



AUNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**AVALIAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ÁLCOOL ANIDRO EM
DESTILARIAS BRASILEIRAS**

Igor Dias de Assis Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Adilson J. de Assis

Uberlândia - MG

2018



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



**AVALIAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ÁLCOOL ANIDRO EM
DESTILARIAS BRASILEIRAS**

Igor Dias de Assis Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Adilson J. de Assis

**Monografia de graduação apresentada à
Universidade Federal de Uberlândia como
Parte dos requisitos necessários para a
Aprovação na disciplina Trabalho de
Conclusão de Curso do curso de Engenharia
Química.**

Uberlândia – MG

2018

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho à minha família, amigos e amores.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha família por todo o carinho, compreensão e amor que depositaram em mim nessa longa jornada. Agradeço – também – ao meu estimado professor, orientador e amigo Dr. Adilson José de Assis pela paciência, confiança e todo apoio que me deu durante essa passagem pela graduação, desde o primeiro período até o derradeiro. Me lembro de todos os amigos que fiz ao longo da minha estadia nessa prestigiada universidade e devo a eles meu mais sincero obrigado!

Não há vergonha na derrota enquanto o espírito for invicto.

– *Praetor Fenix*

Sumário

LISTA DE FIGURAS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 Introdução aos biocombustíveis.	2
2.2 Histórico e importância do etanol biocombustível no Brasil	4
2.3 Processo de produção do etanol	7
2.3.1 Processo de obtenção do etanol hidratado	7
2.3.2 Principais processos de desidratação do etanol	13
2.3.2.1 Separação por membranas	13
2.3.2.2 Alternância de pressão	15
2.3.2.3 Destilação extrativa.....	17
2.3.2.4 Separação por agentes sólidos	20
2.3.2.5 Destilação azeotrópica heterogênea	21
3. METODOLOGIA.....	25
3.1 Simulação	25
4. RESULTADOS.....	34
4.1 Análise paramétrica do decantador e otimização da planta	35
5. CONCLUSÃO	38
6. REFERÊNCIAS.....	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1: Biocombustível: um subconjunto de energia renovável	3
Figura 2. 2: Produção total de etanol no Brasil, 2008-2017.....	6
Figura 2. 3: Disposição das usinas sucroalcooleiras no Brasil.....	7
Figura 2. 4: Fluxograma do processo de produção do etanol.....	9
Figura 2. 5: Diagrama de fase de um azeótropo negativo.....	11
Figura 2. 6: Diagrama de fase de um azeótropo positivo.....	11
Figura 2. 7: Diagrama de fase para a mistura etanol-água.....	12
Figura 2. 8: Separação de uma mistura binária azeotrópica homogênea utilizando uma unidade de pervaporação entre duas colunas de destilação.	14
Figura 2. 9: Desidratação de etanol utilizando duas unidades de pervaporação e uma coluna de destilação.	15
Figura 2. 10: Diagrama temperatura x composição de um azeótropo binário com ponto de mínimo que é sensível a mudanças de pressão.	16
Figura 2. 11: Sequência de colunas no processo de destilação com alternância de pressão. .	17
Figura 2. 12: Processo de destilação extrativa com recuperação de entrainer.	19
Figura 2. 13: Representação de uma destilação simples seguida por uma destilação azeotrópica da mistura etanol-água.	21
Figura 2. 14: Mapa de curvas residuais da mistura ternária água-etanol-benzeno a 1 atm....	23
Figura 3. 1: Processo de desidratação do etanol por meio de destilação azeotrópica, simulado no COCO.....	25
Figura 3. 2: Processo de desidratação do etanol utilizando colunas de destilação azeotrópica.	26
Figura 3. 3: Processo preliminar da construção da planta.....	28
Figura 3. 4: Especificações termodinâmicas para a coluna T-01.....	29
Figura 3. 5: Especificação da coluna T-01.....	29
Figura 3. 6: Mapa das curvas residuais da mistura etanol-água-ciclohexano.	30
Figura 3. 7: Mapa de curvas residuais da mistura água-etanol-ciclohexano.....	31
Figura 3. 8: Especificações termodinâmicas para o decantador V-01.	32
Figura 3. 9: Continuação da construção da planta.	32
Figura 3. 10: Especificações da coluna T-02.	33
Figura 3. 11: Diagrama do processo em desenvolvimento.	33
Figura 4. 1: Decantador líquido-líquido.....	36

RESUMO

Existe um interesse industrial considerável em aumentar as margens de lucro em destilarias de álcool. Esse interesse deriva-se do grande número de colunas industriais em operação (as quais utilizam bastante energia) e do potencial de desenvolvimento de métodos de separação. Acerca dessa necessidade, as destilarias veem como opção a otimização do processo, obtenção do etanol de segunda geração, cogeração de energia elétrica, entre outras, de modo a minimizar o consumo de energia. Esse trabalho se insere no primeiro caso, otimizando um processo de produção de etanol anidro por meio da destilação azeotrópica com a utilização do ciclohexano como terceiro componente no que se refere ao gasto energético da planta. Essa simulação foi realizada no *software* COCO e utilizando o modelo NRTL para o cálculo dos parâmetros de interação binária. Após convergida a simulação foi efetuado uma análise de sensibilidade do decantador, em relação à temperatura, e logo em seguida uma otimização do gasto energético da planta.

Palavras-chave: colunas de destilação; destilarias; etanol; destilação azeotrópica; otimização do processo; produção de etanol; simulador

ABSTRACT

There is considerable industrial interest in increasing profit margins in alcohol distilleries. This interest stems from the large number of industrial columns in operation (which use a lot of energy) and the potential for developing separation methods. Regarding this need, distilleries see as an option the optimization of the process, obtaining second generation ethanol, cogeneration of electric energy, among others, in order to minimize energy consumption. This work is part of the first case, optimizing a process of production of anhydrous ethanol by azeotropic distillation with the use of cyclohexane as the third component in the energy expenditure of the plant. This simulation was performed using the *software* COCO employing the NRTL model to calculate the binary interaction parameters. After converging the simulation, a sensibility analysis of the decanter was carried out, relative to the temperature, and soon afterwards an optimization of the energy expenditure of the plant.

Keywords: azeotropic distillation; distillation column; distilleries; ethanol; ethanol production; process optimization; simulator

1. INTRODUÇÃO

Um futuro sustentável, em relação à utilização de energia e à conservação de recursos, depende bastante da participação das energias renováveis na matriz energética mundial, especialmente nos países em desenvolvimento. Tal aumento da participação pode ajudar a estender as reservas de combustíveis fósseis, além de ajudar no processo de redução das emissões de gases prejudiciais ao meio ambiente e permitir uma melhor segurança energética. O uso de energias ambientalmente sustentáveis é essencialmente necessário para atingir esses objetivos. No entanto, o maior desafio dessas tecnologias é que elas precisam, acima de tudo, ser economicamente viáveis. Dentro do cenário econômico, os conceitos de otimização de processos e eficiência energética são fundamentais nos processos que usam energias renováveis (FORTES E TRIVELIN, 2012).

Nesse contexto, a cana-de-açúcar tem sido uma das principais fontes de biomassa usada na produção de energia renovável nos últimos anos. Nessa indústria, o etanol combustível e cogeração de energia elétrica são produtos com grande capacidade de expansão. Apesar desse setor ser conhecido pela sua baixa eficiência em termos de uso de energia, a preocupação em relação à eficiência energética, tal como o tratamento e a eliminação de dejetos, está crescendo atualmente (FORTES E TRIVELIN, 2012).

De acordo com Gao et al. (2014), é um fato que o processo de produção do etanol possui uma deficiência energética, resultando num consumo excessivo de energia, principalmente nas áreas de reação e separação. Essas áreas são compostas principalmente de 3 operações: Fermentação, destilação e desidratação. Porém, essa deficiência energética abre grandes oportunidades para a otimização e redução do consumo energético.

De acordo com Bastidas e Gil (2010), a indústria de biocombustíveis e, em particular, o processo de produção de bioetanol estão exigindo da engenharia de processo respostas rápidas e fáceis sobre as tecnologias e condições ótimas para as quais elas possam ser usadas. O etanol é um dos biocombustíveis mais utilizados, o que contribui para diminuir os efeitos causados ao meio ambiente pelos combustíveis fósseis. Suas propriedades e sua origem renovável garante a sustentabilidade ambiental e a economia de processo. Na etapa final de desidratação, a qualidade do etanol é determinada pelas condições de operação, a tecnologia utilizada e seus benefícios relacionados à qualidade e custo do etanol. No Brasil e nos Estados Unidos – os dois maiores produtores de etanol do mundo – a destilação azeotrópica com ciclohexano, destilação extrativa com etilenoglicol e adsorção com peneiras moleculares são bastante usados, sendo a primeira o objeto de estudo desse trabalho.

Neste trabalho será abordada mais a fundo o processo de produção de etanol anidro através da destilação azeotrópica com ciclohexano e sua otimização. Simulações rigorosas no simulador COCO serão realizadas e algumas comparações com outras plantas da mesma esfera serão abordadas, assim como um estudo de sensibilidade de um decantador líquido-líquido.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo serão abordados os fundamentos teóricos e as publicações mais significativas que alicerçam esse trabalho, visando, principalmente, suas aplicações e fundamentos no entendimento da importância do etanol biocombustível no Brasil e no processo de obtenção de álcool.

2.1 Introdução aos biocombustíveis.

A questão energética é um assunto debatido em todo o globo. Muitos países – incluindo o Brasil – estão se esforçando em busca de uma nova alternativa para os combustíveis a base de hidrocarbonetos, como a gasolina, derivados do petróleo, etc. Essa necessidade da busca de uma alternativa energética surge, principalmente, do ponto de vista da preservação do meio ambiente e da preocupação a longo prazo da matéria-prima dos combustíveis convencionais à base de gasolina e diesel. Dentre várias opções, biocombustíveis têm sido sugeridos como componente de mistura para a gasolina e o diesel. O álcool anidro é um desses biocombustíveis produzidos atualmente, assim como o biogás e o biodiesel.

Biocombustível é um termo usado para descrever um combustível que foi produzido através de processos biológicos utilizando biomassa bruta. O termo é mais aplicado a fim de designar sua forma líquida, mas pode se referir também à biocombustíveis gasosos (biogás) ou sólidos (pellets de madeira, briquetes). O uso dos biocombustíveis apresenta benefícios nas áreas do meio ambiente, desenvolvimento econômico e segurança energética quando comparados aos combustíveis fósseis, uma vez que o primeiro emite menos gás carbônico (o qual está associado ao aquecimento global), é produzido a partir de recursos de plantas renováveis e sua queima nos motores dos veículos emite menos produtos indesejados como hidrocarbonetos e monóxido de carbono (KUMAR, 2010).

Biocombustíveis são produzidos a partir de fontes de biomassa abundantes no meio ambiente, conseqüentemente, ficam imunes às incertezas das políticas internacionais do país

em questão, trazendo segurança nacional, pois diminui as importações de petróleo. Ajuda a reduzir também os desequilíbrios do comércio internacional, muitas vezes associadas à importação de petróleo.

A compatibilidade desses biocombustíveis com os veículos modernos fornece uma opção para substituir o combustível fóssil no transporte. Os motores desses veículos usam tecnologias que permitem o consumidor utilizar uma grande variedade de misturas de biocombustíveis. Como resultado, os consumidores têm uma gama de opções de veículos disponíveis que facilmente usarão biocombustíveis.

Biocombustíveis contam com a biotecnologia e são um subconjunto de energias renováveis. Ao contrário de outras fontes de energia renovável, podem ser associados à produção de produtos químicos, sob a categoria denominada biotecnologia branca (CASCONE, 2007). Ver figura 2.1

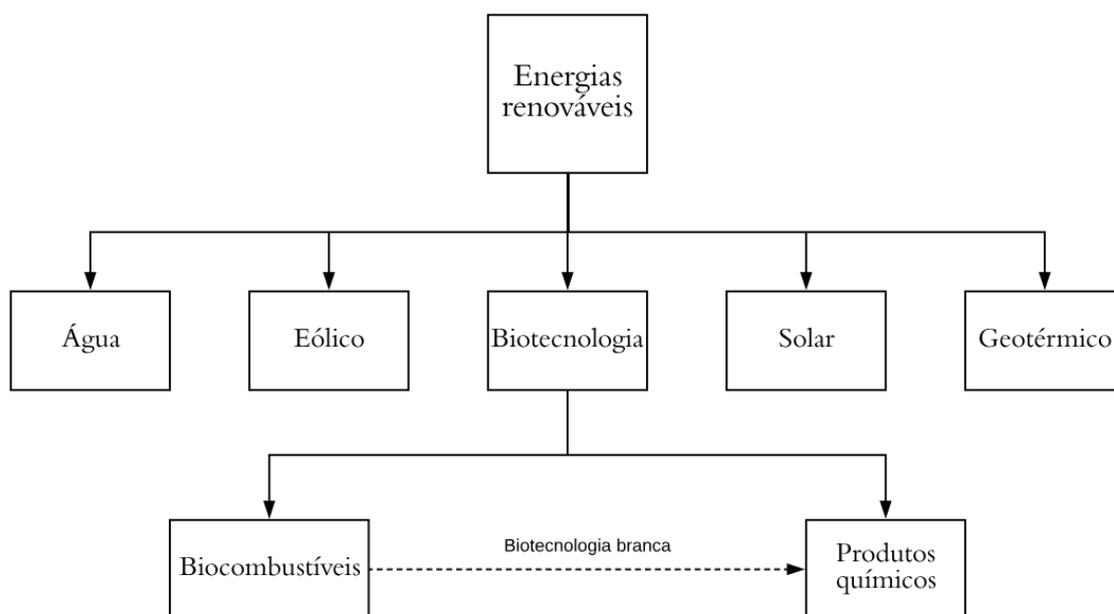


Figura 2. 1. Biocombustível: um subconjunto de energia renovável

(FONTE: Material com direitos autorais não pertencentes ao autor, de fonte desconhecida, usado aqui para fins meramente didáticos.)

Em concordância com Hira e Oliveira (2009), biocombustíveis proporcionam uma tecnologia mais viável do que outras fontes de energia renovável que poderia servir como um substituto imediato para os derivados do petróleo na esfera do transporte. No entanto, os biocombustíveis foram bastante insultados pela imprensa por elevarem o preço de alimentos e serem ineficientes. Também foram afrontados como grandes poluentes. Na verdade, os biocombustíveis, na forma de etanol, emitem menos agentes poluidores. Em termos de sua

capacidade energética, depende da matéria-prima utilizada em sua síntese.

