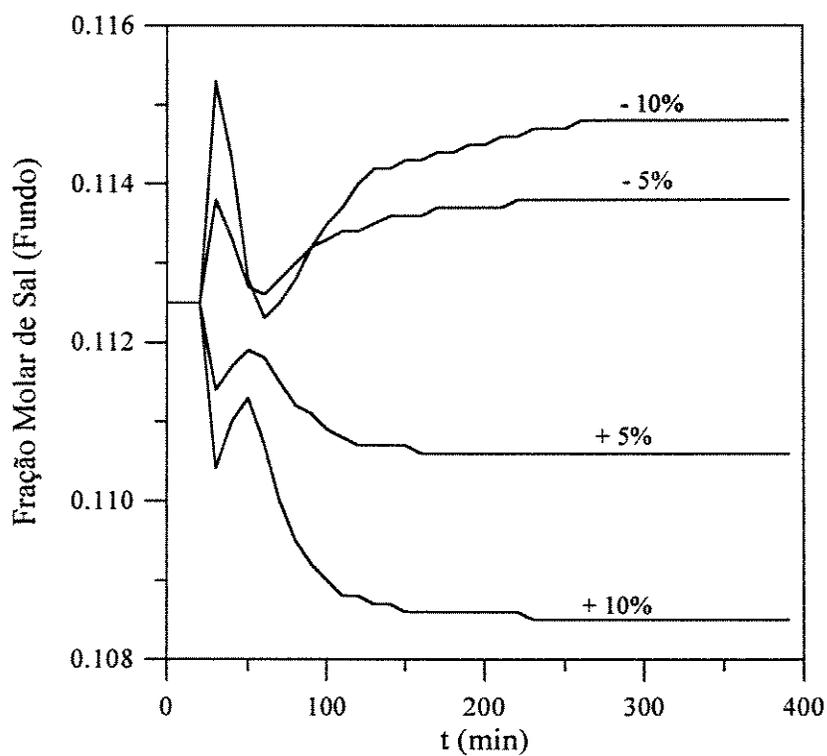


Figura 4.60 – Fração Molar de Sal (Fundo) para Alteração na Razão de Refluxo

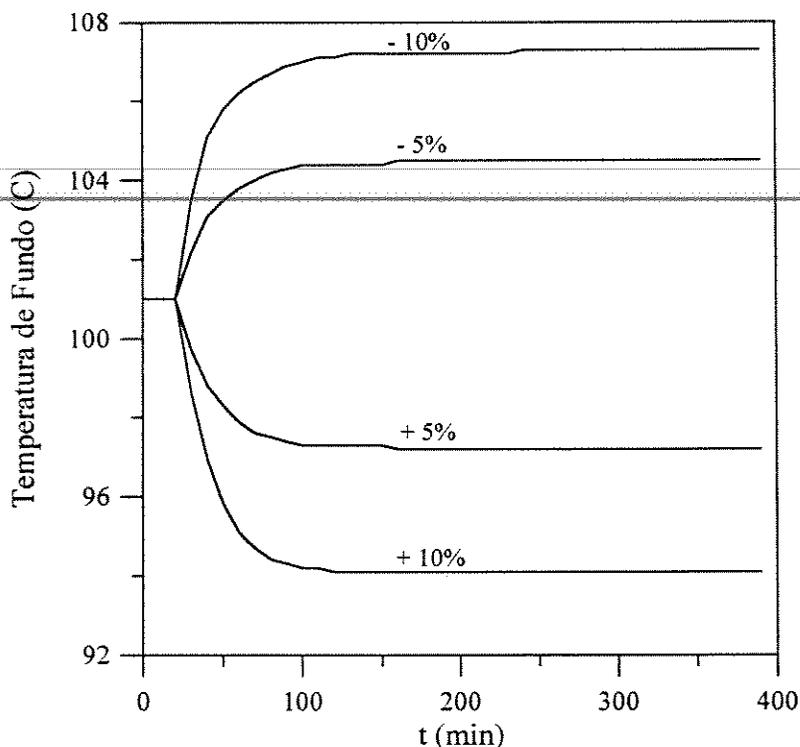


Figura 4.61 – Temperatura de Fundo para Alteração na Razão de Refluxo

4.2.2.2 – Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

Para analisar a influência da vazão de alimentação de solventes sobre as vazões, composições e temperaturas no topo e no fundo da coluna foram dadas as seguintes perturbações: aumento de 5% e 10% na vazão de alimentação de solventes e redução de 5% e 10% na mesma. Perturbações negativas maiores que 10% apresentam concentrações de sal no fundo maiores que o limite máximo imposto pelo modelo termodinâmico.

As Figuras 4.62 e 4.67 apresentam os perfis de vazões de destilado e produto de fundo com o tempo para as perturbações na vazão de alimentação de solventes, respectivamente. Em ambos os casos, pode-se observar que o aumento na vazão de alimentação de solventes proporciona o aumento das vazões de destilado e produto de fundo e que a sua redução leva a uma diminuição nas mesmas. Comparando os perfis obtidos na Figura 4.63, pode-se observar que as variações na vazão de alimentação de solventes fornecem respostas muito simétricas para os perfis de vazão de produto de fundo com o tempo. Os comportamentos observados nestas Figuras lembram os das Figuras 4.18 e 4.19.

A redução na vazão de alimentação de solventes proporciona um aumento na concentração de sal na coluna, favorecendo o aumento da concentração de etanol no topo, conforme a Figura 4.64. Esta Figura mostra o mesmo comportamento da Figura 4.20 que também possuem alimentação de solventes com um teor de etanol inferior à uma concentração azeotrópica e vazão de alimentação de sal relativamente alta, mas apresenta tendências opostas à da Figura 4.43 que possuem alimentação de solventes com elevado teor de etanol e vazão de alimentação de sal baixa.

A Figura 4.65 mostra que a composição de etanol no fundo aumenta quando a perturbação na vazão de alimentação de solventes é positiva. Para uma redução na variável perturbada, observa-se igualmente diminuição na composição de etanol no fundo.

A Figura 4.66 apresenta os perfis de composição de sal no fundo com o tempo para as perturbações na vazão de alimentação de solventes. Verifica-se que a redução na vazão de alimentação de solventes leva a um aumento na composição, enquanto que a perturbação positiva provoca a diminuição da mesma. A temperatura de fundo apresenta comportamento semelhante, pois o aumento da concentração de sal no fundo proporciona um aumento da temperatura de fundo da coluna, segundo a Figura 4.67.

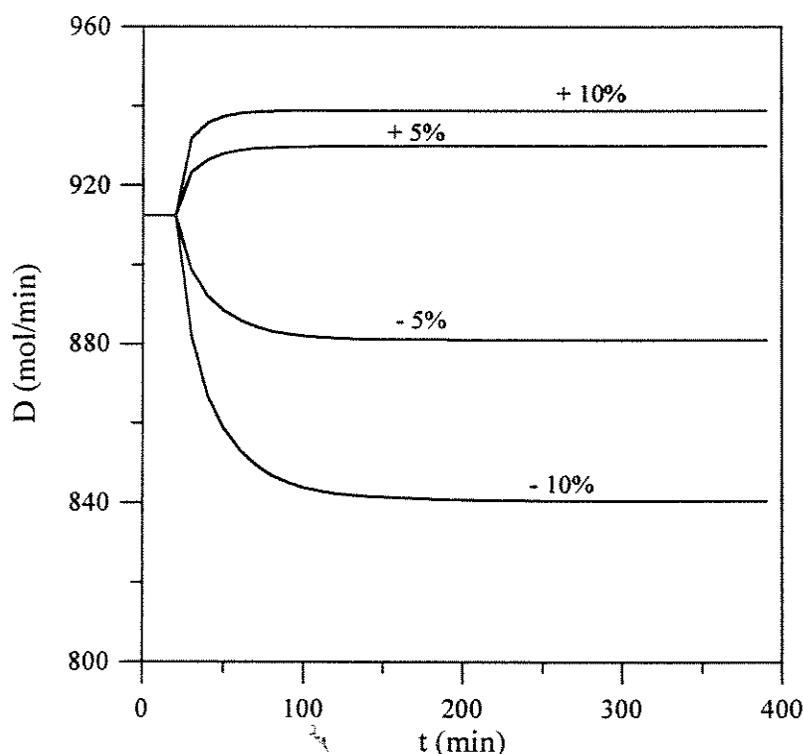


Figura 4.62 – Vazão de Destilado para Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

