

Estudos da produção de etanol anidro por destilação azeotrópica, extrativa e adsorção**Studies on the production of anhydrous ethanol by azotropic, extractive and adsorption**

DOI:10.34117/bjdv5n11-164

Recebimento dos originais: 10/10/2019

Aceitação para publicação: 14/11/2019

Thiago dos Santos Nunes

Graduado em Engenharia Química

Universidade de Uberaba

Endereço: Av. Nenê Sabino, 1801 - Universitário, Uberaba - MG, Brasil

E-mail:thiago.engquimica@hotmail.com

José Roberto Delalibera Finzer

Doutor em Engenharia de Alimentos

Universidade de Uberaba, PPGEQ – Mestrado Profissional

Endereço: Av. Nenê Sabino, 1801 - Universitário, Uberaba - MG, Brasil

E-mail:jrdfinzer@pq.cnpq.br

RESUMO

O álcool hidratado, produto final das etapas de destilação e retificação, resulta em um teor alcoólico da ordem de até 96°GL. Essa limitação ocorre devido à formação de uma mistura azeotrópica. O álcool hidratado pode passar por um dos três processos de desidratação que são: azeotrópica, extrativa e adsorção. O objetivo geral deste trabalho é descrever a produção de etanol hidratado e anidro usando ciclohexano, monoetilenoglicol e peneira molecular. Comparam-se os resultados do etanol hidratado e do etanol anidro por peneira molecular obtido em uma indústria sucroalcooleira com os exigidos em normas da ABNT. O etanol hidratado apresentou densidade de 809,7 kg/m³; e o etanol anidro 791 kg/m³. O INPM do etanol hidratado e anidro foram, respectivamente: 93,0% e 99,4%. Todos os outros parâmetros atenderam a normalização da ABNT.

Palavras Chaves: Etanol desidratado, Técnicas de destilação, Peneira molecular**ABSTRACT**

Hydrated alcohol, the end product of the distillation and rectification steps, results in an alcohol content of up to 96 ° GL. This limitation occurs due to the formation of an azeotropic mixture. Hydrated alcohol can undergo one of three dehydration processes which are: azeotropic, extractive and adsorption. The general objective of this work is to describe the

production of hydrous and anhydrous ethanol using cyclohexane, monoethylene glycol and molecular sieve. The results of hydrous ethanol and anhydrous ethanol are compared by molecular sieve obtained in a sugar and alcohol industry with those required by ABNT standards. Hydrous ethanol had a density of 809.7 kg / m³; and anhydrous ethanol 791 kg / m³. The INPM of hydrous and anhydrous ethanol were, respectively: 93.0% and 99.4%. All other parameters met ABNT normalization.

Key words : Dehydrated Ethanol, Distillation Techniques, Molecular Sieve

1 INTRODUÇÃO

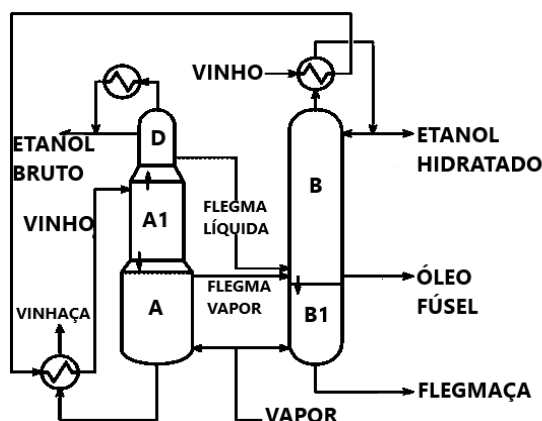
Industrialmente, o etanol é obtido na forma de uma solução aquosa diluída, e quando se deseja o álcool anidro é necessário o emprego de uma técnica de separação adequada para que praticamente toda água seja removida da mistura. O etanol é obtido por via destilatória, sintética ou fermentativa (SOLOMONS; FRYHLE, 2001). A via fermentativa é a mais utilizada no mundo e o Brasil domina essa tecnologia, sendo o setor sucroalcooleiro do país um dos mais competitivos, com baixos custos de produção. A partir do ano 2012 o Brasil se posicionou como o segundo maior produtor mundial de etanol (PEREIRA et al., 2012).