2.2 Histórico e importância do etanol biocombustível no Brasil

O etanol produzido da cana-de-açúcar surgiu por duas razões: a tentativa de diminuir o petróleo importado e necessidade de suavizar a crise no setor açucareiro. No começo do século XX o etanol começou a aparecer na matriz energética brasileira. Sua ascensão foi lenta, mas gradativa. Em 1925 ocorreu a primeira experiência utilizando etanol como combustível. No começo da década de 1970, quando impacto do preço do petróleo da OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo) atingiu os países em desenvolvimento, o Brasil importava cerca de 80% de seu petróleo e isso levou, naturalmente, a uma crise financeira. No mesmo tempo, os preços do açúcar tiveram um colapso, levando seus produtores a lutarem por crescimento e estabilidade no cenário (BARZELAY, 1986).

Em 1975, visando atender a redução do petróleo importado, lançou-se o programa Pró-álcool (Programa Nacional do Álcool), o qual tinha quatro propósitos. O primeiro, aumentar a oferta líquida de câmbio através da redução da importação de petróleo – o governo militar via a dependência energética como uma preocupação à segurança nacional. Segundo, reduzir a desigualdade de renda entre as regiões e a população, melhorando o rendimento da região mais pobre do nordeste brasileiro, onde muitas das indústrias açucareiras estavam localizadas. Terceiro, aumentar a renda do país por meio da implantação de recursos pouco utilizados, como o trabalho manual e a utilização da terra. Quarto, aumentar o crescimento do setor de bens de capital através da crescente demanda por equipamentos de destilação e agrícolas (PEREIRA, 1986). Os anseios brasileiros iam além das propostas citadas. Esperavam que o uso do etanol como biocombustível reduziria a poluição, criaria milhares de empregos, reduziria a pobreza nas áreas rurais e criaria um novo setor industrial. Os brasileiros viam o programa como uma ação de autoconfiança, buscando reconhecimento internacional (HAMMOND, 1977).

A necessidade por novas fontes de combustível confluía com as motivações dos produtores de açúcar, os quais enxergavam os biocombustíveis como uma possibilidade de crescimento e estabilidade. À medida que o governo proporcionava estudos para a produção do etanol em larga escala, oferecendo tecnologia e subsídios às usinas produtoras de álcool e açúcar, as montadoras adaptavam os motores de seus automóveis para receber o etanol combustível. Por volta de 1979, a indústria automobilística se interessou em produzir automóveis movidos à álcool, na expectativa dos incentivos governamentais para a compra de

etanol estimularem as vendas de carros, podendo possivelmente, exportá-los. Esse cenário andou lado a lado às políticas governamentais de atribuir um preço fixo ao etanol, aumentar seu estoque e instalar bombas de álcool combustível nos postos de abastecimento. Em meados de 1979, as companhias deram início à fabricação de carros movidos a álcool, e em janeiro de 1980, de todos os automóveis vendidos nesse mês, 1,2% eram à base de etanol (SPERLING, 1988).

A produção de álcool, que estava em torno de 600.000 m³ por ano, ultrapassou a meta de 10,6 milhões de m³ anuais em menos de dez anos. Com os aumentos gradativos no preço internacional do petróleo, o álcool não era economicamente competitivo no mercado nacional, demandando subsídios para sua inserção no mesmo (esses incentivos foram cessados em 1984, levando o país a se tornar um grande exportador de açúcar). Conseqüentemente, o governo perdeu interesse no programa, levando o etanol a perder competitividade perante a gasolina. No entanto, a obrigatoriedade do uso do álcool anidro na mistura com a gasolina, a frota de carros movidos à álcool mantiveram o programa em pé, apesar da falta de apoio do governo. Felizmente, em 2002 o preço internacional do petróleo elevou-se novamente e, por conseguinte, o preço da gasolina, o que trouxe de volta o interesse do consumidor pelos automóveis movidos a biocombustível. Por conta da situação, houve uma alta dos veículos *flex-fuel*, em meados de 2003, e o setor ganhou um novo impulso (LEITE E LEAL, 2007). O governo concedeu ao mercado um grande impulso quando reclassificou os veículos *flex-fuel* como aptos às mesmas isenções fiscais dos veículos a álcool (KOJIMA e JOHNSON, 2005).

A evolução da indústria é marcada, também, pelo aumento da economia de escala em plantas de destilação e usinas, de modo que a indústria não é mais um negócio em paralelo para os produtores de açúcar, e pelo desenvolvimento de novas fontes de energia a partir das plantas de produção de etanol (GOLDEMBERG, 2007). Os interesses e os investimentos estrangeiros seguiram no mesmo caminho, aumentaram rapidamente nos anos recentes, conforme as empresas estrangeiras notaram um potencial para a exportação brasileira.

Com a significativa contribuição do etanol, o Brasil se firmou e alcançou a autonomia em relação aos combustíveis líquidos. Ao contrário do que aconteceu na década de 90, nesse momento o etanol brasileiro se tornou altamente competitivo no mercado nacional e internacional (como ilustra a figura 2.2), devido à redução dos custos de produção e à alta do petróleo.

Devido ao cenário extremamente favorável para o etanol, sua produção foi expandida consideravelmente no país, justificando o estudo abordado neste trabalho. Às cerca de 360 usinas existentes no Brasil, deverão ser adicionadas mais 120 nos próximos anos, sendo

metade ampliações e o restante em novas destilarias (LEITE E CORTEZ, 2007). A figura 2.3 mostra a quantidade de usinas por estado no Brasil.

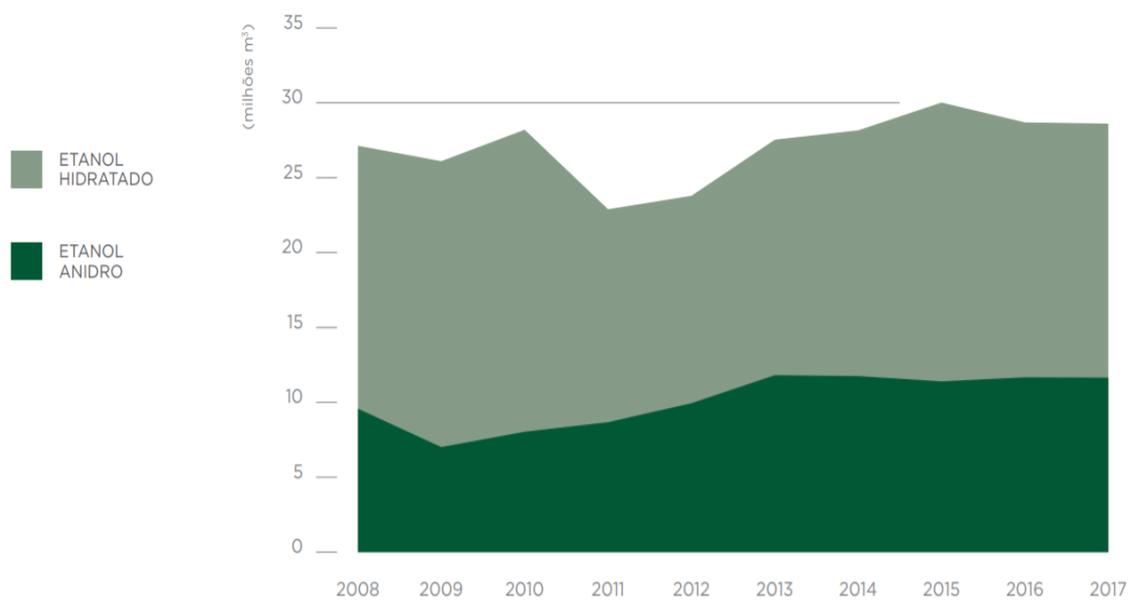


Figura 2. 2: Produção total de etanol no Brasil, 2008-2017.

(FONTE: Mapa/Sapcana e ANP)



Figura 2. 3: Disposição das usinas sucroalcooleiras no Brasil.

(FONTE: Revista Nova Cana. Disponível em: www.novacana.com/usinas_brasil)

2.3 Processo de produção do etanol

Nesse tópico será abordado o processo de produção do etanol hidratado e anidro, juntamente com uma visão geral do processo e suas principais rotas de desidratação.

2.3.1 Processo de obtenção do etanol hidratado

O etanol é uma substância que não é encontrada naturalmente. Para produzi-lo é necessário extraí-lo de outras substâncias. A forma mais comum e bastante empregada é a

fermentação de moléculas de glicose encontradas em vegetais ricos em açúcar, tais como a cana-de-açúcar, milho e beterraba, por exemplo. Dentre as matérias-primas do etanol, a cana-de-açúcar é a mais simples e produtiva, o que dá ao Brasil uma grande oportunidade, tendo em vista que ele é o maior produtor do vegetal no mundo, segundo dados da pesquisa realizada em 2015 pela FAOSTAT.

Nas usinas produtoras de etanol, a cana passa por diversas etapas até se obter os principais produtos: O etanol hidratado e anidro. Esse último sendo o objeto de análise deste trabalho.

Segundo Lopez-Castrillon et al., primeiramente a cana-de-açúcar é submetida ao processo de lavagem. Nessa etapa retira-se areia, poeira, terra e outros tipos de impurezas. Em seguida, o vegetal é moído por rolos trituradores produzindo um líquido chamado melado. O bagaço da cana é utilizado na geração energética da fábrica, enquanto o melado segue seu processo em direção à uma peneira, visando eliminar as impurezas. Logo depois segue para um tanque de decantação. Após decantar, o melado puro, agora chamado de caldo purificado sofre uma esterilização, a fim de eliminar possíveis micro-organismos presentes. Depois do caldo estar completamente puro (com uma concentração geralmente ao redor de 19 – 21°Bx), ele é levado às dornas de fermentação, nas quais um fermento a base de leveduras é adicionado ao processo. A maioria das plantas brasileiras utilizam o sistema de alimentação batelada com reciclo de células nessa etapa do processo; no entanto, o país possui algumas usinas as quais fazem uso do processo contínuo. Essas leveduras se alimentam dos açúcares presentes no caldo, quebrando as moléculas de glicose e produzindo álcool e gás carbônico. O produto final dessa etapa é chamado de vinho e ele segue para as colunas de destilação. Uma vez que o líquido adentra as colunas, ele é aquecido até evaporar. Na evaporação, seguida da condensação, é separado o etanol hidratado do vinho. Nesse momento, o etanol hidratado (usado como combustível) segue dois destinos. No primeiro, ele é destinado a enormes tanques de armazenamento. No segundo, segue para outra coluna de destilação, visando sua desidratação via destilação azeotrópica (assunto que será cuidadosamente estudado e analisado nos capítulos seguintes). A figura 2.4 mostra um fluxograma da produção convencional do etanol.

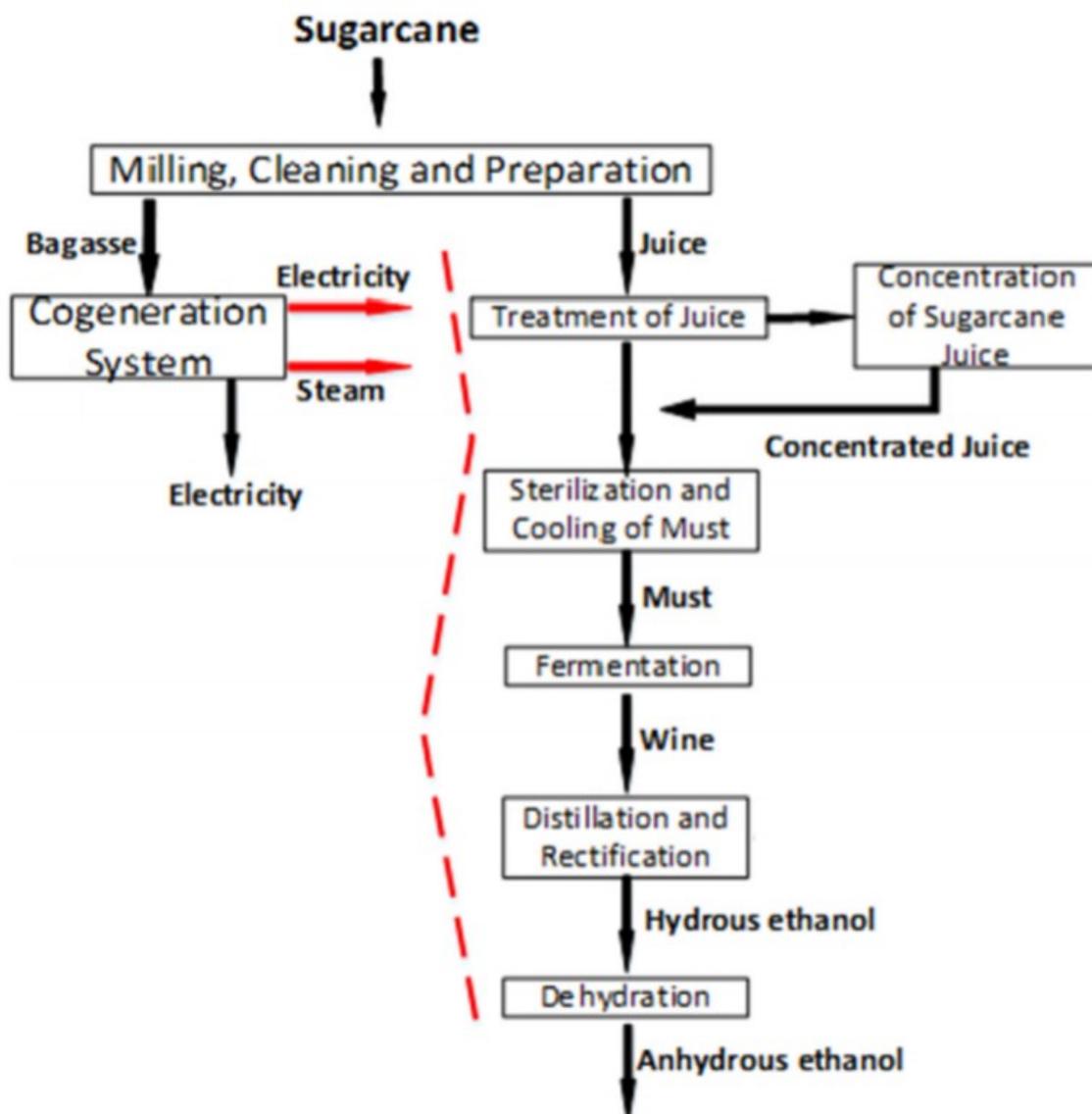


Figura 2. 4: Fluxograma do processo de produção do etanol.

(FONTE: *Lopez-Castrillon et al., (2018). Improvements in fermentation and cogeneration system in the ethanol production process. Hybrid membrane fermentation and heat integration of the overall process through Pinch Analysis*)

Quando o álcool dietílico é formado na etapa de fermentação, ele é misturado à água já presente no vinho, formando uma mistura binária azeotrópica. Em geral, a separação de misturas líquidas homogêneas requer a criação ou a adição de uma nova fase ao sistema. O método mais comum é a vaporização e a condensação repetida – destilação – no qual o vapor é gradativamente enriquecido com o(s) componente(s) mais volátil(eis) e o líquido, empobrecido nos mesmos. Alguns métodos alternativos à destilação podem ser citados, como cristalização, separação por membrana, extração líquido-líquido, cromatografia entre outros (SMITH, 1995).