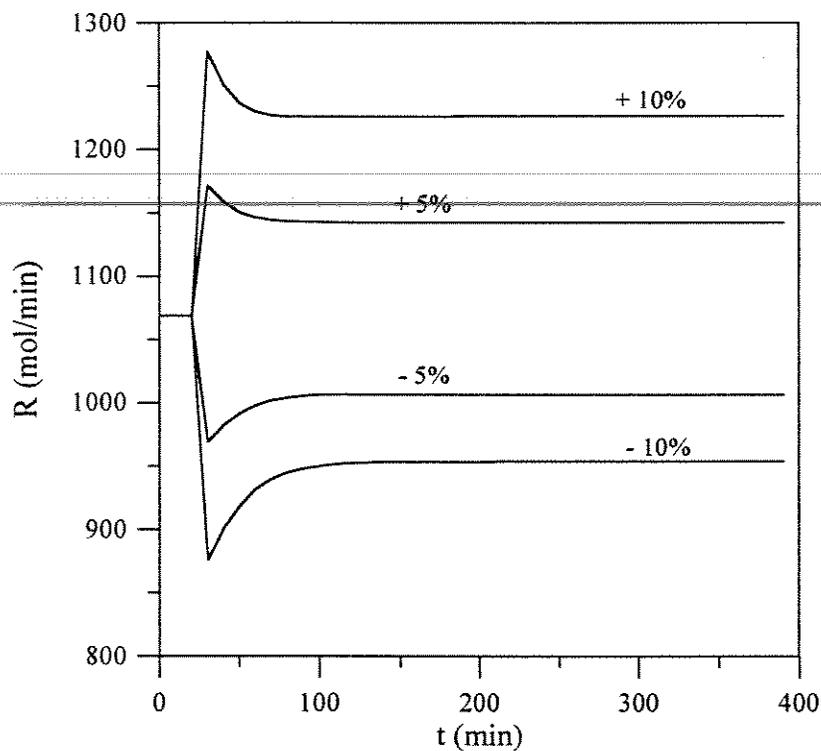


Figura 4.63 – Vazão de Produto de Fundo para Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

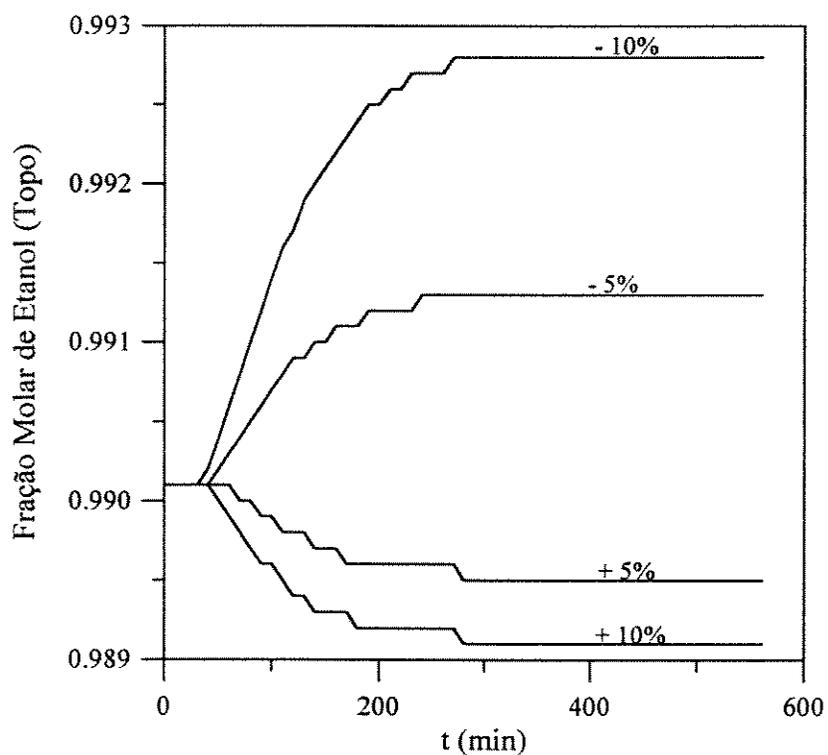


Figura 4.64 – Fração Molar de Etanol (Topo) para Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

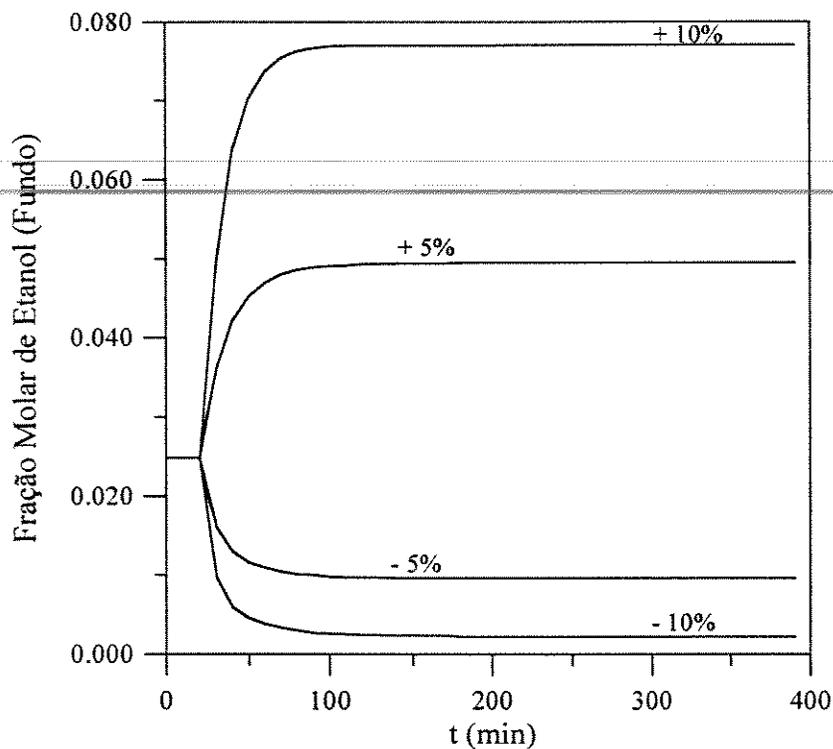


Figura 4.65 – Fração Molar de Etanol (Fundo) para Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