Álcool hidratado: aquele comum que é vendido nos postos de combustível, também presente em algumas indústrias, como a farmacêutica, de cosméticos e de produtos de limpeza. Álcool anidro: tem uma pureza alcoólica elevada, e é utilizado no preparo de combustíveis, sendo misturado com a gasolina, para, além de reduzir custos, aumentar a octanagem e reduzir a emissão de poluentes. É empregado, também, na fabricação de polietileno, éter, acetona, na produção de fibras sintéticas, solventes, plastificantes e vernizes.

2 DESENVOLVIMENTO

A destilação é uma operação unitária de separação que se baseia nas diferenças de volatilidade dos componentes de uma mistura líquida a serem separados. A destilaria é constituída por uma série de colunas de destilação, ver a Figura 1.

Figura 1: Fluxograma da destilação de etanol.



3 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é descrever a produção de etanol hidratado e a produção de etanol anidro pelos processos com ciclohexano, monoetilenoglicol e peneira molecular, comparando os resultados de uma indústria sucroalcooleira com os exigidos por norma da ABNT.

4 METODOLOGIA

No estudo atual são utilizados dados obtidos de processo industrial de fabricação de etanol, efetuando discussão sobre o desempenho do processo. O vinho proveniente da fermentação, ver a Figura 1, possui em sua composição, 7° a 10°GL de etanol, além de outros componentes de natureza líquida, sólida e gasosa. A água na mistura possui teores de 89% a 93%, e glicerol, álcoois homólogos superiores, furfural, aldeído acético, ácidos succínico e acético em quantidades bem menores.

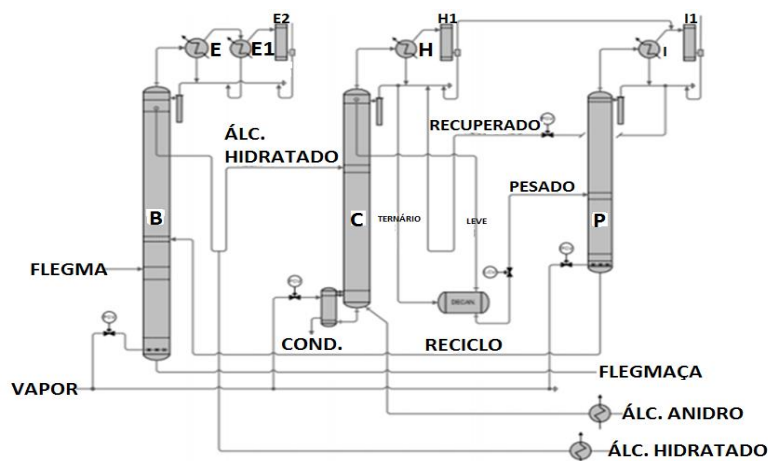
A destilação é processada em três colunas superpostas: A, A1 e D. Nestas colunas, o etanol é concentrado (inicialmente com 7° a 10°GL) e sai como flegma (vapores com 40° a 50°GL). O tronco de destilação, no topo, elimina ésteres e aldeídos. O vinho é alimentado no topo da coluna A1, sendo a flegma retirado no fundo da bandeja A16 e enviada à coluna B. Os voláteis são concentrados na coluna D, e uma fração em fase líquida (90% a 95% GL) retorna ao topo da coluna D e a outra é retirada como álcool de 2ª, com graduação de aproximadamente 92°GL. O produto de fundo é a vinhaça. O aquecimento da segunda coluna (coluna B), após as colunas superpostas, é realizado pela injeção de vapor (escape ou vegetal) no fundo dessa coluna, ou indiretamente através de um trocador de calor-evaporador.

A finalidade da coluna B é concentrar a flegma a 96°GL. A mistura hidroalcoólica forma um composto azeotrópico quando atinge a concentração de 96°GL. Nas destilarias utiliza-se o monoetilenoglicol, ciclohexano ou peneira molecular para promover a desidratação. Os voláteis retirados no topo da segunda coluna B são condensados e uma fração é reciclada e outra retirada como álcool hidratado. Do fundo da coluna é retirada uma solução aquosa chamada flegmaça e que pode ser reciclada no processo ou eliminada. Os álcoois homólogos superiores “óleo fúsel”, são retirados de bandejas próximas à entrada da flegma. O álcool hidratado pode ser comercializado ou ser desidratado.