A separação de uma mistura líquida por destilação é dependente do fato de que quando um líquido é parcialmente vaporizado, a composição das fases vapor e líquida é diferente. A fase vapor concentra o componente mais volátil enquanto a fase líquida é concentrada no componente menos volátil, respeitando o equilíbrio de fases. Separando as fases e repetindo a vaporização parcial é possível atingir um grau desejado de separação (HILMEN, 2000).

Para entendermos melhor como funciona a separação do etanol da mistura azeotrópica etanol-água, na coluna de destilação, temos de entender o conceito de azeótropo, tal como a termodinâmica das misturas azeotrópicas – a qual será tratada em um item a parte mais adiante nesse trabalho.

De acordo com Moore (1962), um azeótropo, também chamado de mistura com ponto de ebulição constante, é uma mistura de dois ou mais substâncias líquidas cujas proporções não podem ser alteradas por destilação simples. Tal fenômeno acontece, pois, quando um azeótropo é vaporizado, seu vapor tem as mesmas proporções dos constituintes da mistura líquida. Cada azeótropo tem um ponto de ebulição próprio, cuja temperatura pode ser maior (azeótropo negativo ou de máximo) ou menor (azeótropo positivo ou de mínimo) que o ponto de ebulição dos componentes da mistura, ver figuras 2.5 e 2.6. Segundo uma pesquisa realizada em 2011 pelo *National Institute of Standards and Technology*, a mistura etanol-água apresenta azeótropo positivo na composição de 95,63% de etanol e 4,37% de água (fração mássica). Seu ponto de ebulição é de 78,2 °C enquanto o do etanol é de 78,4 °C e o da água 100 °C, justificando, assim, um azeótropo positivo, figura 2.7.

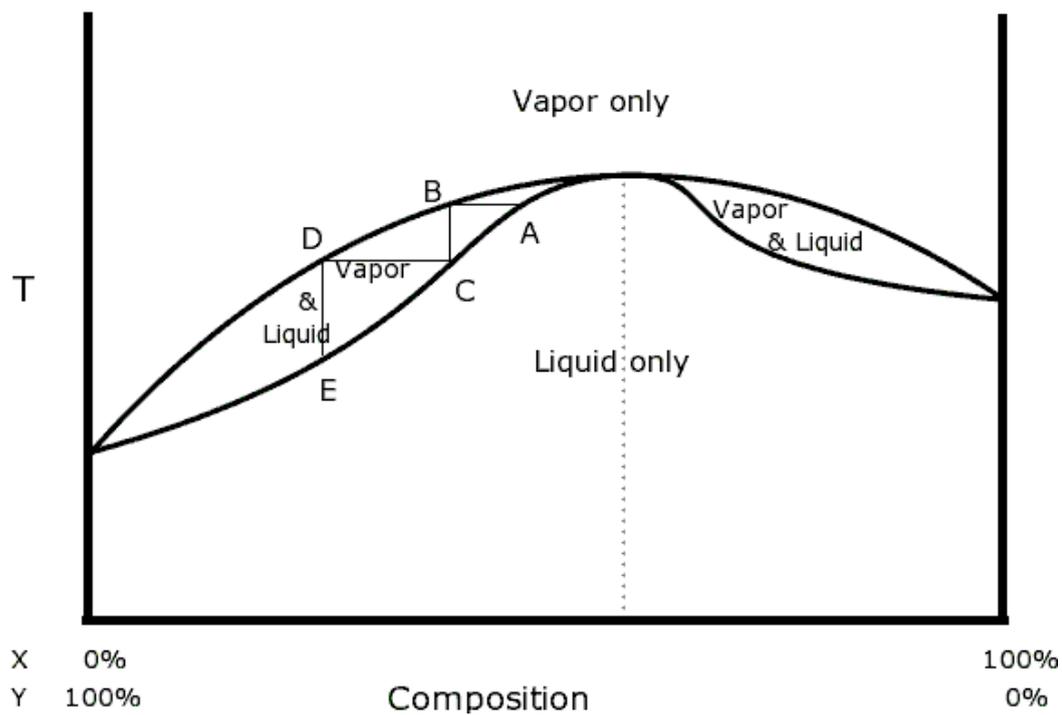


Figura 2. 5: Diagrama de fase de um azeótropo negativo.

(FONTE: Material com direitos autorais não pertencentes ao autor, de fonte desconhecida, usado aqui para fins meramente didáticos.)

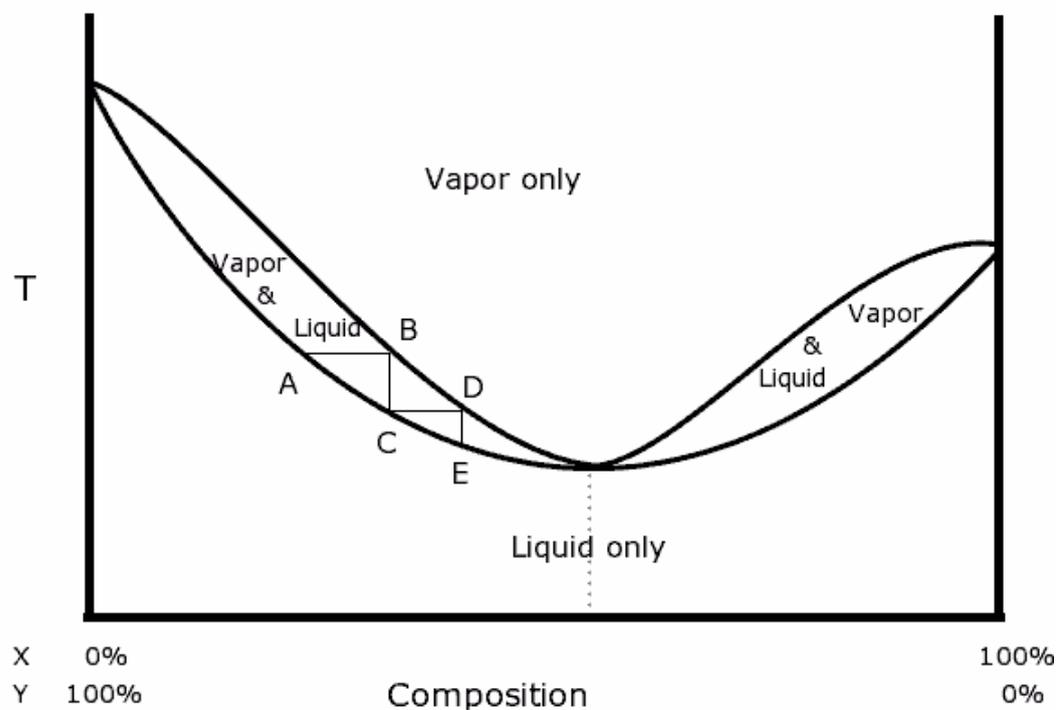


Figura 2. 6: Diagrama de fase de um azeótropo positivo.

(FONTE: Material com direitos autorais não pertencentes ao autor, de fonte desconhecida, usado aqui para fins meramente didáticos.)

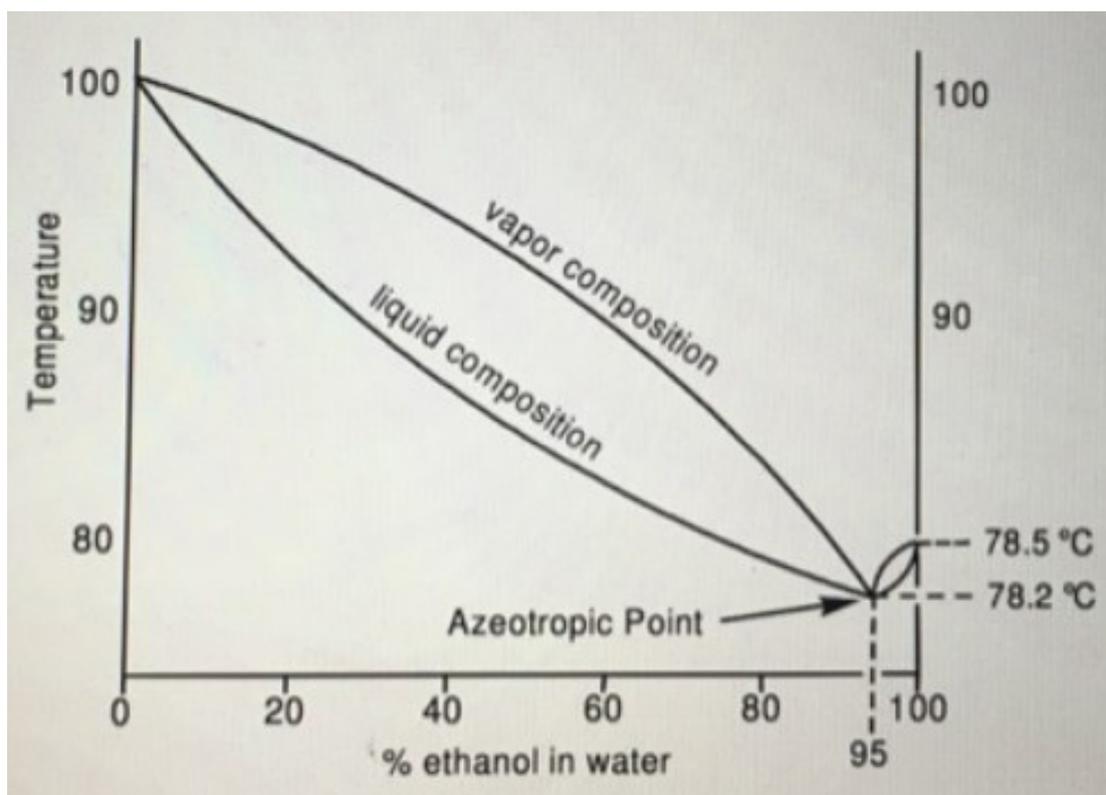


Figura 2. 7: Diagrama de fase para a mistura etanol-água.

(FONTE: Material com direitos autorais não pertencentes ao autor, de fonte desconhecida, usado aqui para fins meramente didáticos.)

Um azeótropo não pode ser separado por destilação comum, uma vez que a fase vapor não pode mais ser enriquecida após o ponto de azeótropo. Portanto, a mistura azeotrópica requer um método especial para facilitar a separação. Tais métodos utilizam um agente mássico de separação além da energia, a qual causa uma transferência de massa específica (seletiva) entre os componentes que formam o azeótropo. Esse agente pode ser um *entrainer* – para a destilação azeotrópica e extrativa – ou uma membrana para pervaporação (HILMEN, 2000). Destilação extrativa e azeotrópica heterogênea são as mais comuns e utilizadas atualmente, e serão descritas mais detalhadamente nos próximos capítulos, sendo a destilação azeotrópica heterogênea o foco deste trabalho.

2.3.2 Principais processos de desidratação do etanol

Neste tópico serão abordados os principais processos de desidratação do etanol. Apresentada de maneira resumida, sem um aprofundamento matemático e teórico maior, alguns processos como separação por membranas, alternância de pressão, separação por agentes sólidos (peneiras moleculares, cromatografia e troca de íons), destilação extrativa e destilação azeotrópica (objeto de estudo desse trabalho).

2.3.2.1 Separação por membranas

A separação de misturas líquidas e gasosas envolvendo membranas como agentes de separação é uma operação unitária em ascensão. Suas aplicações industriais foram fortemente aceleradas na década de 1980 (SEADER E HENLEY, 1998). A membrana por si só funciona como um agente de separação de massa absorvendo e difundindo, preferencialmente, um dos componentes da mistura azeotrópica. A alimentação é parcialmente separada por uma membrana semipermeável em duas fases, a *retentate* – a parte da alimentação a qual não passou pela membrana – e a *permeate*, a fração da alimentação que passou através da membrana (SEADER e HENLEY, 1998).

A tecnologia de membranas mais utilizada para separar misturas azeotrópicas é a técnica de pervaporação utilizando baixas pressões na fase *permeate*, assim como a evaporação da mesma (SEADER e HENLEY, 1998). A pervaporação representa cerca de 3.6% de todas as aplicações as quais fazem uso de membranas em processos químicos e farmacêuticos (KNAUF et al., 1998). Essa técnica é julgada cara tanto em termos de operação, assim como de investimento inicial. Por causa de sua alta seletividade, a pervaporação é escolhida preferencialmente em casos os quais os processos convencionais de separação tendem a falhar ou tenham um alto custo energético ou de investimento. A pervaporação é mais propícia nos casos em que se utiliza misturas azeotrópicas homogêneas (RAUTENBACH e ALBRECHT, 1989). A figura 2.8 representa um processo utilizando pervaporação.

As principais aplicações industriais da separação por pervaporação incluem separação de azeótropos orgânico-orgânico (exemplo: benzeno-ciclohexano), remoção de água de solventes (exemplo: desidratação de álcoois, cetonas e ésteres), remoção de água de componentes orgânicos (exemplo: tricloroetileno e tolueno de água de descarte) e isômeros (RAUTENBACH e ALBRECHT, 1989; SEADER e HENLEY, 1998). A figura 2.9 apresenta um processo de desidratação do etanol utilizando pervaporação por membranas em

combinação com uma coluna de destilação contínua.

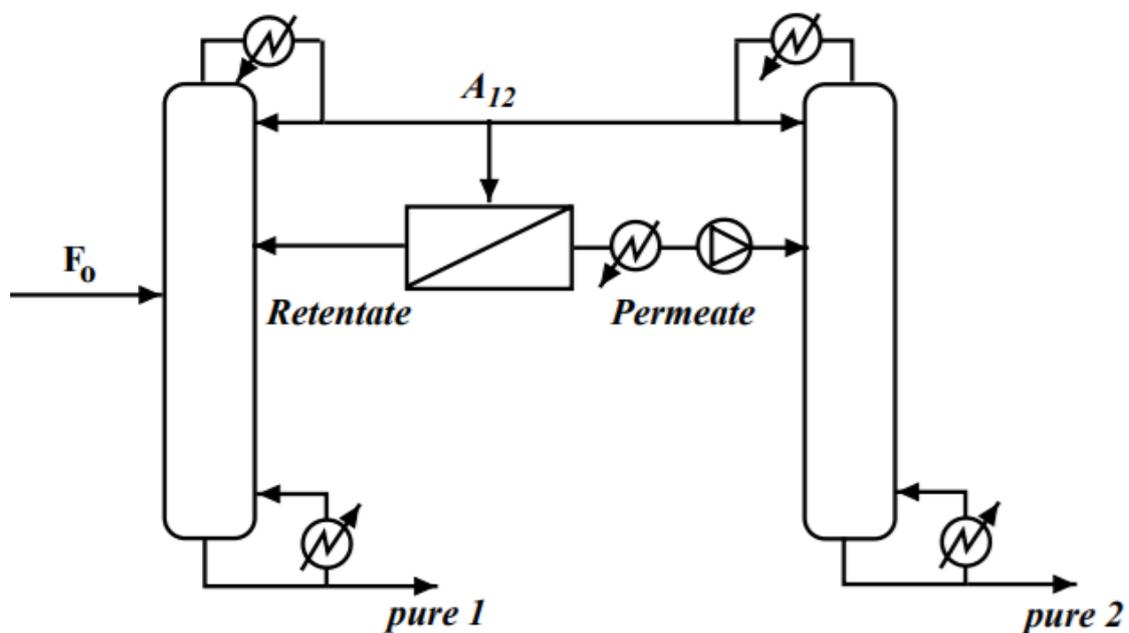


Figura 2. 8: Separação de uma mistura binária azeotrópica homogênea utilizando uma unidade de pervaporação entre duas colunas de destilação.