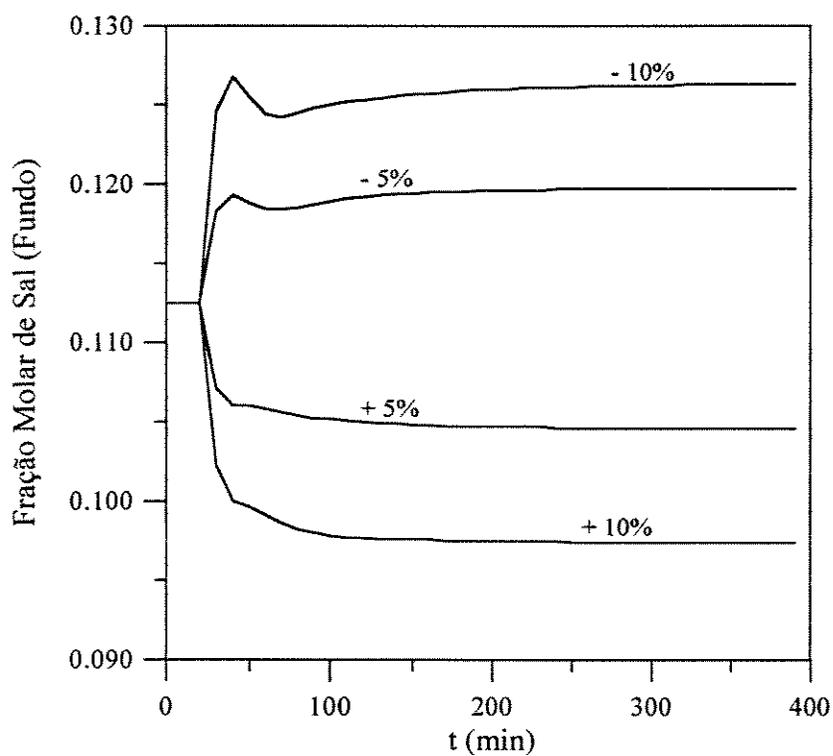


Figura 4.66 – Fração Molar de Sal (Fundo) para Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

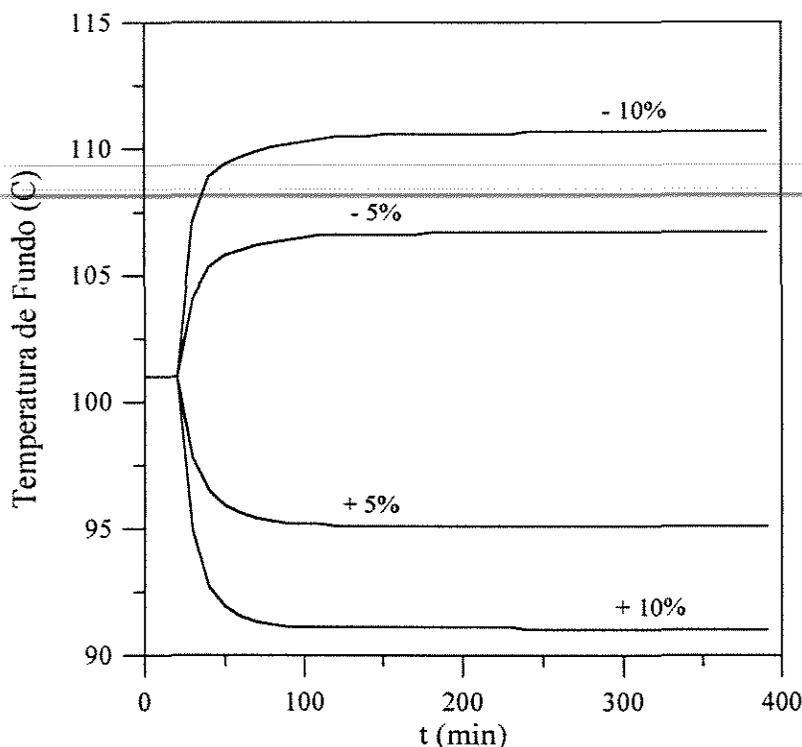


Figura 4.67 – Temperatura de Fundo para Alteração na Vazão de Alimentação de Solventes

4.2.2.3 – Alteração na Vazão de Alimentação de Sal

As Figuras 4.68 a 4.73 apresentam o comportamento das vazões, composições e temperaturas no topo e no fundo da coluna para as seguintes perturbações: aumento de 5% e 10% na vazão de alimentação de sal e redução de 5% e 10% na mesma. Perturbações positivas maiores que 10% apresentam valores de fração molar de sal no fundo superiores ao limite máximo do modelo termodinâmico.

A Figura 4.68 apresenta os perfis de vazão de destilado com o tempo para as perturbações na vazão de alimentação de sal. Observa-se que no momento da aplicação da perturbação positiva há um aumento na vazão de destilado e com o passar do tempo ocorre a sua diminuição até atingir o novo estado estacionário que apresenta vazão de destilado menor que o estado estacionário inicial. A perturbação negativa assim que é aplicada provoca uma diminuição na vazão de destilado que aumenta ao passar do tempo atingindo o novo estado estacionário, apresentando vazão de destilado maior que o estado estacionário inicial. Comportamento semelhante é observado na Figura 4.24, entretanto verifica-se maiores variações em termos de valores absolutos na Figura 4.68.

Conforme mencionado anteriormente, o sal é retirado da coluna através da corrente de fundo, então o aumento na vazão de alimentação de sal proporciona um aumento na vazão de produto de fundo e a sua redução provoca diminuição na mesma, conforme pode ser observado na Figura 4.69. Neste caso, os perfis obtidos lembram os perfis da Figura 4.47, mas com maiores valores absolutos.

O aumento na vazão de alimentação de sal proporciona um aumento na concentração de sal na coluna, favorecendo o aumento da concentração de etanol no topo enquanto que a sua redução provoca um efeito contrário, conforme a Figura 4.70.

A Figura 4.71 apresenta os perfis de composição de etanol no fundo com o tempo para as perturbações estudadas. Observa-se que a perturbação positiva na vazão de alimentação de sal assim que é aplicada proporciona o aumento da composição de etanol no fundo até um valor máximo a partir do qual ocorre uma redução na mesma, atingindo um estado estacionário menor que o inicial. Para a perturbação negativa ocorre o inverso.

A Figura 4.72 mostra os perfis de composição de sal no fundo com o tempo para as alterações na vazão de alimentação de sal. Pode-se observar nesta Figura que a composição de sal no fundo aumenta quando a vazão de alimentação de sal aumenta e diminui para uma perturbação negativa. A temperatura de fundo apresenta comportamento semelhante, segundo a Figura 4.73.