4.1 DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA, UTILIZANDO CICLOHEXANO

Este processo utiliza uma coluna de desidratação, sendo o ciclohexano alimentado no topo da coluna C e o álcool a ser desidratado alimentado a um terço abaixo do topo da coluna C, ver a Figura 2. O ciclohexano tem a característica de formar com o álcool e a água uma mistura ternária (azeótropo) com um ponto de ebulição de 63°C. Este menor ponto de ebulição da mistura em relação ao do álcool (78°C), faz com que a água seja retirada no topo da coluna. Por condensação, esta mistura azeotrópica irá se separar em duas fases, a fase inferior, mais rica em água, enviada para outra coluna onde ocorre a recuperação do ciclohexano. O álcool anidro, com um teor alcólico em torno de 99,3% p/p, é retirado na parte inferior da coluna de desidratação, de onde é condensado e armazenado.

Figura 2: Configuração industrial de desidratação do etanol por destilação azeotrópica com ciclohexano.

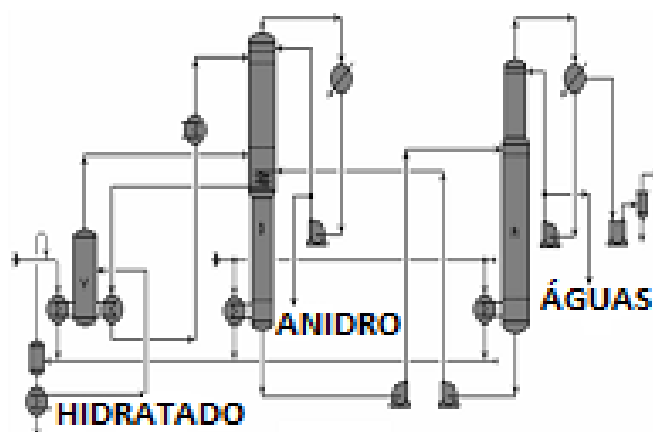


4.2 DESTILAÇÃO EXTRATIVA, UTILIZANDO MONOETILENOGLICOL

Utiliza-se uma coluna de desidratação, onde o monoetilenoglicol (MEG) é alimentado no topo desta coluna e o álcool a ser desidratado também a um terço abaixo do topo da coluna.

Inversamente ao processo do ciclohexano, o MEG absorve e arrasta a água para o fundo da coluna e os vapores de álcool anidro saem pelo topo da coluna, ver a Figura 3. A mistura contendo água, MEG e uma pequena quantidade de álcool, é enviada para uma coluna de recuperação do MEG, o qual retorna ao processo de desidratação.

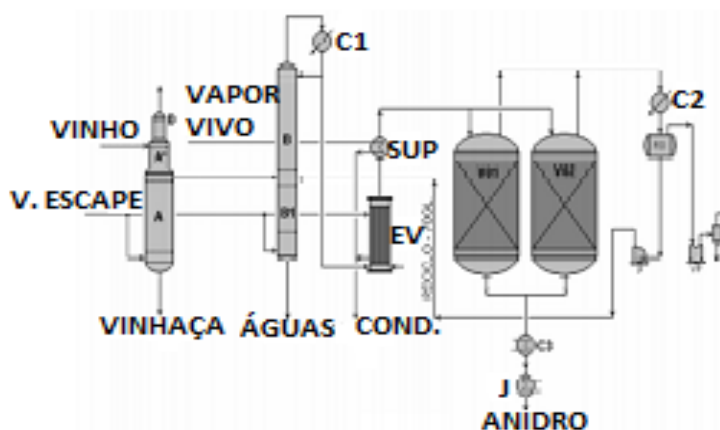
Figura 3: Desidratação do etanol por destilação extrativa com monoetilenoglicol.