(FONTE: Hilmen, E.K. (2000). *Separation of Azeotropic Mixtures: Tools for Analysis and Studies on Batch Distillation Operation.*)

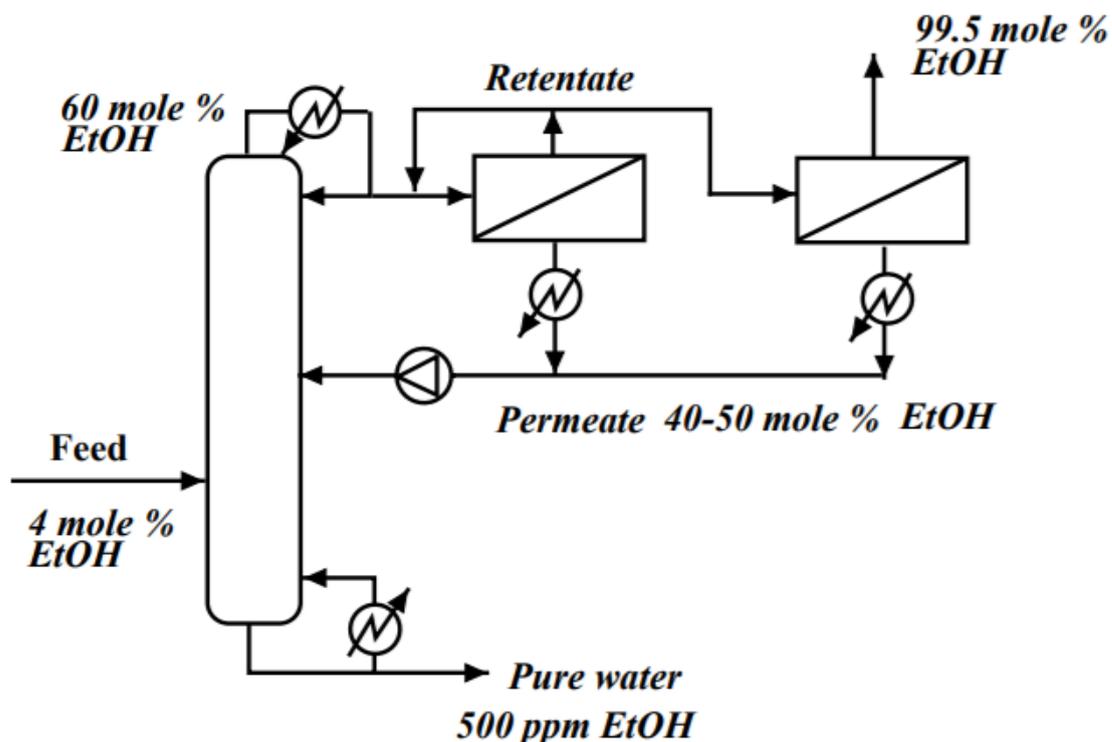


Figura 2. 9: Desidratação de etanol utilizando duas unidades de pervaporação e uma coluna de destilação.

FONTE: Goldblatt, M.E. and C.H. Gooding (1986). *An Engineering Analysis of Membrane-Aided Distillation*.

A pervaporação é aplicada com maior eficácia quando a alimentação está diluída com o permeante (SEADER e HENLEY, 1998). O fluxo da fase *permeate* decresce significativamente quando se diminui a concentração da alimentação. Os equipamentos podem ser arranjados em série ou em paralelo, a fim de aumentar a separação. Vários estágios de membrana podem ser necessários, com pouca quantidade de permeante produzido por estágio e utilizando um reaquecimento da fase *retentate* entre os estágios (SEADER e HENLEY, 1998). A desidratação do etanol por pervaporação apresenta uma concentração de azeótropo a qual favorece o processo, visto que é necessário apenas um estágio de pervaporação com uma área específica razoável de membrana.

2.3.2.2 Alternância de pressão

Mudanças de pressão apresentam um grande efeito na composição do equilíbrio líquido-vapor de misturas azeotrópicas e, por consequência possibilita a separação dos componentes por destilação simples (HILMEN, 2000). Pelo acréscimo ou decréscimo da pressão de

operação em cada coluna, é possível mover as fronteiras de destilação ou até mesmo desaparecer com o azeótropo (ou transformá-los em heteroazeótropos). Uma simples mudança na pressão pode resultar em uma grande alteração na composição do azeótropo, habilitando a separação por alternância de pressão, como mostrado na figura 2.10. A figura 2.11 apresenta a sequência de colunas com alternância de pressão. Uma mistura binária azeotrópica homogênea é introduzida como corrente de alimentação na coluna P1 de baixa pressão. O produto de fundo desta coluna é praticamente o componente A puro, enquanto o produto de topo é o azeótropo de composição x_{D1} (conforme mostrado na figura 2.10). Essa corrente de topo é alimentada na coluna de alta pressão subsequente, a qual produz B puro no fundo e o azeótropo de composição x_{D2} no topo. Uma mudança de no mínimo 5% na composição do azeótropo através da mudança na pressão é usualmente requerida (SMITH, 1995). Segundo Schweitzer (1979), alguns exemplos industriais de misturas que podem ser separadas por essa técnica incluem a mistura tetrahydrofurano-água (utilizando duas colunas de destilação operando com 1 atm e 8 atm). O azeótropo etanol-água não é considerado suficientemente sensível para o processo de destilação com alternância de pressão para ser industrialmente competitivo. No entanto, a combinação das operações de adsorção com alternância de pressão e destilação é relatado como uma alternativa aos métodos tradicionais (HUMPHREY e SEIBERT, 1992).

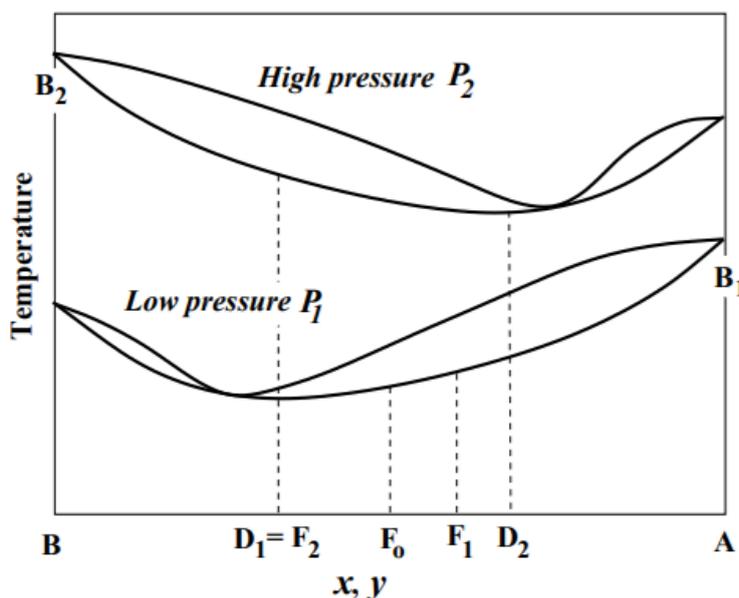


Figura 2. 10: Diagrama temperatura x composição de um azeótropo binário com ponto de mínimo que é sensível a mudanças de pressão.

(FONTE: Hilmen, E.K. (2000). *Separation of Azeotropic Mixtures: Tools for Analysis and Studies on Batch Distillation Operation.*)

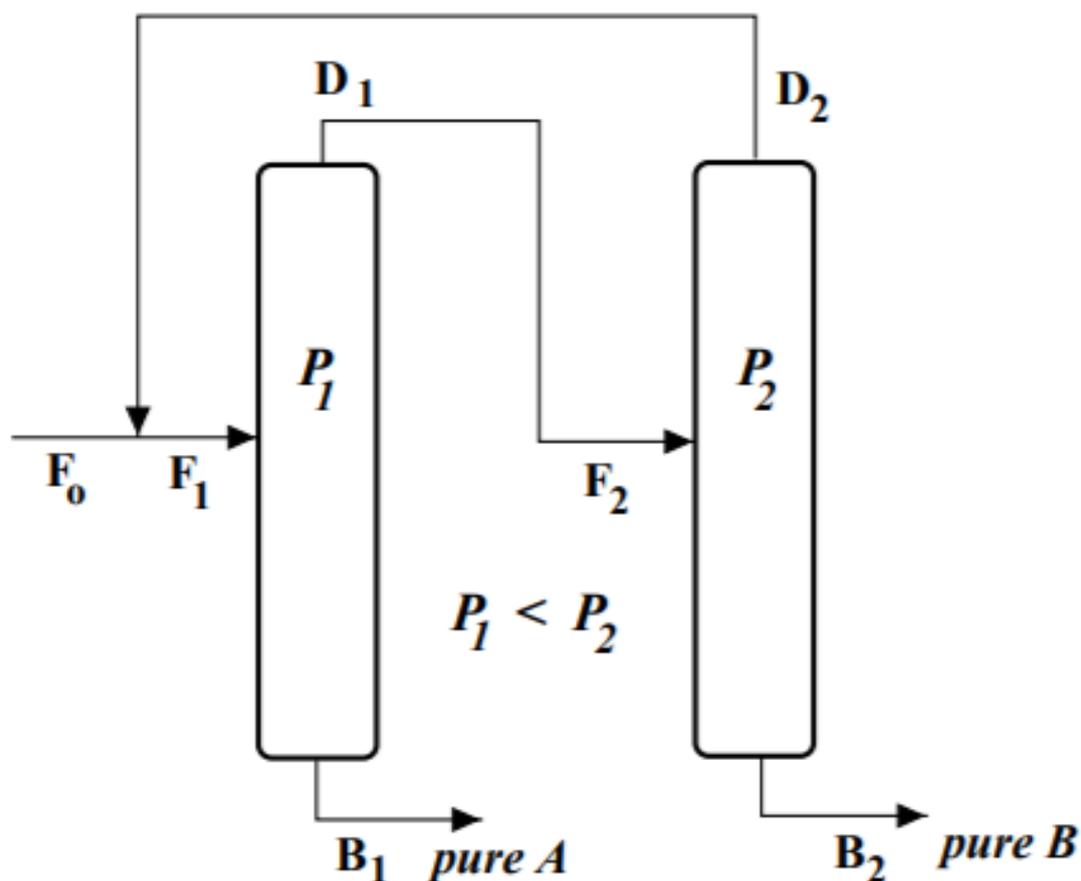


Figura 2. 11: Sequência de colunas no processo de destilação com alternância de pressão.

(FONTE: Hilmen, E.K. (2000). *Separation of Azeotropic Mixtures: Tools for Analysis and Studies on Batch Distillation Operation.*)

2.3.2.3 Destilação extrativa

A destilação extrativa é o método mais antigo e conhecido de separação de misturas azeotrópicas. Benedict e Rubin (1945) dão a seguinte definição de destilação extrativa:

“ Destilação na presença de uma substância que seja relativamente não volátil comparado aos componentes a serem separados e que, portanto, é alimentado continuamente perto do topo da coluna de destilação fazendo com que uma concentração apreciável seja mantida ao longo de todos os pratos da coluna. ”

O princípio básico dessa destilação é que o entrainer interage de maneira diferente com os componentes da mistura original e, desse modo, altera sua volatilidade relativa (HILMEN, 2000). Essas alterações acontecem predominantemente na fase líquida. Esse tipo de destilação é utilizado principalmente para separar azeótropos e misturas com ponto de ebulição próximo (SEADER e HENLEY, 1998). Se a alimentação for uma mistura azeotrópica de mínimo (que é o caso do binário etanol-água), um solvente, com volatilidade menor que a dos componentes da mistura, é adicionado à coluna em uma posição um pouco abaixo do topo da coluna a fim de que: o solvente esteja presente no fluxo líquido descendente e para que ele não seja (ou seja pouco) carregado pelo vapor ascendente.

Segundo Seader e Henley (1998), a seleção de um solvente para a destilação extrativa depende de muitos fatores a serem considerados, como por exemplo a disponibilidade, pressão de vapor, corrosividade, toxicidade, reatividade, custo, coeficiente de atividade em diluição infinita, facilidade de recuperação do solvente, entre outros. Outro fator importante é que o solvente não pode formar azeótropo com a mistura. De acordo com Berg (1969), todos os solventes bem-sucedidos para destilação extrativa são líquidos altamente hidrogenados, tal como água, aminoálcool, amidas e fenóis cuja estrutura forma ligações de hidrogênio tridimensionais fortes, álcoois, ácidos e aminas compostas de moléculas que contêm tanto grupos doadores de elétrons (oxigênio, nitrogênio e flúor) como átomos de hidrogênio ativos. É quase impossível encontrar um solvente eficaz para separar componentes de mesmo grupo funcional (SEADER e HENLEY, 1998).

Segundo Hilmen (2000), as principais condições que um entrainer deve obedecer a fim de tornar a separação realizável incluem que o entrainer deve causar uma mudança significativa na volatilidade relativa entre os componentes da mistura azeotrópica, o entrainer deve possuir um ponto de ebulição maior que os componentes originais da mistura, normalmente maior do que 30 °C. Quanto maior a diferença de temperatura entre o solvente e os componentes da destilação, menor o refluxo e menor a quantidade de pratos necessários na seção de retificação da coluna. O entrainer deve ser miscível no componente do produto de fundo da coluna, mas não há exigências sobre a miscibilidade com o outro componente (removido na corrente de destilado). A figura 2.12 mostra um esquema de disposição de colunas para a destilação extrativa.