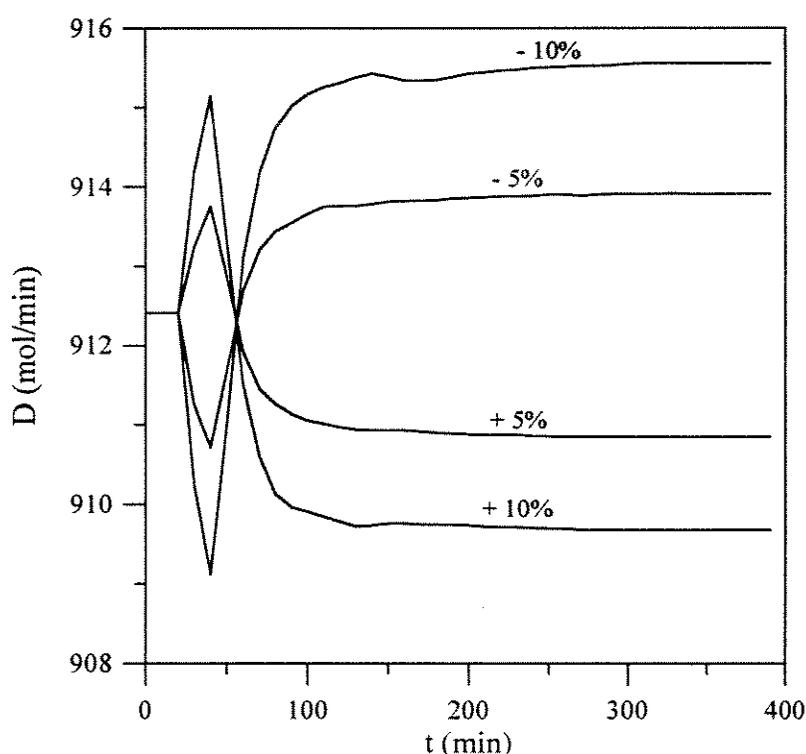


Figura 4.68 – Vazão de Destilado para Alteração na Vazão de Alimentação de Sal

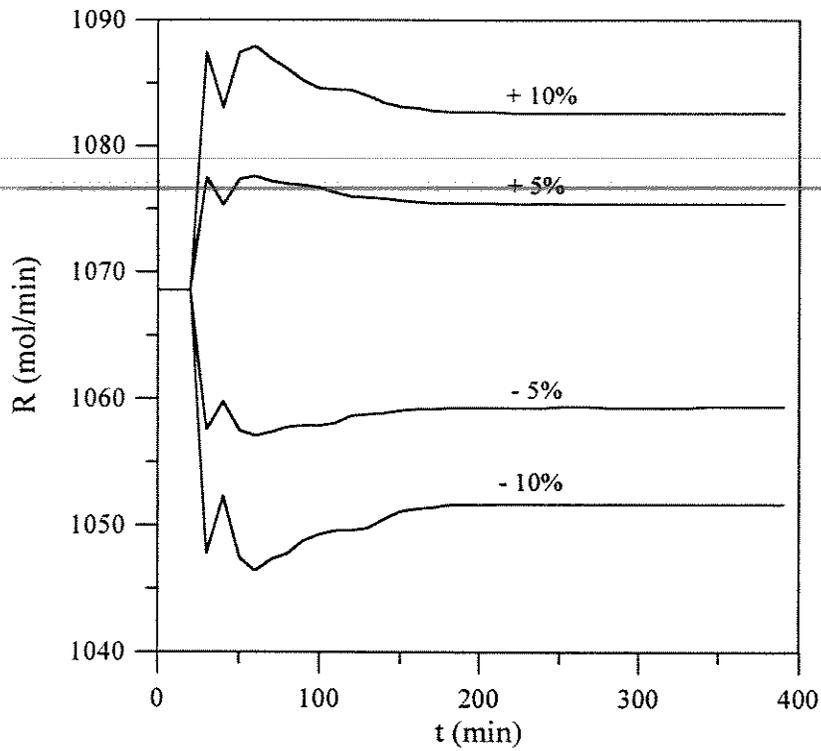


Figura 4.69 – Vazão de Produto de Fundo para Alteração na Vazão de Alimentação de Sal

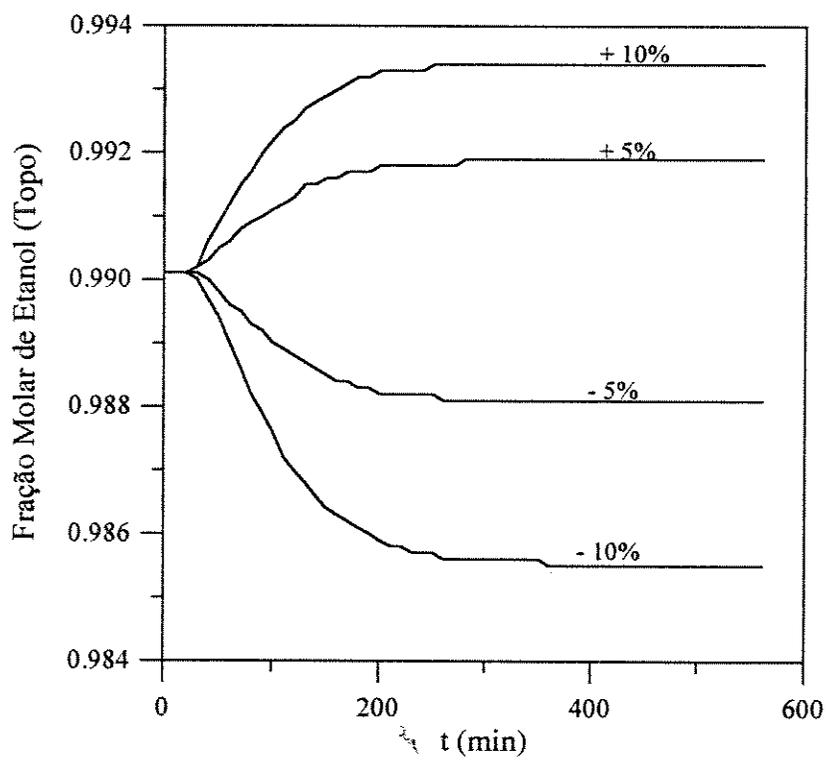


Figura 4.70 – Fração Molar de Etanol (Topo) para Alteração na Vazão de Alimentação de Sal

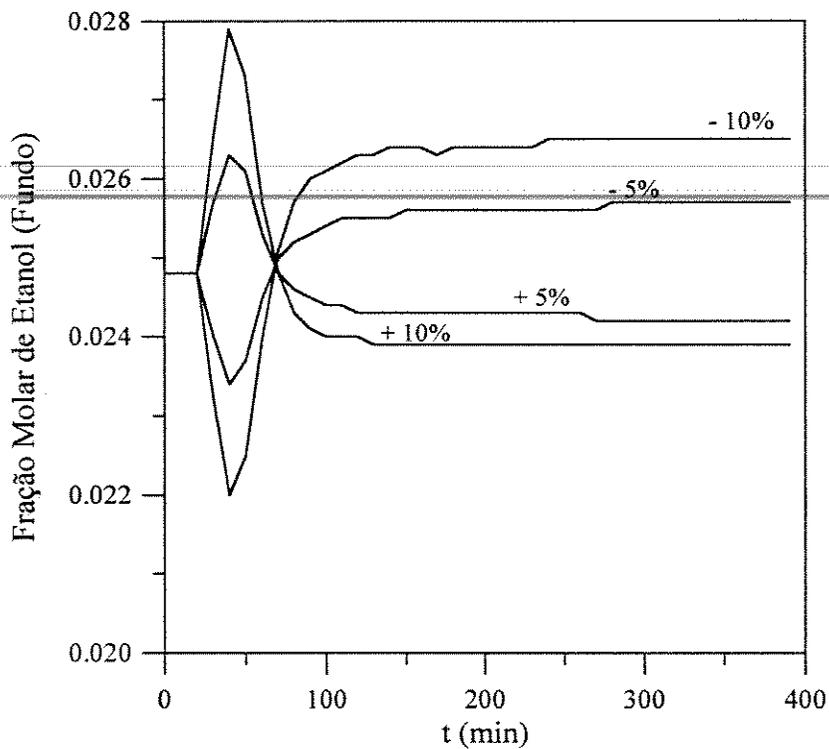


Figura 4.71 – Fração Molar de Etanol (Fundo) para Alteração na Vazão de Alimentação de Sal

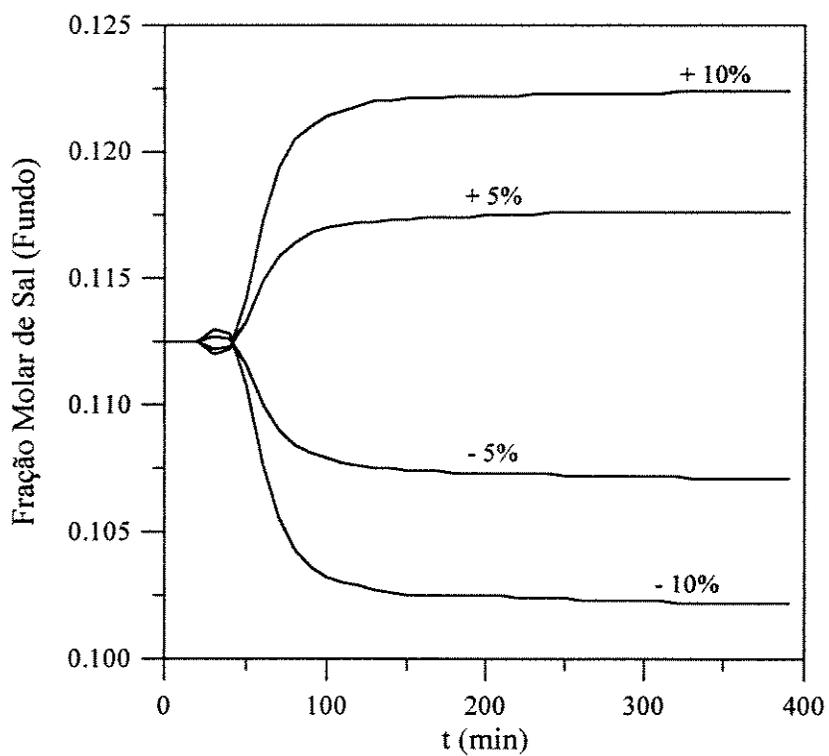


Figura 4.72 – Fração Molar de Sal (Fundo) para Alteração na Vazão de Alimentação de Sal