4.3 DESIDRATAÇÃO POR ADSORÇÃO, UTILIZANDO PENEIRA MOLECULAR

A zeólita sintética do tipo 3Å é usada para desidratar o etanol, porque os poros são de diâmetro 3Å enquanto as moléculas de água são de 2.8Å e as moléculas de etanol são de 4.4Å (MARQUINI, 2019). Portanto as moléculas de água são fortemente atraídas para dentro dos poros. A etapa de desidratação não pode ser contínua, necessitando a fase de regeneração da zeólita, ver a Figura 4. Para permitir um processo contínuo dois ou mais leitos dissecantes são previstos. Quando a resina do adsorvedor estiver saturada, a corrente gasosa etanol-água é desviado ao outro adsorvedor. Os ciclos de desidratação e de regeneração se alternam e o processo é controlado automaticamente por sistema supervisorio.

Figura 4: Configuração de desidratação do etanol por peneiras moleculares.



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1, são indicados os parâmetros normativos e os resultados obtidos realizados em um laboratório de uma usina sucroalcooleira do álcool hidratado. Na Tabela 2, são indicados os parâmetros normativos e os resultados obtidos realizados em um laboratório de uma usina sucroalcooleira do álcool anidro.

Tabela 1 - Especificação e resultados obtidos do álcool hidratado.

| Álcool Hidratado | | | | |
|-------------------------|----------------|------------------------|-----------|-------------------|
| Característica | Método | Especificação | Resultado | Unidade |
| Cor | VISUAL | NOTA (1) | SAC | |
| Aspecto | VS1000(A) | NOTA (2) | L.I.I. | |
| Condutividade | ABNT 10547 | ≤ 300 | 69 | μS/m |
| Massa Específica 20°C | ABNT 5992 | NOTA (3) 805,2 a 811,2 | 809,7 | kg/m ³ |
| °INPM | ABNT 5992 | NOTA (3) 92,5 a 94,6 | 93 | % massa |
| pH | ABNT 10891 | 6,0 a 8,0 | 6,8 | |
| Acidez Total | ABNT/NBR 9866 | ≤ 30 | 12 | mg/L |
| Teor de Hidrocarbonetos | ABNT/NBR 13993 | ≤ 3 | - | % VOLUME |
| Teor de Ferro | ABNT/NBR 11331 | ≤ 5 | 0,13 | Mg/kg |
| Teor de Cobre | ABNT/NBR 11331 | - | 0,04 | Mg/kg |
| Teor de Sódio | ABNT/NBR 10422 | ≤ 2 | 0,58 | Mg/kg |
| Teor Sulfato | ABNT/NBR 12120 | ≤ 4 | 0,65 | Mg/kg |

| | | | | |
|-----------------|----------------|------------|---------|----------|
| Teor de Cloreto | ABNT/NBR 10895 | ≤ 1 | 0,02 | Mg/kg |
| Teor de Enxofre | DIN EN 15485 | ANOTAR | 8,4 | Mg/kg |
| Teor de Metanol | ABNT 16041 | $\leq 0,5$ | $< 0,1$ | % VOLUME |

Notas: (1) SAC: Sem adição de corantes; (2) Límpido e isento de impurezas (L.I.I.); (3) Para Etano Hidratado Carburante, certificado após transporte dutoviário ou aquaviário e no caso de produto importado, os limites passam a ser de 802,9 kg/m³, para massa específica a 20°C e 95,4 GL para teor alcoólico.

Tabela 2 - Especificações e resultados obtidos do álcool anidro.

| Álcool Anidro | | | | |
|-------------------------|----------------|----------------------|------------------|-------------------|
| Característica | Método | Especificação | Resultado | Unidade |
| Cor | VISUAL | NOTA (1) | SAC | |
| Aspecto | VS1000(A) | NOTA (2) | L.I.I. | |
| Condutividade | ABNT 10547 | ≤ 300 | 31 | $\mu\text{S/m}$ |
| Massa Específica 20°C | ABNT 5992 | $\leq 791,5$ | 791 | kg/m ³ |
| °INPM | ABNT 5992 | $\geq 99,3$ | 99,4 | % massa |
| pH | ABNT 10891 | - | 4,7 | |
| Acidez Total | ABNT/NBR 9866 | ≤ 30 | 16,8 | mg/L |
| Teor de Hidrocarbonetos | ABNT/NBR 13993 | ≤ 3 | - | % VOLUME |
| Teor de Ferro | ABNT/NBR 11331 | ≤ 5 | 0,1 | Mg/kg |
| Teor de Cobre | ABNT/NBR 11331 | $\leq 0,07$ | 0,02 | Mg/kg |
| Teor de Sódio | ABNT/NBR 10422 | ≤ 2 | 0,14 | Mg/kg |
| Teor Sulfato | ABNT/NBR 10894 | ≤ 4 | 0,04 | Mg/kg |
| Teor de Cloreto | ABNT/NBR 10895 | ≤ 1 | 0,29 | Mg/kg |
| Teor de Enxofre | DIN EN 15485 | ANOTAR | 9 | Mg/kg |
| Teor de Metanol | ABNT 16041 (3) | $\leq 0,5$ | $< 0,1$ | % VOLUME |