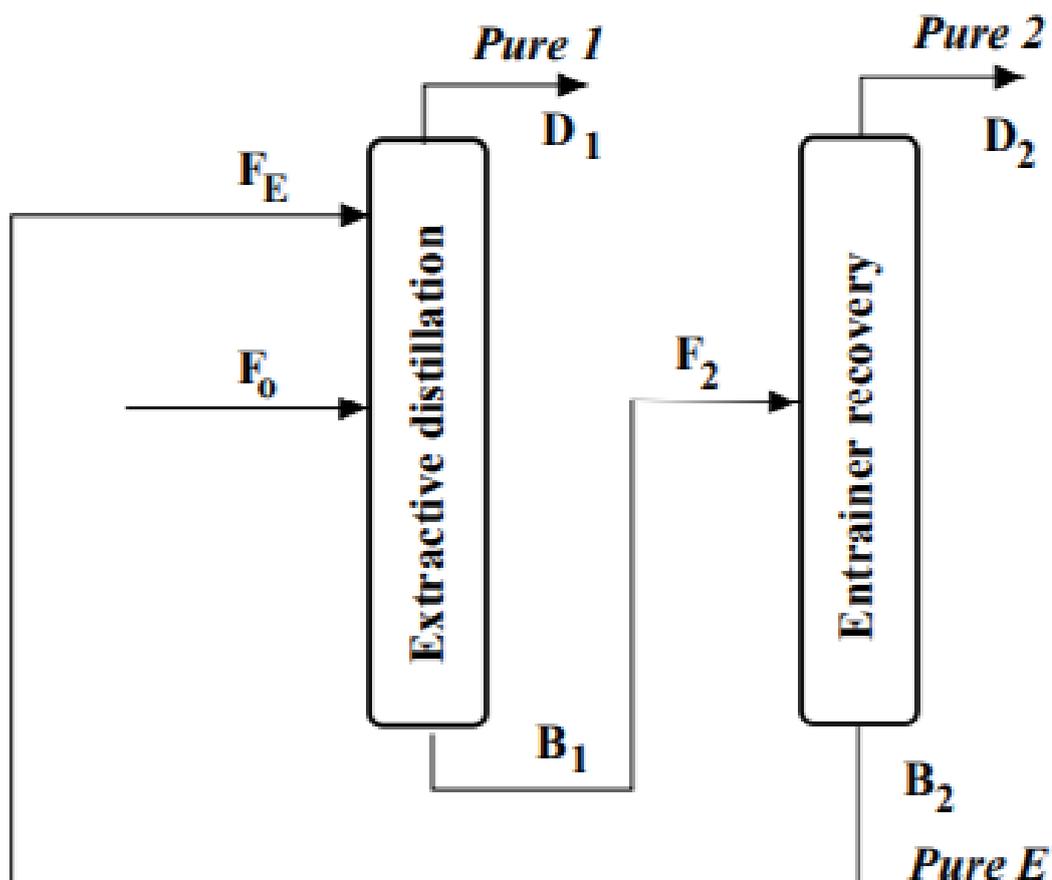


Figura 2. 12: Processo de destilação extrativa com recuperação de entrainer.

(FONTE: Hilmen, E.K. (2000). *Separation of Azeotropic Mixtures: Tools for Analysis and Studies on Batch Distillation Operation.*)

Quanto maior o fluxo de entrainer melhor é a separação, mas isso aumenta a demanda energética em ambas as colunas e aumenta, também, a temperatura do reboiler na primeira coluna (SMITH, 1995).

O componente 1 é retirado puro no produto de topo, uma vez que ele é a substância mais volátil da mistura ternária na seção de retificação (LAROCHE et al., 1993). O componente 2 é removido no fundo juntamente com o entrainer. Deste modo, o esquema completo de um processo de destilação extrativa apresenta duas colunas de destilação (uma de destilação extrativa e uma de destilação simples para a separação do componente 2 e recuperação do entrainer).

De acordo com Smith (1995), a destilação extrativa é mais útil que a destilação heteroazeotrópica (a qual será estudada mais a fundo nos próximos capítulos) porque o processo não depende da formação de um azeótropo e, portanto, uma vasta gama de agentes

de separação de massa pode ser escolhida. Uma das características mais desejadas em um entrainer é sua alta seletividade, a qual está ligada a um alto grau de não-idealidade (HILMEN, 2000).

2.3.2.4 Separação por agentes sólidos

Nos processos que usam agentes de separação sólidos estão incluídos a adsorção, cromatografia e troca de íons. O sólido, na forma de um material granulado ou empacotado, é o próprio adsorvente ou age como um suporte inerte para uma camada de um adsorvente. A adsorção está limitada na superfície adsorvente, diferentemente da absorção, a qual ocorre no interior do sólido. O agente de separação fica saturado após certo tempo de operação, necessitando, assim, de ser substituído ou regenerado. Normalmente, os processos de separação por agentes sólidos são conduzidos de maneira semi-contínua ou batelada (SEADER e HENLEY, 1998).

A operação de adsorção é usada, principalmente, para remover espécies em baixas concentrações e é sucedida por uma coluna de dessorção a fim de recuperar o adsorvente, que incluem carbono ativado, sódio sintético, sílica gel, óxido de alumínio ou zeólitas de calcioaluminiosilicato (peneiras moleculares). As peneiras têm estrutura cristalina e apresentam poros de dimensões constantes, os quais fazem delas agentes de separação muito seletivos. O equipamento para tal operação consiste em um vaso cilíndrico empacotado com um leito de partículas sólidas adsorventes, pela qual o líquido ou o gás flui. Usualmente usa-se um conjunto de dois vasos trabalhando periodicamente, ou seja, enquanto um dos vasos realiza o processo de adsorção, o outro realiza o de dessorção. De acordo com Seader e Henley (1998), a recuperação do sólido acontece por uma das seguintes operações: Vaporização do adsorvido com uma corrente quente de purga (adsorção por oscilação térmica); redução da pressão a fim de vaporizar o adsorvido (adsorção por alternância de pressão); *stripping* de inerte sem alteração de pressão e temperatura; dessorção por deslocamento utilizando um fluido que apresenta espécies mais adsorvedoras.

A cromatografia separa misturas gasosas ou líquidas passando-as através de um leito empacotado. O leito pode ser formado por partículas sólidas (cromatografia gás-sólido), ou um suporte sólido inerte coberto com um líquido viscoso (cromatografia gás-líquido). Por conta da seletividade de adsorção, na superfície sólida, ou de absorção, nos líquidos, os componentes movem-se através do leito em diferentes taxas, afetando assim a separação (SEADER e HENLEY, 1998).

A operação de troca de íons assemelha-se à adsorção, no quesito de que partículas sólidas são usadas e recuperadas, no entanto há uma reação química envolvida. Por exemplo, na suavização da água, polímeros orgânicos ou inorgânicos a base de sódio remove íons de cálcio por meio de uma troca sódio-cálcio. Depois de um certo tempo de operação, o polímero se torna saturado com cálcio, e é recuperado através do contato com uma solução concentrada do sal (SEADER e HENLEY, 1998).

2.3.2.5 Destilação azeotrópica heterogênea

A destilação azeotrópica heterogênea envolve a formação de um azeótropo dentro da região de ELL (Equilíbrio Líquido-líquido) para efetuar a separação desejada (HILMEN, 2000). Em comparação com a destilação azeotrópica homogênea, o ELL pode ser separado facilmente por decantação, o que torna o processo mais simples. O esquema de um processo de destilação azeotrópica heterogênea é ilustrado na figura 2.13.

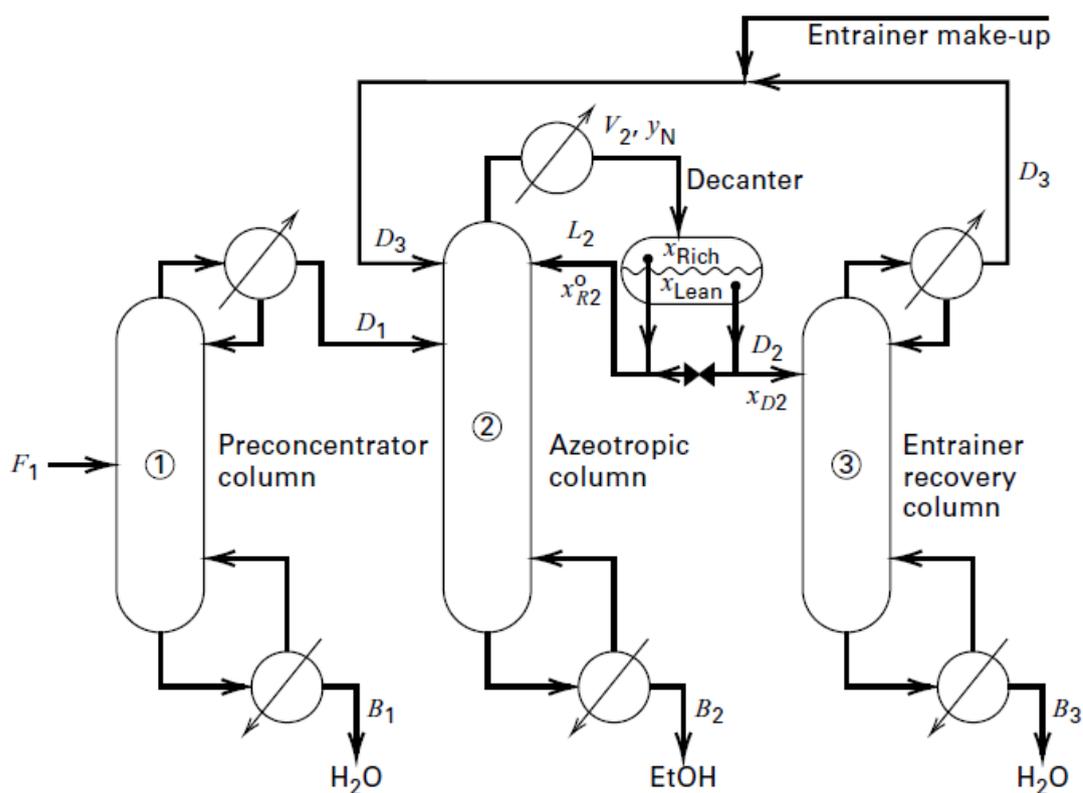


Figura 2. 13: Representação de uma destilação simples seguida por uma destilação azeotrópica da mistura etanol-água.

(FONTE: Seader, J.D., Henley, E.J., Roper, D.K. (1998). *Separation Process Principles; Chemical and Biochemical Operations.*)

Esse tipo de destilação já vem sendo utilizada por mais de cem anos, primeiramente por processo batelada e depois, processo contínuo (SEADER e HENLEY, 1998). Dois exemplos mais recorrentes para essa aplicação são: O benzeno ou outro *entrainer* na separação da do azeótropo etanol e água, de mínimo ponto de ebulição (no caso desse trabalho, é utilizado o ciclohexano como terceiro componente) e o acetato de etila na separação da mistura água-ácido acético. Outras aplicações, segundo Widagdo and Seider (1996), incluem as desidratações do 2-butanol utilizando disec-butil éter, isopropanol utilizando éter isopropílico, clorofórmio utilizando óxido de mesitil, ácido fórmico utilizando tolueno.

Como a temática desse trabalho é em torno da desidratação da mistura etanol-água por meio da destilação azeotrópica heterogênea usando ciclohexano como *entrainer*, é necessário o entendimento do processo e da termodinâmica envolvida. A mistura ternária desses componentes forma um azeótropo de mínimo, assim como a mistura etanol-água-benzeno – a qual será usada de exemplo para explicar o funcionamento do processo da figura 2.13.

Para entender o proceso, é preciso – primeiro – entender o funcionamento de um mapa de curvas residuais ilustrado na figura 2.14.

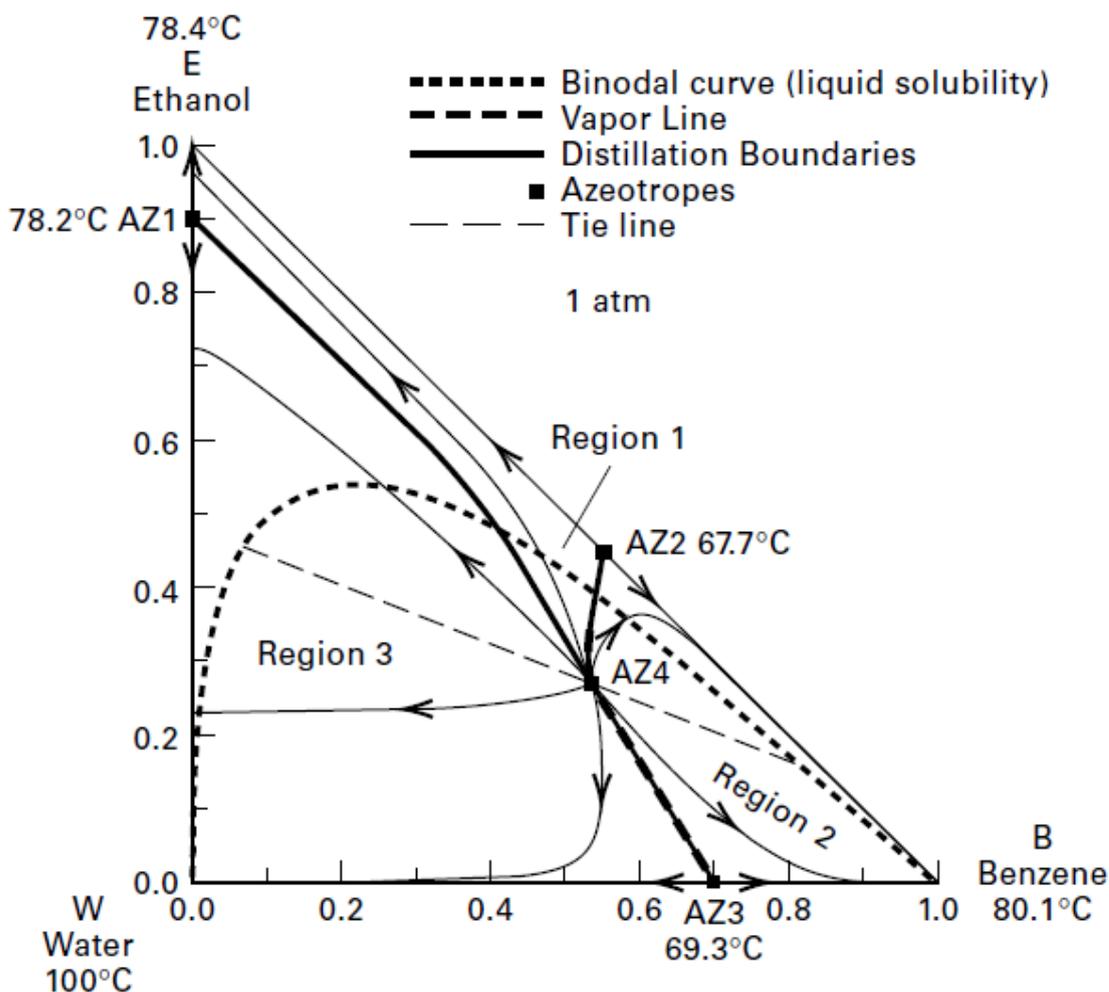


Figura 2. 14: Mapa de curvas residuais da mistura ternária água-etanol-benzeno a 1 atm.