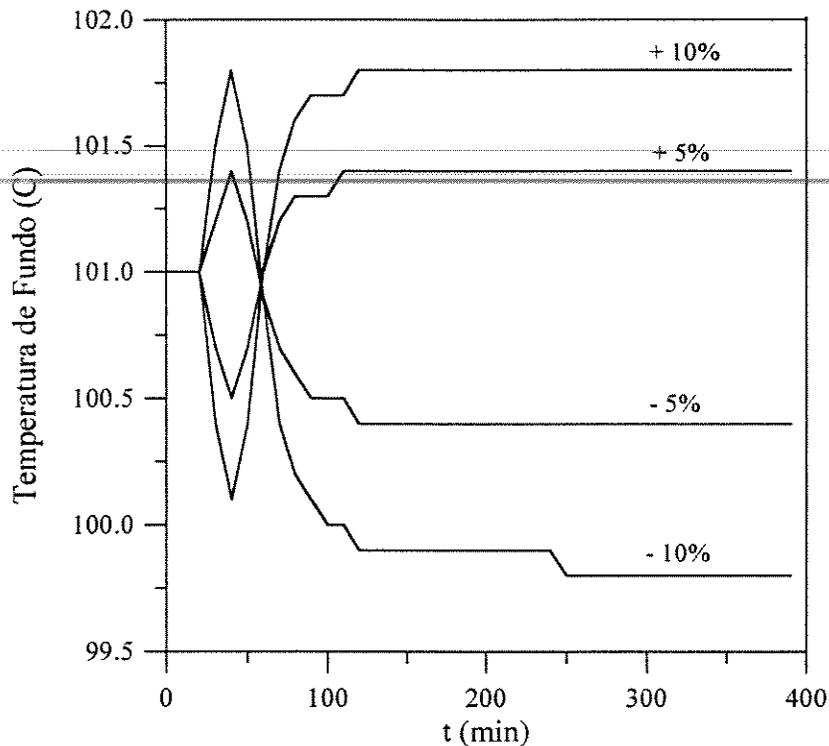


Figura 4.73 – Temperatura de Fundo para Alteração na Vazão de Alimentação de Sal

4.2.2.4 – Alteração na Potência do Refervedor

As Figuras 4.74 a 4.79 apresentam o comportamento das vazões, composições e temperaturas no topo e no fundo da coluna para as seguintes perturbações: aumento de 5% e 10% na potência do refervedor e redução de 5% e 10% na mesma. Perturbações positivas maiores que 10% apresentam concentrações de sal no fundo maiores que o limite máximo imposto pelo modelo termodinâmico.

O aumento na potência do refervedor proporciona um aumento na vazão de vapor da coluna, provocando um aumento na vazão de destilado enquanto que a sua redução exerce efeito oposto, conforme a Figura 4.74. Conseqüentemente, o aumento na potência do refervedor proporciona uma diminuição na vazão de produto de fundo e a sua redução provoca aumento na mesma, conforme pode ser observado na Figura 4.75. No momento da aplicação da perturbação negativa, observa-se o aumento da vazão de produto de fundo que com o passar do tempo diminui até o novo estado estacionário e para a perturbação positiva ocorre a diminuição da vazão sendo que ao passar do tempo a mesma aumenta até atingir o

novo estado estacionário. Este comportamento também é observado nas outras colunas estudadas.

A redução na potência do refeedor proporciona um aumento na concentração de etanol no topo enquanto que o seu aumento provoca um efeito contrário, conforme a Figura 4.76.

A composição de etanol na corrente de fundo aumenta com a redução na potência do refeedor e diminui no caso de uma perturbação positiva, segundo mostrado na Figura 4.77.

As Figuras 4.78 e 4.79 mostram os perfis de composição de sal e temperatura no fundo com o tempo, respectivamente, quando é aplicada uma perturbação na vazão de alimentação de sal. Pode-se observar que o aumento na potência do refeedor proporciona aumento nas composição de sal assim como na temperatura de fundo, enquanto que a sua diminuição provoca redução nas mesmas. Na Figura 4.78 observa-se que no momento logo após a perturbação positiva, ocorre um aumento na composição de sal no fundo que com o passar do tempo diminui até o novo estado estacionário e que a perturbação negativa apresenta uma diminuição na composição de sal imediatamente após a sua aplicação e com o passar do tempo aumenta até o novo estado estacionário.