Notas: (1) SAC: SEM ADIÇÃO DE CORANTES; (2) Límpido e isento de impurezas (L.I.I.); (3) Método que identifica a presença de metanol com base na Norma ISSO 1388-8 (parte 7). A identificação do metanol por meio dessa análise qualitativa deve ser confirmada pelo método ABNT NBR 16041 quando o resultado do teor de metanol for não-conforme.

As peneiras moleculares são mais eficientes por trazer uma redução considerável no consumo de energia, baixo consumo de água de resfriamento e vapor, produção de etanol de alta qualidade (sem traços de desidratante), e aceitabilidade internacional do etanol, porque é ecologicamente correto. No Brasil, ainda existem muitas usinas utilizando a desidratação por destilação azeotrópica e extrativa apenas porque é um processo tradicional. Porém, as novas

destilarias estão adotando o uso de peneiras moleculares por apresentarem vantagens que compensam seu custo mais elevado (MARQUINI, 2019).

A zeólita atua fisicamente na desidratação do etanol, portanto, não utiliza substâncias adicionais para realizar a purificação, e possibilita a obtenção de etanol com maior pureza. Relativo as densidades o etanol hidratado deve apresentar valores entre 805,2 a 811,2, obteve-se 809,7 kg/m³; e o etanol anidro $\leq 791,5$ kg/m³ obteve-se 791 kg/m³; as duas densidades situam-se no intervalo normalizado. Relativo ao INPM o etanol hidratado deve apresentar valores entre 92,5 a 94,6 obtendo-se 93,0% em massa; e o etanol anidro $\geq 99,3$ obtendo-se 99,4% massa. As duas concentrações, também, situam-se no intervalo normalizado. Relativo ao pH o etanol hidratado deve apresentar valores entre 6,0 a 8,0, obtendo-se 6,8; e o etanol anidro não tem especificação de pH padronizada pela ABNT. Os outros parâmetros também atenderam aos padrões da ABNT.

6 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com a finalidade de alcançar os objetivos propostos neste estudo, após descrever todos os processos de produção de etanol anidro, foi realizada uma comparação das exigências descritas em normas da ABNT com o etanol obtido com uso de peneira molecular, onde são efetuadas especificações do etanol hidratado e do etanol anidro, com os resultados obtidos em uma usina, mostrando que todos os resultados estão dentro dos parâmetros exigidos por legislação. O etanol hidratado apresentou densidade de 809,7 kg/m³; e o etanol anidro 791 kg/m³. O INPM do etanol hidratado e anidro foram, respectivamente: 93,0% e 99,4%. Todos os outros parâmetros atenderam a normalização da ABNT.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais – FAPEMIG e à Universidade de Uberaba – UNIUBE pelo suporte disponibilizado para elaboração deste trabalho.

REFERÊNCIAS

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C.; *Química orgânica*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 645, 2001.

PEREIRA, C. M. P.; HOBUSS, C. B.; MACIEL, J. M.; FERREIRA, L. R.; DEL PINO, F. B.; MESKO, M. F.; *Biodiesel renovável derivado de microalgas: avanços e perspectivas tecnológicas*. Química Nova, v. 35, n. 10, p. 2013-2018, 2012.

MARQUINI, M. F.; SICCHIERI, V. F.; MUSSI, G.; *JW. Manual de operação. Unidade de desidratação de etanol*. Agroenergia Santa Luzia Ltda. 2019.

ROELOFSEN, R. P.; *Properties and application in organics shynthesis*. Delftche Uitgevers Maats Chappij: Delft. 1972.