(FONTE: Seader, J.D., Henley, E.J., Roper, D.K. (1998). *Separation Process Principles; Chemical and Biochemical Operations.*)

Marcado no mapa de curvas residuais da figura 2.14 há uma linha pontilhada, representando a curva binodal que delimita a região onde ocorre a formação de duas fases líquidas. A temperatura de ebulição do etanol, água e benzeno são 78,4°C, 100°C e 80,1°C, respectivamente. Os azeótropos estão representados na figura por um “■”. O azeótropo AZ1 é formado por água e etanol numa composição de 10% molar de água na temperatura de 78,2°C. O AZ2, por etanol e benzeno na composição de 44,6% molar de etanol na temperatura de 67,7°C. O AZ3, por benzeno e água na composição de 29,8% molar de água na temperatura de 69,3°C. Há também a formação de um azeótropo ternário AZ4 na composição de 27,5% molar de etanol, 53,1% molar de benzeno e 19,4% molar de água, na temperatura de 64,1°C (SEADER e HENLEY, 1998).

O mapa é dividido em três regiões de destilação por três linhas em negrito, denominadas

fronteiras de destilação, as quais partem do azeótropo AZ4 em direção aos azeótropos AZ1, AZ2 e AZ3. Cada região contém apenas um componente puro. Devido ao azeótropo ternário ser de mínimo ponto de ebulição, ele é um ponto instável. Analogamente, os azeótropos binários também evaporam a uma temperatura menor que a dos componentes puros, logo os componentes puros são pontos estáveis (SEADER e HENLEY, 1998). Todas as curvas residuais começam no ponto do azeótropo ternário e terminam nos componentes puros.

Desenhada exatamente sobreposta à fronteira de destilação que separa as regiões 2 e 3, há uma linha pontilhada negrita representando a composição de vapor em equilíbrio com as duas fases líquidas. A composição das duas fases líquidas em equilíbrio (para uma determinada composição de vapor) pode ser obtida nos dois extremos da *tie line*, a qual passa pelo ponto AZ4 (da linha de composição de vapor) e se estende até a curva binodal. A figura representa claramente como a fronteira de destilação é atravessada pela *tie line* através do ponto AZ4 para formar duas fases líquidas no decantador (SEADER e HENLEY, 1998).

Resgatando a figura 2.13, a alimentação F_1 contém uma mistura de água e etanol. Essa mistura é destilada numa coluna de destilação simples, tendo como produto de topo o azeótropo binário e água pura no produto de fundo. A segunda coluna é responsável pela desidratação do etanol, o qual é retirado como produto de fundo da mesma (diferentemente da coluna anterior). Isso ocorre, pois, a alimentação combinada das correntes da coluna azeotrópica está localizada na região 1 da figura 2.14. Tendo em vista as fronteiras de destilação, a coluna de destilação tem como produtos a mistura ternária (AZ4) e o etanol puro. Como dito anteriormente, o azeótropo ternário possui um ponto de ebulição de 64,1°C, enquanto o etanol evapora a 78,4°C. Devido a essa diferença de temperaturas o azeótropo ternário é mais volátil, logo, sai como vapor no produto de topo e o etanol, líquido no produto de fundo. O vapor do produto de topo da coluna azeotrópica possui composição próxima do azeótropo heterogêneo ternário, e quando condensado, forma duas fases líquidas no decantador. Após separado, toda (ou quase toda) a corrente rica em *entrainer* retorna à coluna como refluxo, enquanto a outra corrente líquida segue seu caminho até a segunda coluna de destilação. Em virtude dessas duas fases líquidas formadas residirem, usualmente, em regiões diferentes do mapa de curvas residuais, a restrição que condena a destilação azeotrópica homogênea é superada (SEADER e HENLEY, 1998).

A corrente líquida que sai do decantador segue seu destino para a coluna de recuperação do *entrainer*. Nessa coluna é retirada a água pura no produto de fundo, e no produto de topo uma mistura dos três componentes (cuja concentração é próxima do azeótropo ternário), a qual é reciclada na coluna azeotrópica. A composição da alimentação da coluna de

recuperação deve estar localizada na região 3 da figura 2.14, uma vez que é preciso obter água pura no produto de fundo da coluna.

Segundo Seader e Henley (1998), a convergência de simulações computacionais para esse tipo de processo é difícil, principalmente quando tenta-se simular a planta inteira (A parte de simulação será detalhada com mais clareza no próximo capítulo).

3. METODOLOGIA

A simulação do processo de desidratação do etanol utilizando ciclohexano como *entrainer* será realizada no simulador COCO, disponibilizado gratuitamente no *website* da plataforma.

3.1 Simulação

O uso do ciclohexano na produção de álcool anidro é justificado pelo acordo assinado em 28/09/1995 entre a Confederação Nacional da Indústria (CNI), a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUM), o Instituto Brasileiro de Siderurgia (IBS) e mais 8 entidades, que estabelecia – em função da necessidade de evitar a incidência de casos de benzenismo no Brasil e seu reconhecimento como substância cancerígena – o cumprimento de certas obrigações, entre elas, a proibição do uso do benzeno na produção de álcool anidro.

A simulação da planta (figura 3.1) foi feita baseada em um processo similar, mostrado da figura 3.2, cuja planta foi simulada pelo software Aspen Plus, utilizando o modelo NRTL para os parâmetros de interação binários.

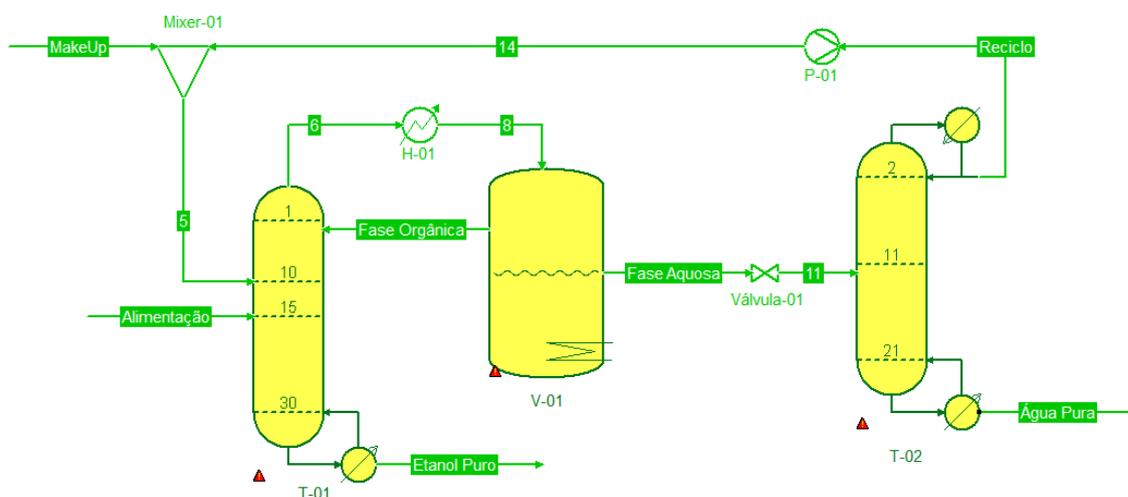


Figura 3. 1: Processo de desidratação do etanol por meio de destilação azeotrópica, simulado no COCO.

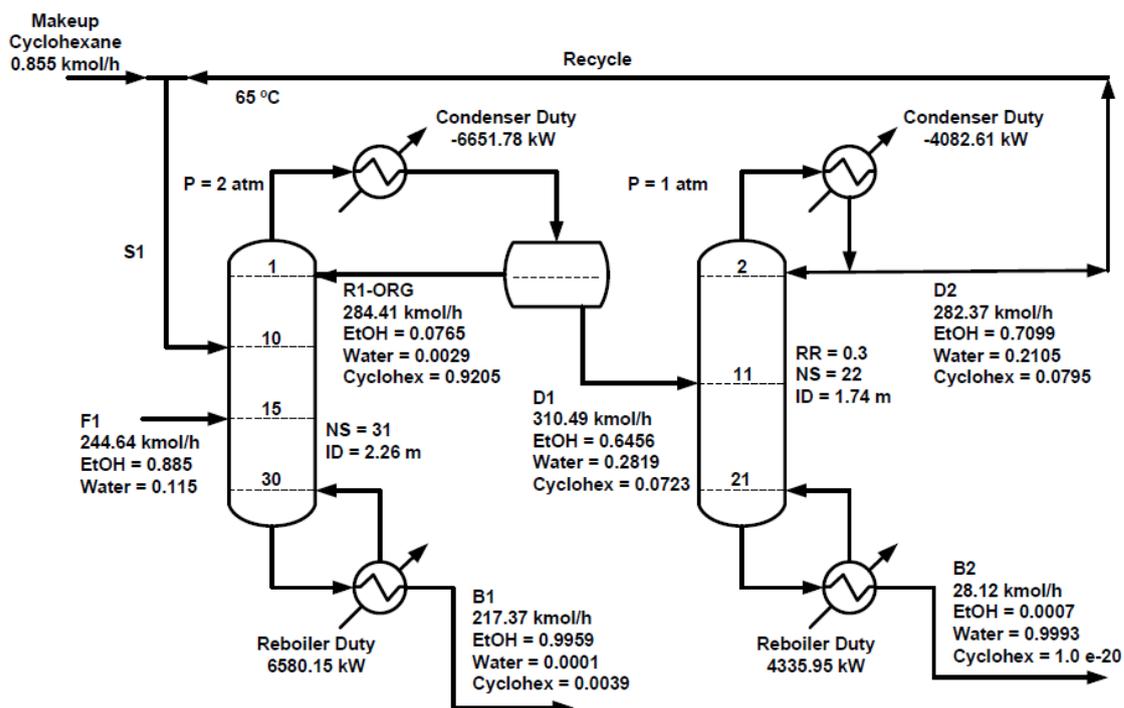


Figura 3. 2: Processo de desidratação do etanol utilizando colunas de destilação azeotrópica.

(FONTE: Bastidas, P.A., Gil, I.D., Rodríguez, G. (2010). *Comparison of the main ethanol dehydration technologies through process simulation.*)

Primeiramente, é necessário inserir um pacote termodinâmico, juntamente com as substâncias desejadas (água, etanol e ciclohexano) ao programa antes de começar a criar as correntes e os equipamentos. Foi utilizado no cálculo das equações de estado o modelo de Peng-Robinson. É necessário também especificar o modelo termodinâmico a ser usado. No caso desse trabalho foi utilizado o modelo NRTL para cálculo dos coeficientes de atividade, o modelo Gamma-Phi para cálculo do equilíbrio ELV e para calcular a pressão de vapor utilizou-se a Correlação T. Os valores dos parâmetros de interação binária do modelo NRTL estão dispostas na tabela 3.1 (valores retirados de Springer e Krishna, 2001). Após essa etapa inicial foi criada a corrente de alimentação, uma corrente preliminar de reciclo do decantador (fase orgânica), uma corrente preliminar de reciclo da coluna de recuperação de *entrainer* (reciclo 1), a corrente de make-up de ciclohexano. As especificações de cada corrente estão dispostas na tabela 3.2.

Tabela 3.1. Valores dos parâmetros de interação binária NRTL para o sistema.

(FONTE: Springer, P.A.M., Krishna, R. (2001). *Crossing of boundaries in ternary azeotropic distillation: influence of interphase mass transfer.*)

	B_{ij} [K]	B_{ji} [K]	α_{ij}
Água – Etanol	624,872	-29,1669	0,2937
Água - Ciclohexano	4422,30	1688,27	0,21159
Etanol - Ciclohexano	440,6134	767,6762	0,46261

Tabela 3.2: Especificações das correntes

Correntes	Temperatura (°C)	Pressão (atm)	Vazão (kmol/h)	Fração molar H_2O	Fração molar C_2H_5OH	Fração molar C_2H_{12}
Alimentação	25	2	244,64	0,115	0,885	0
Fase Orgânica	25	2	284,41	0,0029	0,0765	0,9205
Reciclo 1	65	2	282,37	0,2105	0,7099	0,0795
Make-up	25	2	0,855	0	0	1

Em seguida, adicionou-se um misturador, a fim de combinar as correntes de reciclo 1 e de make-up em uma única corrente. Em seguida, uma coluna de destilação foi adicionada ao processo, contendo três correntes de alimentação (Alimentação, Fase orgânica e Reciclo combinado) e duas correntes de saída (Produto de topo e Produto de fundo). A figura 3.3 apresenta o processo até então.

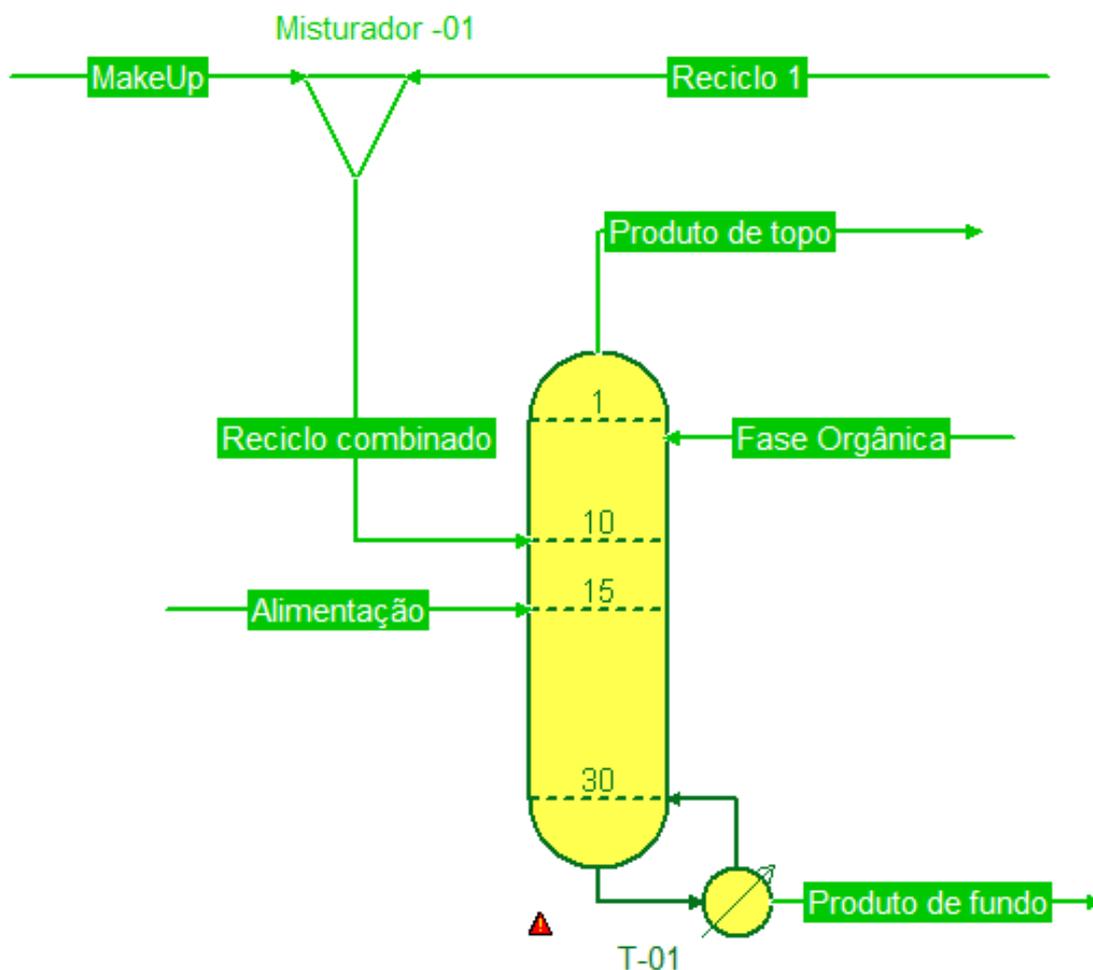


Figura 3. 3: Processo preliminar da construção da planta.