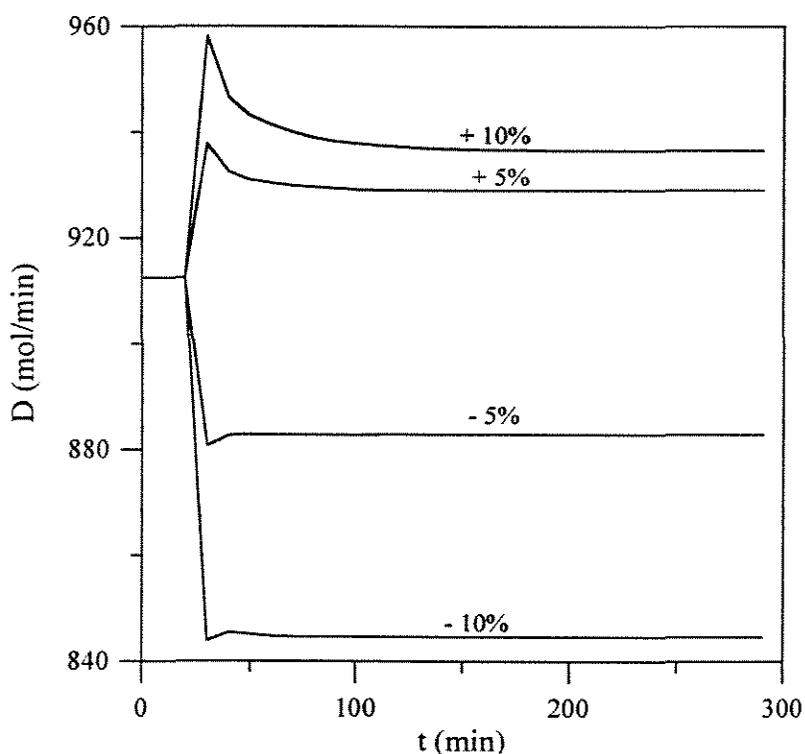


Figura 4.74 – Vazão de Destilado para Alteração na Potência do Refeedor

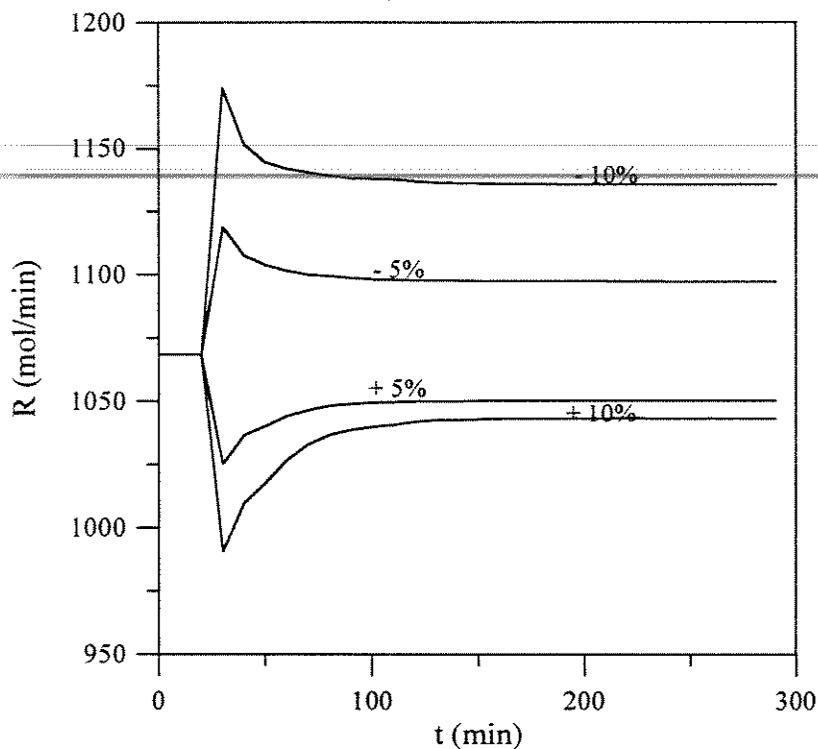


Figura 4.75 – Vazão de Produto de Fundo para Alteração na Potência do Refeedador

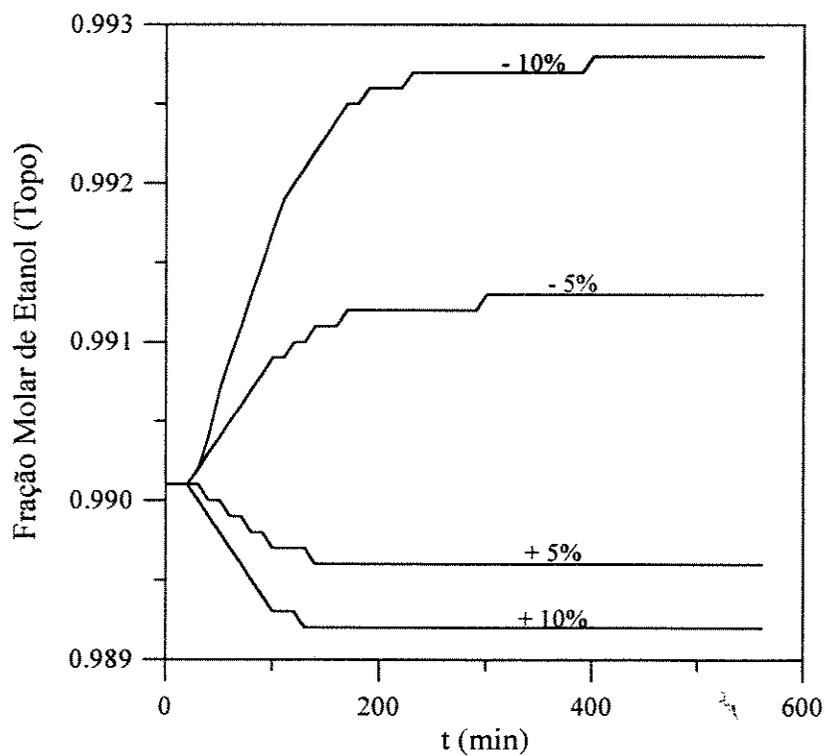


Figura 4.76 – Fração Molar de Etanol (Topo) para Alteração na Potência do Refeedador

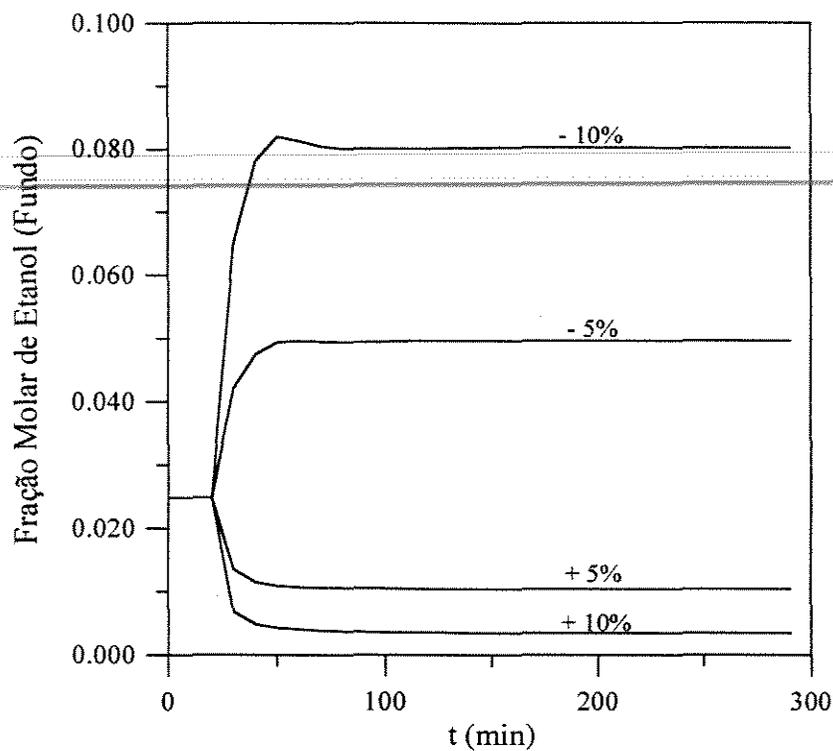


Figura 4.77 – Fração Molar de Etanol (Fundo) para Alteração na Potência do Refervedor

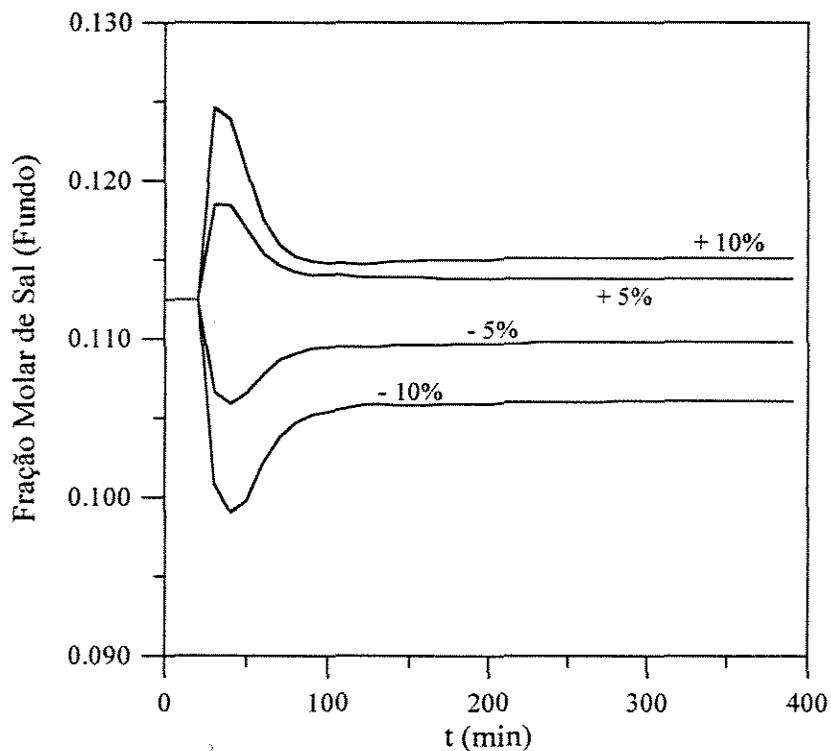


Figura 4.78 – Fração Molar de Sal (Fundo) para Alteração na Potência do Refervedor