Deve-se especificar a coluna de destilação a fim de que ela possua trinta e um estágios (sem condensador no topo e um refeedor parcial no fundo) e três alimentações, sendo a Fase Orgânica alimentada no primeiro prato, o reciclo combinado no décimo e a Alimentação no décimo quinto. Em seguida deve-se especificar as condições de operação da coluna. Nessa situação a especificação da coluna foi direcionada à composição do etanol no produto de fundo, a qual deve ser elevada (ver figuras 3.4 e 3.5).

Select Thermodynamic Models

K-value: Gamma-Phi

Equation of state: Peng-Robinson 76

Activity coefficient: NRTL

Vapour pressure: T correlation

Enthalpy: Excess

Figura 3. 4: Especificações termodinâmicas para a coluna T-01.

Column Product Specifications

Top product name: Top

Bottom product name: Bottom

Reboiler duty name: Qreboiler

Bottom specification: Mole fraction of a component = 0.996000 (-)

Ethanol

Figura 3. 5: Especificação da coluna T-01.

É necessário assegurar que a alimentação combinada das três correntes esteja dentro da região II da figura 3.6, uma vez que será retirado etanol puro da coluna. A figura 3.7 confirma a retirada de etanol puro como produto de fundo, tendo em vista que a temperatura de ebulição de azeótropo ternário é de $67,7^{\circ}\text{C}$, enquanto a temperatura de ebulição do etanol puro é de $78,5^{\circ}\text{C}$.

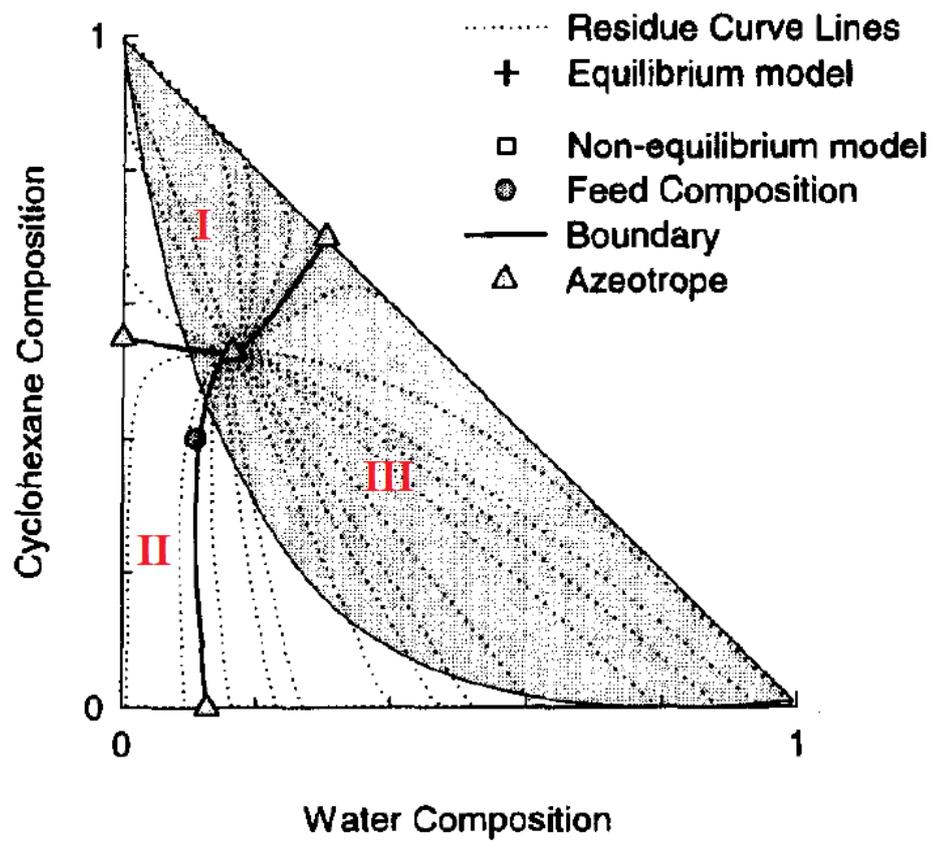


Figura 3. 6: Mapa das curvas residuais da mistura etanol-água-ciclohexano.

(FONTE: Springer, P.A.M., Krishna, R. (2001). *Crossing of boundaries in ternary azeotropic distillation: influence of interphase mass transfer.*)

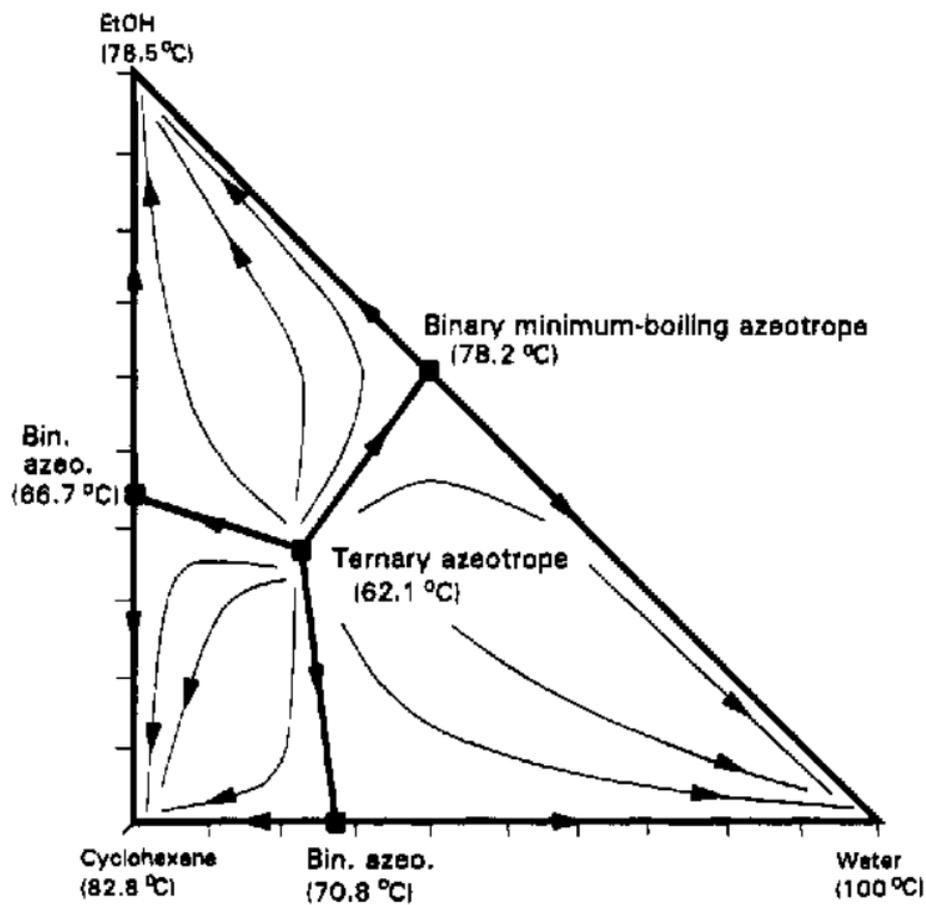


Figura 3. 7: Mapa de curvas residuais da mistura água-etanol-ciclohexano.

(FONTE: Fien, G.J., Liu, Y.A. (1994). *Heuristic Synthesis and Shortcut Design of Separation Processes Using Residue Curve Maps: A Review.*)

Realizada as especificações das correntes e dos equipamentos, executou-se o programa. Em seguida é necessário adicionar mais dois equipamentos ao processo. Um trocador de calor é ligado à corrente do produto de topo da coluna, resfriando a mesma até 25°C, para então ser destinada a um decantador líquido-líquido. Esse decantador se comporta como um vaso flash, separando duas fases em equilíbrio. Portanto é necessário configurá-lo de acordo com a figura 3.8. Define-se, então, a temperatura de operação de 25°C. O decantador separa a corrente de entrada em duas correntes líquidas, uma rica em ciclohexano (fase orgânica) e uma rica em água e etanol (fase aquosa). A figura 3.9 mostra o processo até então.

Select Thermodynamic Models

K-value Liquid-Liquid (gamr)

Equation of state

Activity coefficient NRTL

Vapour pressure

Enthalpy Excess

Figura 3. 8: Especificações termodinâmicas para o decantador V-01.

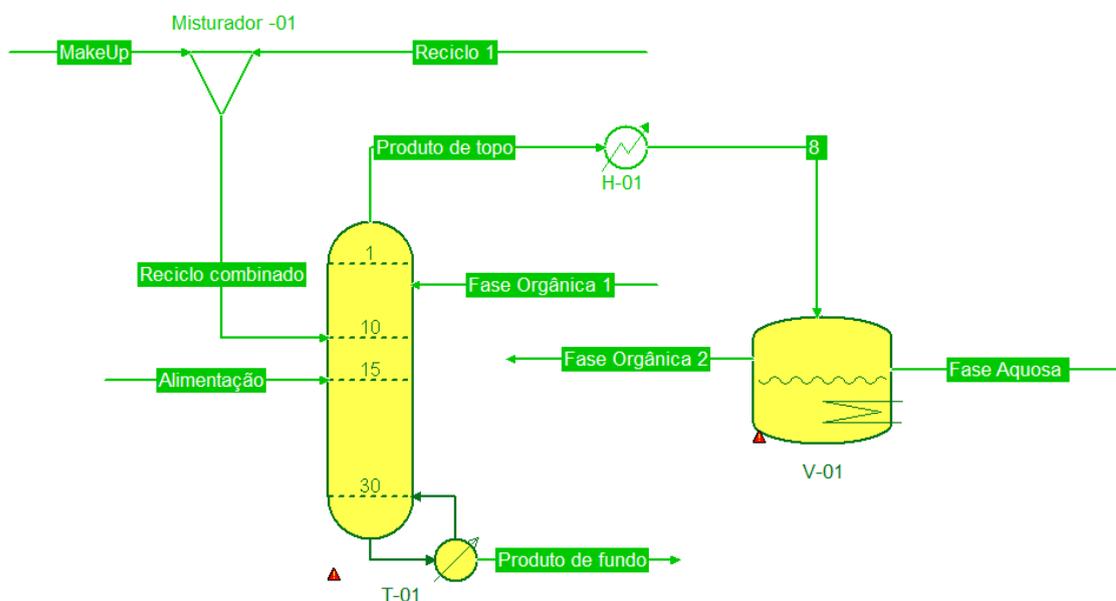


Figura 3. 9: Continuação da construção da planta.

Nesse momento, é possível fechar o reciclo substituindo a corrente Fase Orgânica 1 pela corrente Fase Orgânica 2. Após primeiro reciclo ser fechado e o programa executado, instala-se uma válvula de expansão logo após a corrente Fase Aquosa, reduzindo a pressão da mesma de 2 atm para 1 atm. Em seguida, é adicionado ao processo mais uma coluna de destilação. Analogamente à primeira coluna, ela precisa ser configurada corretamente, isso inclui adicionar, novamente, os mesmos pacotes termodinâmicos da coluna anterior ao equipamento (configurados da mesma forma da figura 3.4). A segunda coluna de destilação (coluna de recuperação do ciclohexano) deve conter 22 estágios de separação, com condensador total no topo e refeedor parcial no fundo. As especificações dessa coluna são as seguintes. No topo,

a taxa de refluxo deverá ser de 0,3 e no fundo, a composição de água será de 99,9% (ver figura 3.10). A figura 3.11 mostra o desenvolvimento do processo.

Column Product Specifications

Top product name	Top	Condenser duty name	Qcondenser
Top specification	Reflux ratio	=	0.300000 (-)
Bottom product name	Bottom	Reboiler duty name	Qreboiler
Bottom specification	Mole fraction of a component	=	0.999000 (-)
	Water		

Figura 3. 10: Especificações da coluna T-02.

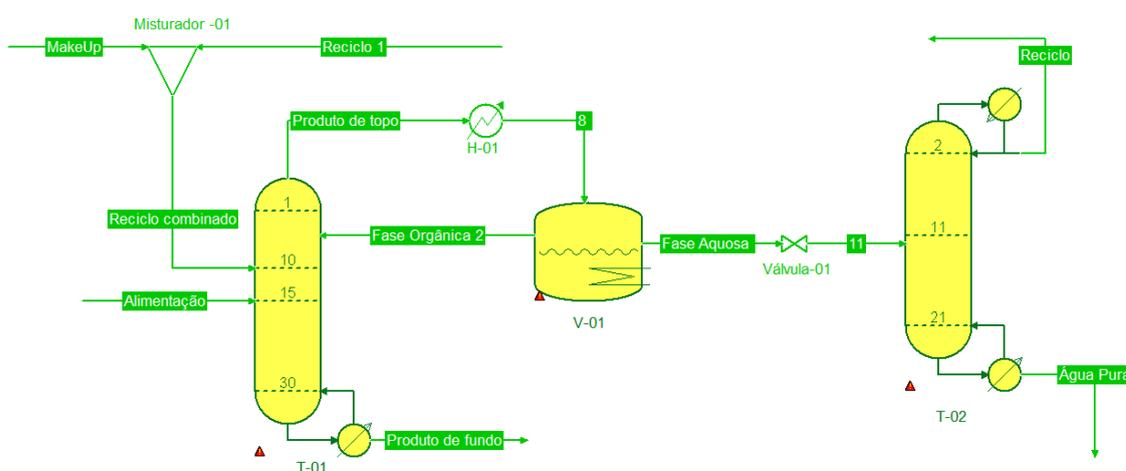


Figura 3. 11: Diagrama do processo em desenvolvimento.

A simulação está quase acabada. É preciso fechar o segundo reciclo. Para isso, é adicionada uma bomba na corrente de Reciclo, a fim de aumentar sua pressão de 1 atm para 2 atm. Nesse momento, pode-se substituir a corrente de Reciclo 1 pela nova corrente líquida. Então, executa-se o processo. O diagrama deverá ficar idêntico ao da figura 3.1.

É válido lembrar que na simulação de plantas e processos como este, o qual é altamente não linear, é preciso um alto número de iterações nos equipamentos ao mesmo tempo que a precisão dos resultados não pode ser tão rígida, visando facilitar a convergência dos

resultados. Uma vez atingida a convergência, pode-se aumentar gradativamente a precisão. É preciso ressaltar que o *software* COCO têm um número máximo de 100 iterações, número relativamente pequeno para um processo tão delicado, portanto deve-se usar um valor não tão alto para as especificações, visando que o programa as resolva primeiramente. Depois aumenta-se gradativamente essas especificações até que se alcance o valor desejado.

4. RESULTADOS

A simulação foi executada com êxito, logo é possível averiguar os resultados obtidos. A tabela 4.1 a seguir mostra as propriedades das principais correntes do processo. (A nomenclatura das correntes obedece à figura 3.1 do capítulo passado).

Tabela 4.1. Propriedades das principais correntes.

Correntes	Temperatura	Pressão	Vazão	Fração molar	Fração molar	Fração molar
	(°C)	(atm)	(kmol/h)	H_2O	C_2H_5OH	C_2H_{12}
Alimentação	25	2	244,64	0,1150	0,8850	0
Fase Orgânica	25	2	1527,94	0,0040	0,0760	0,920
Corrente 5	70,9	2	2649,71	0,1355	0,5960	0,2685
Etanol puro	96,5	2	217,35	0	0,9960	0,0040
Corrente 11	25	1	2677,02	0,1446	0,5900	0,2654
Reciclo	70,9	1	2648,85	0,1355	0,5962	0,2683
Água pura	95,1	1	28,16	0,9990	0,001	0

Analisando – primeiramente – as correntes do processo, percebe-se que a separação de etanol é elevada, sendo possível separar cerca de 99,988% do álcool na primeira coluna. Vale ressaltar que a composição da corrente Etanol puro obedece às obrigações previstas no Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, o qual exige que a porcentagem mínima de etanol deve ser de 99,6%. Analogamente, verifica-se que a recuperação da água também é elevada, cerca de 99,994% na segunda coluna.

Analisando o gasto energético da planta simulada neste trabalho e comparando os resultados dela com os valores da figura 3.2, é possível notar a disparidade dos valores, como mostra a tabela 4.2.

Tabela 4.2. Carga térmica por equipamento

Equipamento	Carga térmica (kW)	
	Planta simulada no COCO	Simulação feita por Bastidas (2010)
Refrervedor da T-01	45234,2	6580,15
Condensador da T-02	-36247,6	-4082,61
Refrervedor da T-02	40128,7	4335,95
Trocador de calor H-01	-9542,65	-6651,78
Carga térmica total	131153,15	21650,49

Essa diferença na quantidade de energia demandada pela planta deve-se, principalmente, às altas vazões dos reciclos. Analisando a dependência do gasto energético com a vazão, através da comparação entre a razão das cargas térmicas dos equipamentos com a razão das vazões dos mesmos equipamentos, nota-se uma correlação quase direta como mostra a tabela 4.3.

Tabela 4.3. Comparação entre as razões de carga térmica e de vazão

	Coluna T-01	Coluna T-02
<i>Vazão da corrente de topo da simulação do COCO (kmol/h)</i>	4204,96	2648,85
<i>Vazão da corrente de topo da simulação feita por Bastidas (2010) (kmol/h)</i>	594,9	282,37
<i>Razão das vazões</i>	7,07	9,38
<i>Razão das cargas térmicas do condensador</i>	-	8,87
<i>Razão das cargas térmicas do refrervedor</i>	6,87	9,25

Em outras palavras, quando a vazão do produto de topo da coluna T-01 é aumentada em 7 vezes, o gasto energético da mesma também é aumentado na mesma proporção. Analogamente, percebe-se o mesmo comportamento para a coluna T-02.

4.1 Análise paramétrica do decantador e otimização da planta

Na destilação azeotrópica heterogênea, o azeótropo ternário precisa ser separado em duas

fases líquidas distintas. O decantador é o equipamento responsável por essa separação. Sendo assim, é importante conhecer os limites que a termodinâmica estabelece para essas fases, tal como a temperatura máxima possível para a separação.

Foi utilizado o COCO para simular apenas o decantador, nas condições de operação da planta (figura 4.1).

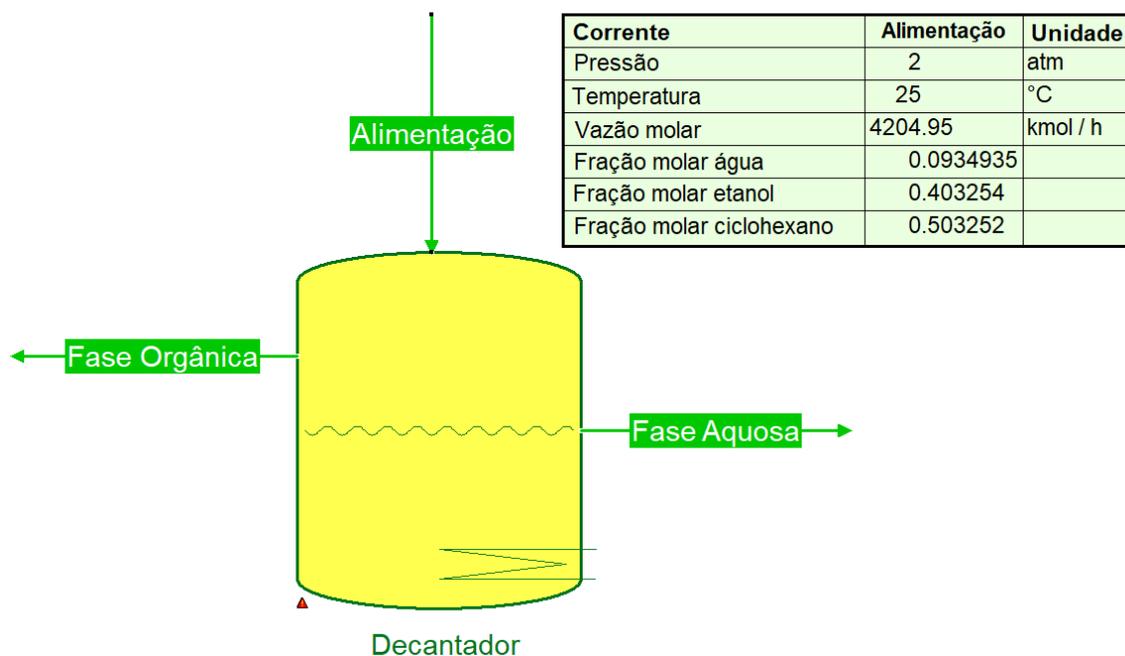


Figura 4. 1: Decantador líquido-líquido.

Variou-se a temperatura de 25°C a 75°C. Convergiu a simulação com pouco esforço computacional, adquiriu-se os resultados mostrados na tabela 4.4.

Tabela 4.4. Propriedades da corrente de Fase orgânica

Temperatura (°C)	Vazão (kmol/h)	Pressão (atm)	Fração de vapor (%)	Fração molar H_2O	Fração molar C_2H_5OH	Fração molar C_2H_{12}
25	1527,92	2	0	0.0040	0.0760	0.9200
30	1540,7	2	0	0.0044	0.0810	0.9146
35	1553,06	2	0	0.0049	0.0860	0.9091
40	1565,19	2	0	0.0054	0.0912	0.9034
45	1577,28	2	0	0.0059	0.0966	0.8974
50	1589,5	2	0	0.0065	0.1022	0.8912
55	1602,03	2	0	0.0072	0.1081	0.8846
60	1615,01	2	0	0.0079	0.1141	0.8780
65	1628,62	2	0	0.0086	0.1204	0.8710
70	1643,01	2	0	0.0094	0.1268	0.8634
75	1658,34	2	1	0.0102	0.1335	0.8562

Analisando os dados obtidos, nota-se que a corrente de alimentação do decantador se torna líquida entre as temperaturas de 70°C e 75°C. Averiguando mais detalhadamente essa região, foi constatado a transição da fase líquida para a fase vapor na temperatura de 71°C. É de grande relevância também (analisando a planta inteira) que quanto maior a temperatura, menor é a necessidade da utilidade fria – utilizada para resfriar a corrente topo da coluna T-01 – e, por consequência, menor gasto energético. Portanto, a fim de otimizar o processo (em termos de redução de gasto energético), foi simulada a mesma planta, mudando apenas a temperatura da corrente de alimentação do decantador (corrente 8 na figura 3.1) de 25°C para 63°C e a temperatura de operação do decantador de 25°C para 63°C. A escolha dessa temperatura não é arbitrária. Essa foi a maior temperatura com a qual o simulador conseguiu convergir. As cargas térmicas de cada equipamento são mostradas na tabela 4.5.

Tabela 4.5. Comparação do gasto energético entre as duas simulações.

Equipamento	Carga térmica (kW)	
	Planta da Simulação	Planta otimizada
Refervedor da T-01	45234,2	42232,4
Condensador da T-02	-36247,6	-34269,0
Refervedor da T-02	40128,7	29900,5
Trocador de calor H-01	-9542,65	-3385,52
Carga térmica total	131153,15	109787,42

5. CONCLUSÃO

Portanto, a partir dos resultados obtidos conclui-se que é factível a separação de etanol utilizando ciclohexano como *entrainer* e que esse processo é eficiente, tendo em vista uma separação de álcool de 99,988% e uma recuperação de água de 99,994%.

Através do aumento da temperatura da corrente de entrada do decantador e da temperatura de operação do equipamento é possível reduzir o gasto energético da planta em 21365,73kW, o que corresponde a aproximadamente 16,3%.

O simulador COCO se mostrou eficiente e adequado em simular processos como este, apesar de ter sido preciso importar dados do pacote termodinâmico para os parâmetros de interação binária entre a água e o ciclohexano para o modelo NRTL. A maior dificuldade na simulação é fechar os reciclos (por ser um processo bastante não linear, qualquer variação nas propriedades das correntes causa um grande impacto nas outras), mas os resultados se mostraram satisfatórios.

6. REFERÊNCIAS

Fortes, C., Trivelin, P. C. O., & Vitti, A. C. Long-term decomposition of sugarcane harvest residues in Sao Paulo state, Brazil. *Biomass and Bioenergy*. (2012); 42, p189–198.

Gao, C., Zhang, M., Ding, J., Pan, F., Jiang, Z., Li, Y., & Zhao, J. Pervaporation dehydration of ethanol by hyaluronic acid/sodium alginate two-active-layer composite membranes. *Carbohydrate Polymers*. (2014); 99, p158–165.

Bastidas, P. A., Gil, I. D., Rodríguez, G. Comparison of the main ethanol dehydration technologies through process simulation. (2010).

Kumar, S., Singh, N., Prasad, R. Anhydrous ethanol: A renewable source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. (2010); 14(7), p1830–1844.

Cascone R. Biofuels: what is beyond ethanol and biodiesel? *Hydrocarbon Process* (2007); 86, p95–100.

Hira, A., & de Oliveira, L. G. No substitute for oil? How Brazil developed its ethanol industry. *Energy Policy*. (2009); 37(6), p2450–2456.

Barzelay, M. *The politicized market economy: Alcohol in Brazil's energy strategy*. (1986); University of California Press, Berkeley.

Pereira, A. *Ethanol, Employment and Development: Lessons from Brazil*. (1986); ILO, Geneva.

Hammond, A. L. Alcohol: A brazilian answer to the energy crisis. *Science* 195 (4278), (1977); p564–566.

Sperling, D. *New transportation fuels: A strategic approach to technological change*. (1988); University of California Press, Berkeley.

Leite, R. C. C., Leal, M. R. L. V. O biocombustível no Brasil. *Revista Novos Estudos*. - CEBRAP. (2007); n.78.

Kojima, M., Johnson, T. *Potential for Biofuels for Transport in Developing Countries*. (2005); Energy Sector Management Assistance Programme (ESMAP) technical paper series; ESM 312/05. World Bank, Washington, DC.

Goldemberg, J. Ethanol for a Sustainable Energy Future. *Science*, 315(5813), (2007); p808–810.

Leite, R. C., Cortez, L. A. B. O Etanol Combustível no Brasil. (2007); p61–75.

Lopez-Castrillon, C., Leon, J. A., Palacios-Bereche, M. C., Palacios-Bereche, R., & Nebra, S. A. Improvements in fermentation and cogeneration system in the ethanol production process: Hybrid membrane fermentation and heat integration of the overall process through Pinch Analysis. (2018); *Energy*, 156, p468–480.

Smith, R. *Chemical Process Design*. McGraw-Hill, Inc. (1995).

Hilmen, E. K., *Separation of Azeotropic Mixtures: Tools for Analysis and Studies on Batch Distillation Operation*. (2000).

Moore, W. J. *Physical Chemistry*, 3rd e Prentice-Hall (1962); p140–142.

Seader, J.D., Helney, E.J. *Separation Process Principles*. John Wiley & Sons, Inc., New York. (1988).

Knauf, R., U. Meyer-Blumenroth, J. Semel. *Membrane Processes in the Chemical Industry [in German]*. *Chem. Ing. Tech.* (1998); 70, p1265–1270.

Rautenbach, R., Albrecht, R. Membrane Processes. John Wiley, New York. (1989).

Goldblatt, M.E. and C.H. Gooding. An Engineering Analysis of Membrane-Aided Distillation. (1986).

Schweitzer, P.A. Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers. Book; McGraw-Hill. Section 1.3. (1979).

Humphrey and Seibert. New Horizons. Chem. Eng. (1992); p86–98.

Benedict, M., Rubin, L.C. Extractive and Azeotropic Distillation I. Theoretical Aspects. Trans. Am. Inst. Chem. Eng. (1945); 41, p353–370.

Berg, L. Azeotropic and Extractive Distillation: Selecting the Agent for Distillation. Chem. Eng. Prog. (1969); 65(9), p52–57.

Laroche, L., Bekiaris, N., Andersen, H.W., Morari, M. Homogeneous Azeotropic Distillation: Comparing Entrainers. Can. J. Chem. Eng. 69(Dec.), (1993); p1302–1319.

Widagdo, S., Seider, W.D. Journal Review: Azeotropic Distillation. AIChE J. (1996); 42(1), p96–128.

Springer, P. A. M., Krishna, R. Crossing of boundaries in ternary azeotropic distillation: influence of interphase mass transfer. International Communications in Heat and Mass Transfer, (2001); 28(3), p347–356.

Fien, G.-J. A. F., Liu, Y. A. Heuristic Synthesis and Shortcut Design of Separation Processes Using Residue Curve Maps: A Review. Industrial & Engineering Chemistry Research, (1994); 33(11), p2505–2522.