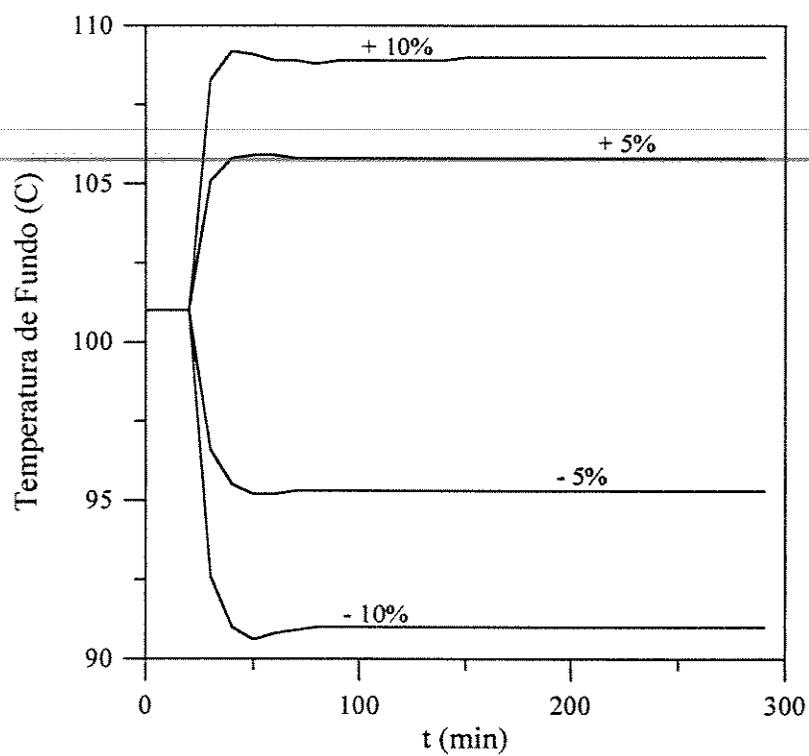


Figura 4.79 – Temperatura de Fundo para Alteração na Potência do Refervedor

5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS

A seguir serão apresentadas as conclusões obtidas das análises dos resultados das simulações realizadas assim como as sugestões para os próximos trabalhos na área de modelagem e simulação da destilação extrativa salina.

5.1 - Conclusões

O modelo nos permitiu estudar a dinâmica de colunas de destilação utilizando efeito salino através da simulação para a separação de etanol-água com acetato de potássio. As equações diferenciais foram integradas pelo método explícito de Runge-Kutta-Gill. Os perfis de vazão, composição e temperatura com o tempo para perturbações na razão de refluxo, na vazão de alimentação de solventes, na vazão de alimentação de sal e na potência do refeedor foram obtidos, considerando a alimentação de solventes com diferentes concentrações de etanol a saber 10,65% molar, 82,85% molar e 50% molar em etanol.

A coluna operando com alimentação 10,65% molar em etanol permitiu obter etanol anidro e maior versatilidade em termos de perturbações. Neste caso, a vazão de alimentação de sal foi estimada em termos da solubilidade de sal em etanol anidro, pois a alimentação de sal está localizada no topo onde a concentração de etanol é alta. Apesar da flexibilidade desta coluna, para casos em que o sal necessita ser recuperado, o processo mostra-se bastante difícil devido à grande quantidade de solução salina diluída a ser separada.

Na coluna operando com alimentação concentrada em etanol, utilizando concentração próxima a do azeótropo, verificou-se a existência de muitos problemas de operação além de não ser possível obter etanol anidro em virtude da pequena vazão da corrente de fundo que impõe valores baixos de vazão de sal alimentado.

A coluna operando com alimentação 50% molar em etanol apresentou uma concentração de etanol no topo satisfatória. O procedimento adotado para escolher a vazão de alimentação de sal foi o mesmo da alimentação 82,85% molar em etanol.

Para perturbações negativas e positivas de mesma intensidade na razão de refluxo, observou-se que as composições de etanol no topo para as alimentações 10,65% molar e 50% molar em etanol praticamente não se alteram, pois a diminuição da razão de refluxo causa aumento da concentração de sal favorecendo a separação, enquanto que o seu aumento possui efeito contrário. A alimentação 82,85% molar em etanol apresentou aumento da concentração de etanol no topo para um aumento da razão de refluxo. Neste caso, a alimentação de solventes é rica em etanol e a vazão de alimentação de sal é muito baixa, então o aumento da razão de refluxo favorece o aumento da concentração de etanol no topo. Em todos os casos foi observado que a vazão de destilado aumenta com a redução da razão de refluxo e o inverso também é verificado. Para a vazão de produto de fundo e composição de etanol no fundo, observou-se que o aumento da razão de refluxo proporciona o aumento de ambas as variáveis e a sua redução exerce efeito oposto nas alimentações estudadas.

Os estados estacionários finais para as vazões de destilado e produto de fundo considerando alterações na razão de refluxo foram atingidos nos primeiros 220 minutos de operação no caso da alimentação 10,65% molar em etanol e nos primeiros 300 minutos para as demais alimentações. Os novos estados estacionários para as composições no caso das alimentações 10,65% molar, 82,85% molar e 50% molar em etanol foram alcançados nos primeiros 140 minutos, 350 minutos e 250 minutos, respectivamente. Os tempos de estabilização para a temperatura de fundo nestas alimentações foram atingidos nos primeiros 140 minutos, 120 minutos e 250 minutos, respectivamente.

Através das alterações na vazão de alimentação de solventes, observou-se que as alimentações 10,65% molar e 50% molar em etanol apresentam comportamentos semelhantes em termos de vazões de destilado e produto de fundo e composições de etanol no topo e no fundo da coluna, ou seja, o aumento da vazão de alimentação de solventes proporciona o aumento das vazões de destilado e produto de fundo assim como da concentração de etanol no fundo, enquanto que a composição de etanol no topo diminui. A redução da vazão de alimentação de solventes apresenta efeito contrário ao observado no caso anterior. A vazão de destilado e a

composição de etanol no topo para um aumento na vazão de alimentação de solventes da alimentação 82,85% molar em etanol praticamente não se alteram, enquanto que a vazão de produto de fundo e a concentração de etanol no fundo da coluna apresentam comportamento semelhante ao observado nas outras alimentações.

As vazões de destilado e produto de fundo para a alimentação de 10,65% molar em etanol alcançam os seus respectivos estados estacionários nos primeiros 200 minutos de operação, considerando alteração na vazão de alimentação de solventes. No caso das alimentações de 82,85% molar e 50% molar em etanol, os novos estados estacionários são alcançados nos primeiros 350 minutos de operação. Os novos estados estacionários para as composições no caso das alimentações 10,65% molar, 82,85% molar e 50% molar em etanol foram alcançados nos primeiros 140 minutos, 350 minutos e 300 minutos, respectivamente. No caso das temperaturas de fundo para estas alimentações, os tempos de estabilização foram atingidos nos primeiros 100 minutos, 250 minutos e 300 minutos, respectivamente.

Quando a vazão de alimentação de sal é aumentada a concentração de sal na coluna aumenta, favorecendo o aumento da concentração de etanol no topo. Observa-se que a vazão de destilado diminui com o aumento da vazão de alimentação de sal, mas apresenta pouca variação em termos de valores absolutos. O sal é retirado da coluna através da corrente de fundo, então o aumento da vazão de alimentação de sal proporciona o aumento na vazão de produto de fundo. A concentração de etanol no fundo diminui para o aumento da vazão de alimentação de sal. Quando a vazão de alimentação de sal é reduzida, observa-se comportamento inverso ao apresentado anteriormente.

Os estados estacionários finais para as vazões de destilado e produto de fundo considerando alterações na vazão de alimentação de sal foram atingidos nos primeiros 150 minutos de operação no caso da alimentação 10,65% molar em etanol e nos primeiros 300 minutos para as demais alimentações. Os novos estados estacionários para as composições no caso das alimentações 10,65% molar, 82,85% molar e 50% molar em etanol foram alcançados nos primeiros 160 minutos, 300 minutos e 350 minutos, respectivamente. Os tempos de estabilização para a temperatura de fundo nestas alimentações foram atingidos nos primeiros 120 minutos, 300 minutos e 250 minutos, respectivamente.

Para perturbações na potência do refeedor, observou-se que as alimentações 10,65% molar, 82,85% molar e 50% molar em etanol apresentam comportamentos semelhantes em termos de vazões de destilado e produto de fundo e composições de etanol no topo e no fundo da coluna. O aumento da potência do refeedor proporciona o aumento na vazão de vapor da coluna, provocando o aumento na vazão de destilado. Consequentemente, a vazão de produto de fundo diminui para o aumento na potência do refeedor. As concentrações de etanol no topo e no fundo diminuem com o aumento da potência do refeedor. No caso da redução da potência do refeedor, observa-se comportamento inverso ao apresentado anteriormente.

Os estados estacionários finais para as vazões de destilado e produto de fundo considerando alterações na potência do refeedor foram atingidos nos primeiros 150 minutos de operação, 350 minutos e 250 minutos no caso das alimentações 10,65% molar, 82,85% molar e 50% molar em etanol, respectivamente. Os novos estados estacionários para as composições no caso destas alimentações foram alcançados nos primeiros 180 minutos, 350 minutos e 350 minutos, respectivamente. Os tempos de estabilização para a temperatura de fundo nestas alimentações foram atingidos nos primeiros 100 minutos, 200 minutos e 150 minutos, respectivamente.

Os resultados obtidos mostraram perfis bem definidos tanto no regime transiente quanto no novo estado estacionário facilitando o estudo posterior de estratégias de controle.

Observou-se que determinadas perturbações como por exemplo reduções da razão de refluxo e vazão de alimentação de solventes assim como aumentos da vazão de alimentação de sal e potência do refeedor favorecem o aumento da concentração de sal no fundo da coluna podendo saturar o refeedor conforme a intensidade da perturbação. Isto foi verificado nas colunas operando com alta concentração de etanol na alimentação de solventes. Para a coluna operando com baixa concentração de etanol na alimentação foi observado que certas perturbações, ou seja, reduções da razão de refluxo, vazão de alimentação de solventes e potência do refeedor assim como aumento da vazão de alimentação de sal proporcionam o aumento da concentração de sal na corrente de refluxo e nos pratos do topo da coluna. Esta região é rica em etanol e portanto deve ser observado a solubilidade do sal em etanol anidro.

5.2 – Sugestões para os Próximos Trabalhos

Utilizar o modelo para simulação dinâmica de colunas de destilação extrativa salina no estudo de estratégias de controle para se concluir sobre a viabilidade de sua utilização.

Utilizar uma subrotina de controle de passo no método Runge-Kutta-Gill para a integração das equações diferenciais.

Estudo mais detalhado do processo envolvendo o custo de aquisição do sal, a quantidade do mesmo necessária e seu custo de recuperação por evaporação e secagem para verificar a viabilidade desta alternativa.

Testar outros sais que possuem disponibilidade de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor que possam ser ajustados ao modelo termodinâmico e possibilidade de utilização industrial. No caso do acetato de potássio estudado, determinar o equilíbrio líquido-vapor para maiores concentrações.

Determinar o equilíbrio líquido-vapor para sais que podem ser utilizados como insumo agrícola eliminando a necessidade de recuperação.

A inexistência de dados publicados sobre a hidrodinâmica de operação da coluna de destilação salina tais como a quantidade de líquido retido sobre os pratos e a eficiência dos pratos dificulta o programa de simulação. A obtenção desses dados através de estudos experimentais é necessário para que os mesmos sejam utilizados nas simulações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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. (1980), "Distillation Modeling of Ethanol Recovery and Dehydration Processes for Ethanol and Gasohol", Chemical Engineering Progress, 76 (9) : 78-85.

Céspedes Jiménez, A.P. (1995), "Modelagem e Simulação de Colunas de Destilação Extrativa Salina", Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas.

Cho, Y.S. e Joseph, B. (1983), "Reduced-Order Steady-State and Dynamic Models for Separation Process. Part II. Application to Nonlinear Multicomponent Systems", AIChE Journal, 29 (2) : 270-276.

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.

Costa Novella, E. e Moragues Tarrasó, J. (1952), "Destilacion Modificada de Mezclas Liquidas Binarias. II . Efecto Salino en el Equilibrio Vapor-Liquido del Sistema Etanol-Agua Saturado com Acetato Potassico e Cloruro Cuprico", Anales de Fisica e Quimica, 6B : 441-448.

Fuentes, C. e Luyben, W.L. (1982), "Comparison of Energy Models for Distillation Columns", Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 21 : 323-325.

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.

Gani, R., Ruiz, C. A. e Cameron, I.T. (1986), "A Generalized Model for Distillation Columns-I. Models Description and Applications", Computers and Chemical Engineering, 10 (3) : 181-198.

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.

Handbook of Chemistry and Physics (1990), 70ª Edição, New York, McGraw-Hill, Inc..

International Critical Tables (1928), New York, McGraw-Hill, Inc..

Kister, H.Z. (1992), "Distillation Design", New York, McGraw-Hill, Inc..

Kooijman, H.A. e Taylor, R. (1995), "A Nonequilibrium Model for Dynamic Simulation of Tray Distillation Columns", AIChE Journal, 41 (8) : 1852-1863.

Luyben, W.L. (1982), "Process Modeling, Simulation, and Control for Chemical Engineers", McGraw-Hill International Book Company, International Student Edition.

Merenda, 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.

Merenda, D. e Furter, W.F. (1971), "Vapor-Liquid Equilibrium in Alcohol-Water Systems Containing Dissolved Acetate Salts", AIChE Journal, 17 (1) : 38-42.

Michelsen, M.L. (1976), "An Efficient General Purpose Method for the Integration of Stiff Ordinary Differential Equations", AIChE Journal, 22 (3) : 594-597.

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.

Neuburg, H.J. e Perez-Correa, J.R. (1994), "Dynamic and Steady State Modelling of a Pilot Binary Tray Distillation Column", Latin American Applied Research, 24 : 1-15.

Pereira, R.S. (1994), "Modelagem e Simulação Dinâmica de Colunas de Destilação a Partir de Modelos de Ordem Reduzida", Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas.

Perry, R.H. e Green, D.W. (1984), "Perry's Chemical Engineers's Handbook", 6ª Edição, New York, McGraw-Hill, Inc..

Ranzi, E., Faravelli, T., Rovaglio, M., Domenichini, R. e Biardi, G. (1987), "A General Program for Dynamic Simulation of Multicomponent Distillation Columns", Institution of Chemical Engineers Symposium Series, 104 (1) : A87-A102.

Reid, R.C., Prausnitz, J.M. e Sherwood, T.K. (1977), "The Properties of Gases and Liquids", 3ª Edição, McGraw-Hill, Inc..

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. (1983), "Prediction of the Salt Effect on the Vapor-Liquid Equilibrium of Binary Mixtures", Fluid Phase Equilibria, 9 (2) : 167-176.

Seinfeld, J.H., Lapidus, L. e Hwang, M. (1970), "Review of Numerical Integration Techniques for Stiff Ordinary Differential Equations", Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 9 (2) : 266-275.

Shreve, R.N. e Brink Jr., J.A. (1997), "Indústrias de Processos Químicos", 4ª Edição, Guanabara Koogan, Rio de Janeiro.

Treybal, R.E. (1980), "Mass-Transfer Operations", 3ª Edição, New York, McGraw-Hill, Inc..

Vargaftik, N.B. (1975), "Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases", 2ª Edição, John Wiley e Sons, Inc..

Zemp, R.J. (1989), "Desenvolvimento de um Ebuliômetro com Recirculação de Ambas as Fases para o Estudo do Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas Salinos", Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas.