

Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química
Área de Concentração: Operação e Processos

**OBTENÇÃO DE ETANOL ANIDRO VIA DESTILAÇÃO
EXTRATIVA: SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO**

Marcella Feitosa de Figueirêdo

Orientadores:

Prof. Dr. Romildo Pereira Brito

Prof. Dr. Luís Gonzaga Sales Vasconcelos

Dissertação de mestrado apresentada à
Universidade Federal de Campina Grande
como parte dos requisitos exigidos para
obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.

Campina Grande – Paraíba

Outubro/2009

OBTENÇÃO DE ETANOL ANIDRO VIA DESTILAÇÃO
EXTRATIVA: SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO

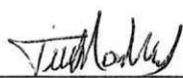
MARCELLA FEITOSA DE FIGUEIRÊDO

Dissertação aprovada em: 22, 10, 2009

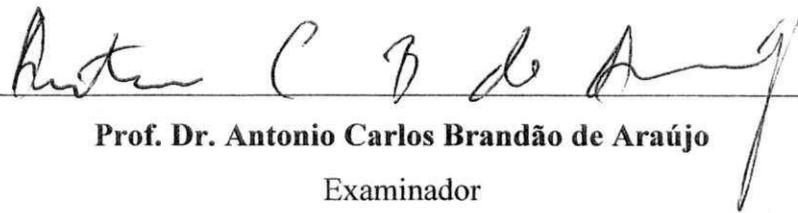
Banca Examinadora:


Prof. Dr. Romildo Pereira Brito

Orientador


Prof. Dr. Luís Gonzaga Sales Vasconcelos

Co-orientador


Prof. Dr. Antonio Carlos Brandão de Araújo

Examinador


Prof. Dr. Vimário Simões Silva

Examinador

Campina Grande – Paraíba

Outubro/2009

RESUMO

Este projeto tem como objetivo geral realizar um estudo com foco na simulação e otimização do processo de obtenção do álcool anidro através da destilação extrativa. O sistema objeto de estudo será constituído por etanol(1)/água(2), o qual forma um azeótropo homogêneo, com teor de etanol igual a 89,0% molar, correspondente a 95,6% massa, à 78,15°C. O etileno glicol foi escolhido como solvente para o sistema em estudo, com o qual não forma azeótropos adicionais na coluna de destilação extrativa. Os objetivos específicos deste trabalho são a simulação no estado estacionário, utilizando como ferramenta o simulador comercial *Aspen Plus*TM, versão 20.0; análise de sensibilidade de variáveis de projeto e operação do processo de destilação extrativa e otimização do processo. O processo de destilação extrativa simulado é semelhante ao observado em algumas indústrias de produção de etanol anidro, que utilizam este mesmo processo de separação. A coluna de destilação extrativa tem como finalidade produzir o etanol anidro, como produto de topo, numa composição molar de 99,5%, em função da mistura azeotrópica original etanol(1)/água(2) que apresenta composição molar de 85% de etanol hidratado. Na coluna de recuperação é obtida a separação entre a água e o solvente, onde o produto de base é refrigerado e reciclado à coluna extrativa. As variáveis estudadas na análise de sensibilidade foram: Razão de refluxo da coluna extrativa; Posição da alimentação do solvente; Posição de alimentação do azeótropo; Vazão molar de alimentação do solvente; Vazão molar de destilado; Temperatura da alimentação do solvente; Temperatura da alimentação do azeótropo. Em seguida, efetuou-se a otimização não seqüencial em cada coluna, avaliando em conjunto todas as variáveis de decisão, em busca do ponto ótimo. Finalmente, realizou-se a simulação seqüencial da configuração convencional. Embora o número de trabalhos envolvendo otimização de colunas de destilação extrativa seja elevado, na pesquisa bibliográfica realizada não foi encontrada nenhuma publicação que utilizasse este tipo de procedimento de otimização. Os estudos são feitos correlacionando no máximo duas variáveis de decisão. Houve uma redução de 9,00% na carga térmica do refeedor da coluna extrativa, enquanto que na coluna de recuperação houve uma redução de 22,20%.

ABSTRACT

This work has as main objective to carry out a study with the focus on the simulation and optimization of the process of acquisition of alcohol anhydrous through extractive distillation. The study system for this work will be composed by ethanol(1)/water(2), which forms a homogeneous azeotropic, with the amount of ethanol equal to 89.0% molar, corresponding to 95.6% mass, in 78.15°C. Ethylene glycol was chosen as solvent for the system in study because it does not form additional azeotropes in the extractive distillation column. The specific objectives of this work are the simulation in the stationary stage using the commercial Aspen Plus™ simulator (version 20.0) as tool; analysis of sensitivity of project variables and operation of the extractive distillation and optimization of the process. The simulated extractive distillation process is similar to the ones verified in some industries that produce anhydrous ethanol, which use this exactly same separation process. The purpose of the extractive distillation column is to produce anhydrous ethanol as top product in a molar composition of 99.5%, due to the original azeotropic mixture ethanol (1)/water (2) which presents molar composition of 85% of hydrated ethanol. In the recovery column, the separation between the water and the solvent is obtained, where the base product is cooled and recycled to the extractive column. The studied variables in the sensitivity analysis were: reflux ratio of the extractive column; separation agent feeding stage; azeotropic mixture feeding stage; molar outflow of solvent feeding; distilled molar outflow; feeding solvent temperature; azeotropic feeding mixture temperature. After that, a non sequential optimization was carried out in each column, evaluating all the decision variables, looking for the ideal point. Finally, a sequential simulation of the conventional configuration was made. Although the number of studies involving optimization of columns of extractive distillation is high, no publications were found using this type of optimization procedure during this bibliographical research. The studies are being made correlating in a maximum of 2 decision variables. There was reduction of 9.00% in the thermal load of the extractive column reboiler, whereas in the recovery column it was verified a 22.20% reduction.

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. OBJETIVOS | 3 |
| 2.1. Objetivo geral..... | 3 |
| 2.2. Objetivos específicos | 3 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 3.1. Misturas azeotrópicas..... | 4 |
| 3.2. Métodos de Obtenção do etanol anidro..... | 7 |
| 3.3. Destilação Extrativa | 13 |
| 3.3.1. Seleção de solvente..... | 16 |
| 3.3.2. Destilação extrativa com etileno glicol..... | 17 |
| 3.4. Modelagem Matemática..... | 21 |
| 4. ESTABELECIMENTO DO PROCEDIMENTO DE SIMULAÇÃO | 24 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 30 |
| 5.1. Análise de sensibilidade..... | 30 |
| 5.1.1. Variação na razão de refluxo..... | 31 |
| 5.1.2. Variação na vazão molar do solvente | 32 |
| 5.1.3. Variação na posição do solvente e posição de azeótropo..... | 34 |
| 5.1.4. Variação na temperatura do azeótropo e do solvente | 36 |
| 5.1.5. Variação na vazão de destilado..... | 37 |
| 5.1.6. Correlação entre as variáveis analisadas..... | 39 |
| 5.2. Otimização..... | 43 |
| 5.2.1. Coluna extrativa..... | 43 |
| 5.2.2. Coluna de recuperação..... | 46 |
| 5.3. Resultado da simulação e otimização do fluxograma completo..... | 49 |
| 6. CONCLUSÕES | 50 |
| 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 51 |
| 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 52 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Curva x-y para o azeótropo homogêneo etanol/ água (1 atm)..... | 5 |
| Figura 2 - Fluxograma do processo de destilação azeotrópica..... | 11 |
| Figura 3 - Fluxograma simplificado de um processo de destilação extrativa para separação de etanol e água. | 14 |
| Figura 4 - Curva de equilíbrio do sistema etanol(1)-água(2)-etileno glicol(3) em base livre de solvente à pressão de 1,0 atm. (Fonte: Brito, 1997) | 18 |
| Figura 5 - Esquema de um prato utilizado na modelagem matemática da coluna. | 1 |
| Figura 6 – Esquema de uma cascata de separação por estágios. | 23 |
| Figura 7 - Fluxograma do processo de destilação extrativa convencional..... | 24 |
| Figura 8 - Fluxograma metodológico da otimização global do sistema..... | 29 |
| Figura 9 - Efeito da razão de refluxo sobre a carga térmica do refeedor e fração molar de etanol. | 32 |
| Figura 10 - Efeito da vazão do solvente sobre a carga térmica do refeedor e fração molar de etanol. | 33 |
| Figura 11 - Efeito da posição da alimentação do solvente e posição de alimentação do azeótropo sobre a carga térmica do refeedor..... | 35 |
| Figura 12 - Efeito da posição da alimentação do solvente e posição de alimentação do azeótropo sobre a fração molar de etanol. | 35 |
| Figura 13 - Efeito da temperatura da alimentação do solvente e azeótropo sobre a carga térmica do refeedor..... | 36 |
| Figura 14 - Efeito da temperatura da alimentação do solvente e azeótropo sobre a fração molar de etanol..... | 37 |
| Figura 15 - Efeito da vazão de destilado sobre a fração recuperada e fração molar de etanol. | 38 |
| Figura 16 - Efeito da vazão de destilado sobre a carga térmica do refeedor..... | 38 |
| Figura 17 - Efeito da posição da alimentação do azeótropo e razão de refluxo sobre a fração molar de etanol. | 40 |
| Figura 18 - Efeito da posição da alimentação do azeótropo sobre a carga térmica do refeedor. | 40 |
| Figura 19 - Efeito da vazão do solvente e razão de refluxo sobre a fração molar de etanol. ... | 41 |
| Figura 20 - Efeito da vazão do solvente sobre a carga térmica do refeedor. | 42 |
| Figura 21 - Efeito das posições das alimentações sobre a carga térmica do refeedor..... | 45 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Consumo de energia nos processos de produção de etanol anidro..... | 20 |
| Tabela 2 - Especificações das correntes de entrada do processo..... | 25 |
| Tabela 3 - Especificações das colunas extrativa e de recuperação..... | 26 |
| Tabela 4 - Parâmetros de interação para o etanol(1)/água(2)/etileno glicol(3) para o modelo NRTL..... | 28 |
| Tabela 5 - Resultados da simulação da coluna extrativa..... | 31 |
| Tabela 6 - Comparação das variáveis em relação ao aumento na carga térmica..... | 39 |
| Tabela 7 - Restrições do processo convencional da coluna extrativa..... | 44 |
| Tabela 8 - Resumo da otimização das variáveis para a coluna de destilação extrativa..... | 45 |
| Tabela 9 - Cargas térmicas do refeedor..... | 46 |
| Tabela 10 - Resultados da simulação da coluna extrativa otimizada..... | 46 |
| Tabela 11 - Resultados da simulação da coluna de recuperação..... | 47 |
| Tabela 12 - Restrições do processo convencional da coluna de recuperação..... | 47 |
| Tabela 13 - Resumo da otimização das variáveis para a coluna de recuperação..... | 48 |
| Tabela 14 - Cargas térmicas do refeedor..... | 48 |
| Tabela 15 - Carga térmica do refeedor em cada coluna..... | 49 |

NOMENCLATURA

- a - parâmetro da equação do modelo termodinâmico NRTL
- b - parâmetro da equação do modelo termodinâmico NRTL
- C - número de componentes
- E - relação de equilíbrio
- F - vazão de alimentação (kg/h)
- G_{ij} - parâmetro de interação binária da equação NRTL
- H - Balanço de energia (entalpia (kcal/kg))
- K - constante de equilíbrio
- L - vazão de líquido (kg/h)
- M - Balanço de massa (kg/h)
- N - número do estágio
- Q - carga térmica (kcal/h)
- Q_1 - carga térmica do condensador (kcal/h)
- Q_N - carga térmica do refeedor (kcal/h)
- S - somatório das frações molares
- T - temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
- U - vazão de retirada lateral de líquido (kg/h)
- V - vazão de vapor (kg/h)
- W - vazão de retirada lateral de vapor (kg/h)
- x - fração de líquido
- y - fração de vapor
- z - fração mássica na alimentação

Letras gregas

α_{ij} - Constante não-aleatória para interação binária do modelo termodinâmico NRTL

γ_i - coeficiente de atividade do componente i na fase líquida

τ_{ij} - parâmetro de interação binária da equação NRTL

Subscritos

i - componente i (1,2,...,C)

j - estágio j (1,2,...,N)

L - fase líquida

V - fase vapor

Siglas e definições

AEAC: Álcool Etilico Anidro Carburante

AEHC: Álcool Etilico Hidratado Carburante

INPM: Instituto Nacional de Pesos e Medidas

NRTL: Non-Random Two Liquid, modelo para o cálculo do coeficiente de atividade

EG: Etileno glicol

RR: Razão de refluxo

SQP: Sequential quadratic programming

1. INTRODUÇÃO

A destilação é um processo de separação amplamente utilizado nas indústrias químicas e petroquímicas, o qual representa, aproximadamente, um terço do custo total e mais de 60% do consumo da energia total de uma planta, sendo portanto, uma das principais fontes de custos de capital e de operação, com possibilidades a serem reduzidos.

A otimização de uma coluna complexa pode reduzir em até 70% o seu consumo energético (ENGELIEN & SKOGESTAD, 2005). Conseqüentemente, o projeto e a otimização da destilação têm um impacto crítico na economia de todo o processo.

Certos ajustes devem ser feitos para que a coluna tenha um desempenho máximo e o menor custo operacional, sendo necessário procurar dentro do grau de liberdade de cada uma das variáveis que influenciam sobre o processo de destilação, os pontos que produzem um melhor desempenho da coluna, ditos pontos ótimos e que minimizem o custo da operação. Com isso, engenheiros, com base na função objetivo a ser alcançada e nas restrições, procuram manipular estas variáveis de projeto, de tal forma que o “ponto ótimo” seja alcançado.

Um exemplo específico na engenharia química, quanto à possível utilização da otimização, é no refluxo de colunas de destilação (EDGAR & HIMMELBLAU, 1989).

A redução na emissão de CO₂ oriundo do sistema de destilação é um assunto importante e muitos esforços devem ser focados nas técnicas de economia de energia visto que as indústrias de processos químicos são desafiadas, de forma a executar tecnologias custosas, para reduzir suas emissões provocantes do efeito estufa, em particular emissões de CO₂ (GADALLA *et al.*, 2005; HOUGHTON, 2002).

O processo de destilação baseia-se na diferença de volatilidade dos componentes a serem separados. Porém, a ocorrência de azeótropos adiciona algumas dificuldades para a separação, pelo fato das fases líquida e vapor apresentarem a mesma composição. A separação destas misturas não é possível por meio da destilação convencional sendo necessário o emprego de técnicas que a modifiquem. As principais técnicas empregadas industrialmente na separação de misturas azeotrópicas são a destilação extrativa e destilação azeotrópica, as quais são baseadas na adição de um agente de separação capaz de alterar a volatilidade relativa do sistema favorável à separação.

Ao longo do tempo muitos estudos vêm sendo realizados com relação à destilação extrativa como processo de separação de grande importância industrial, em particular para o Brasil, com foco na produção de álcool etílico anidro.

O álcool etílico anídrico é amplamente utilizado na indústria química como matéria-prima para a fabricação dos ésteres e dos éteres, de solventes, tintas e vernizes, de cosméticos, de pulverizadores, dentre outros. Além disso, é utilizado como aditivo oxigenante à gasolina, proporcionando o aumento da octanagem e redução/limitação das emissões dos gases precursores do efeito estufa, conforme demandado para alguns países pelo Protocolo de Quioto.

Desde julho de 2007, a partir da publicação da Portaria nº 143 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, toda gasolina vendida no Brasil contém 25% de etanol combustível anidro.

Vários trabalhos sobre a obtenção de etanol anidro via destilação extrativa têm sido publicados. As conclusões são as mais variadas possíveis. Muitos trabalhos disponíveis na literatura têm abordado aspectos em relação ao projeto, otimização e integração energética, todos eles no sentido de reforçar a destilação extrativa como uma alternativa viável para obtenção do etanol anidro, frente à destilação azeotrópica.

Segundo Meirelles (2006), a destilação extrativa com etileno glicol é mais econômica em termos de gasto de energia, consome menos água e produz o dobro de álcool, quando comparado ao processo de destilação azeotrópica com ciclohexano como solvente. O processo de destilação extrativa com etileno glicol é responsável por, aproximadamente, 35% de todo o álcool anidro produzido no Brasil.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Este projeto tem como objetivo geral realizar um estudo com foco na simulação e otimização do processo de obtenção do álcool anidro através da destilação extrativa com etileno glicol.

2.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

1. Simulação do processo de destilação extrativa no estado estacionário;
2. Análise de sensibilidade de variáveis operacionais do processo de destilação extrativa;
3. Otimização do processo de destilação extrativa;
4. Apresentar um procedimento sistemático para obtenção da condição ótima (projeto e processo) para colunas de destilação extrativa.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Misturas azeotrópicas

Um azeótropo é uma mistura de dois ou mais componentes voláteis que quando submetida a um processo de destilação convencional tem as composições da fase líquida e vapor idênticas.

A presença de um azeótropo é uma indicação de que a mistura não apresenta um comportamento ideal, ou seja, de que há desvios em relação à lei de Raoult. O desvio positivo implica em ser o coeficiente de atividade maior que 1,0, onde as moléculas dos componentes do sistema repelem-se e apresentam uma alta pressão parcial, por este motivo, observa-se a formação de um azeótropo de mínimo ponto de ebulição (temperatura de ebulição menor que a dos componentes puros). O desvio negativo significa que o coeficiente de atividade é menor que 1,0, resultando em baixas pressões parciais e na formação de azeótropos de máximo ponto de ebulição. De acordo com McKetta (1993), azeótropos de mínimo ponto de ebulição são mais freqüentes.

O desvio em relação à Lei de Raoult não é suficiente para provocar a ocorrência de um azeótropo. Os pontos de ebulição dos componentes puros devem estar suficientemente próximos para que haja a possibilidade de ocorrência de uma temperatura de máxima ou de mínima. Os componentes que tem ebulições próximas, com pequenos desvios em relação à idealidade, podem formar azeótropo, enquanto outros compostos, que formam soluções muito pouco ideais, não podem apresentar azeotropismo em virtude da grande diferença entre seus pontos de ebulição. Os azeótropos são raros com substâncias cujos pontos de ebulição diferem em mais de 30°C (PERRY, 1999).

Um azeótropo, independente de ser de mínimo ou de máximo de temperatura de ebulição, pode ser homogêneo ou heterogêneo. Quando numa mistura azeotrópica formar apenas uma simples fase líquida em equilíbrio com a fase vapor, a mistura é azeotrópica homogênea. Se o comportamento de múltiplas fases líquidas for exibido na condição azeotrópica, o azeótropo é heterogêneo. Neste caso, a composição da fase vapor é igual à composição global das duas (ou mais) fases líquidas (VAN NESS *et al.*, 1996), pois há um equilíbrio entre uma fase vapor e duas fases líquidas.

Em azeótropos heterogêneos, os desvios positivos em relação á lei de Raoult são suficientemente grandes, a imiscibilidade parcial pode ocorrer e a presença de duas fases líquidas pode persistir até a temperatura de ebulição (PERRY, 1999).

O sistema etanol(1)/água(2) em estudo forma um azeótropo homogêneo, onde há formação de uma única fase líquida em equilíbrio com a fase vapor. Na Figura 1 está representado o diagrama x-y para este sistema à 1 atm, com dados experimentais apresentados na literatura (DECHEMA, 1982, *apud* DIAS, 2008) e com valores estimados pelo simulador *Aspen Plus* utilizando-se o modelo NRTL. Nesta figura é possível verificar a formação do ponto de azeotropia do sistema com teor de etanol igual a 89,0% molar, correspondente a 95,6% massa, à 78,15°C.

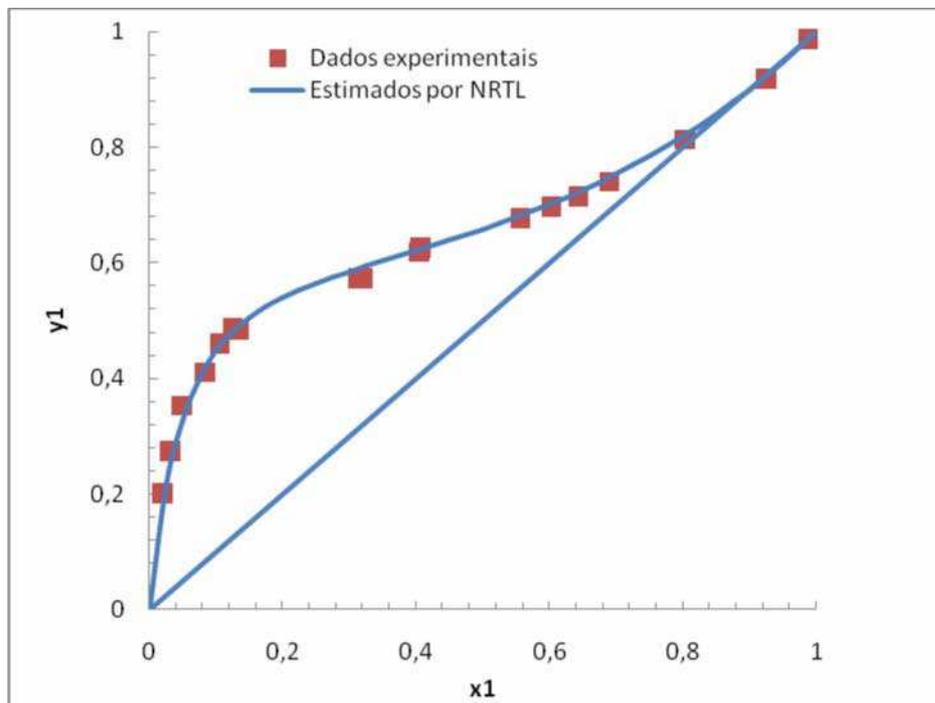


Figura 1 - Curva x-y para o azeótropo homogêneo etanol/ água (1 atm).

As especificações para o grau de pureza do álcool anidro dependem basicamente da aplicação que será dada a este produto. Por exemplo, a especificação exigida do grau alcoólico do álcool anidro carburante (AEAC) é de, no mínimo, 99,3° INPM (fixado pela Resolução ANP n.º 36/05), equivalente a 99,3% em peso, para que seja utilizado em mistura com a gasolina. Esta especificação corresponde à 98,4% molar de etanol, o que seria superior à composição azeotrópica (89,0% molar). Daí existe a necessidade de se utilizar outras

técnicas de separação para misturas azeotrópicas, já que através da destilação convencional seria impossível separar os componentes da mistura.

Na tentativa de separar misturas azeotrópicas, a primeira alternativa que deve ser investigada é a separação através de variação de pressão dentro da coluna (FIEN & LIU, 1994). Se o azeótropo desaparecer totalmente com a mudança de pressão, a mistura azeotrópica poderá ser separada através da técnica de destilação convencional com mudança de pressão. Caso a mistura azeotrópica não seja sensível o suficiente quando submetida a mudanças de pressão, ou mesmo se esta é uma alternativa economicamente inviável, então, é necessária a adição de um componente para alterar as volatilidades relativas.

Na literatura, são encontrados outros métodos de separação de misturas azeotrópicas, além da destilação com variação de pressão, tais como: destilação azeotrópica, adsorção, pervaporação, destilação extrativa, destilação com eletrólito, destilação com reação, extração líquido-líquido, membranas, destilação molecular etc.

Uma metodologia para a identificação de um dado sistema, principalmente das altas não-idealidades, tais como miscibilidade parcial na fase líquida e azeótropos ternários, é de fundamental importância para a escolha do tipo de processo mais adequado para a separação de uma dada mistura (ITO, 2002).

A existência de um azeótropo na mistura etanol(1)/água(2) fez com que diferentes técnicas de separação fossem empregadas na obtenção de etanol praticamente puro. Algumas destas técnicas serão apresentadas a seguir.

3.2. Métodos de Obtenção do Etanol Anidro

A desidratação do etanol não é uma preocupação moderna. Mariller (1950) desenvolveu e aplicou um processo de destilação extrativa que desidratava o etanol de forma contínua, utilizando o glicerol como solvente. Contudo este processo caiu em desuso devido a diversos problemas tais como, polimerização e degradação do glicerol; equipamentos e processo de tecnologia ultrapassada; problemas de automação existentes na época que não permitiam a operação adequada da seção de recuperação de solvente, dentre outros. No Brasil, ele foi utilizado com sucesso por algumas das usinas nacionais mais tradicionais até meados dos anos 70, quando então, foi também abandonado em virtude da aplicação dos processos e técnicas usadas nas usinas de Méllé, que utilizavam como desidratante o perigoso e antieconômico benzeno na destilação azeotrópica.

Durante muitos anos o benzeno foi utilizado como solvente na separação do sistema etanol/água. Entretanto, como o benzeno é um composto potencialmente cancerígeno, seu uso foi proibido e a partir de 1997 tornou-se obrigatória a utilização de outros métodos de produção de álcool anidro. Hoje, a maior parte das usinas que utilizavam o processo de destilação azeotrópica com benzeno como componente de arraste utilizam o processo de destilação azeotrópica com cicloexano, que permite a utilização da infra-estrutura pré-existente (DIAS, 2008).

Outro processo utilizado para separação de misturas binárias é através da redução da pressão da coluna de destilação em que há uma variação na composição do azeótropo binário. Esta redução pode ser explorada para separar misturas azeotrópicas aplicando-se colunas de destilação na forma de duplo efeito, se o azeótropo desaparecer a determinada pressão, como ocorre no caso do sistema etanol-água, que desaparece a pressões inferiores a 0,11 atm (PERRY, 1999). Com a operação a vácuo, evita-se a formação da mistura azeotrópica binária etanol-água, que impede a obtenção do etanol absoluto. Porém este procedimento de abaixamento de pressão, não tem sido utilizado pelas indústrias devido a sua inviabilidade econômica, a qual está aliada a necessidade de uma alta razão de refluxo, numerosos pratos na coluna de destilação, grandes diâmetros e o consumo de vapor da torre elevado, além de existir a dificuldade de operação de condensação no ambiente à vácuo, exigindo-se, para tanto, baixas temperaturas (BLACK, 1980).

Assim, outros processos têm sido propostos ao longo dos anos para desidratar economicamente o etanol, sendo, no entanto, restrito o número deles que tiveram aplicações

industriais, devido aos custos elevados de operação, de processos sujeitos a erros, e de níveis altos de consumo de energia. (BLACK *et al.*, 1980; HANSON *et al.*, 1988; ULRICH *et al.*, 1988; JACQUES *et al.*, 1999).

Atualmente, dentre as técnicas utilizadas nas indústrias mundiais de desidratação do etanol incluem a destilação extrativa, destilação azeotrópica, a desidratação em peneiras moleculares e a pervaporação (KUJAWSKI, 2000; KAMINSKI *et al.*, 2007).

No Brasil, após pesquisas na literatura técnico/científica mundial, foi elaborado um parecer, em 2001, por representantes da Comissão Nacional Permanente do Benzeno (CNPBz), presentes em reunião, convocada pelo diretor do Programa Federal de Segurança e Saúde no Trabalho (DSST), com o objetivo de expor os processos alternativos para a produção de álcool anidro a partir de álcool hidratado, que se adequam na segurança e saúde do trabalhador. Este parecer dispõe-se da seguinte forma:

1. “A melhor alternativa, para a produção de álcool anidro a partir do álcool hidratado, do ponto de vista de proteção à saúde do trabalhador, é o processo de peneira molecular.”

2. “Os processos para a produção de álcool anidro utilizando como agentes azeotrópicos, o cicloexano e os solventes mistos com o nome de fantasia SOLBRAX ANB, e UNIVEN 670, além do processo de destilação extrativa utilizando o etileno glicol são aceitáveis do ponto de vista de proteção da saúde do trabalhador.”

O grupo concluiu-se que os processos citados acima são equivalentes, não havendo possibilidade de recomendar nenhum processo em relação ao outro.

Os principais processos de desidratação do etanol empregados na indústria sucroalcooleira do Brasil, atualmente, são: destilação azeotrópica com cicloexano, destilação extrativa com etileno glicol, e desidratação com peneiras moleculares. Diante do parecer mostrado acima, percebe-se que estas indústrias brasileiras estão de acordo com o Programa Federal de Segurança e Saúde no Trabalho. Uma breve discussão sobre tais métodos de desidratação do etanol será feita a seguir.

Conforme Meirelles (2006), o processo com peneira molecular é o único dos processos de desidratação de uso industrial que não se baseia nos princípios da destilação. O álcool a ser desidratado é inicialmente vaporizado e superaquecido antes de ser enviado para as colunas de desidratação, que contém em seu interior uma estrutura porosa de sólidos denominados de zeólitas. Esta rede de micro-poros absorve a água e deixa passar os vapores de álcool que são posteriormente condensados. Periodicamente é realizada a regeneração da

zeólitas pela passagem sob vácuo de vapores alcoólicos que são posteriormente destilados para recuperação do álcool neles contido.

As vantagens deste processo, de acordo com Huang (2008) são: produção de etanol anidro com elevado grau de pureza; ausência da necessidade de manipulação de solventes por parte dos operadores do equipamento, o que diminui os riscos de contaminação; reciclo da corrente hidroalcoólica, o que permite que não haja grandes perdas de etanol no processo de desidratação; baixo consumo energético, já que apenas uma etapa de vaporização é necessária. É pouco provável que reduções substanciais deste consumo possam ser alcançadas em futuro próximo. Também se trata de processo já industrializado com sistemas de controle apropriados (MEIRELLES, 2006).

Em contrapartida, o uso de peneiras moleculares requer um o elevado custo de implantação de novas unidades, tornando inviável seu uso, pois encareceria demasiadamente o produto final. As zeólitas, as quais correspondem cerca de 1/3 do custo do equipamento, não são fabricadas no mercado nacional, sendo necessária sua importação. Tem-se também um elevado gasto energético na recuperação destas zeólitas.

De acordo com Kaminski *et. al* (2007), o processo de desidratação em peneiras moleculares pode absorver muita água ou outros componentes e remover poluentes líquidos e gasosos em concentrações muito baixas (ppm ou menos). A desidratação do álcool etílico em peneiras moleculares consome grandes quantidades de vapor de alta pressão além do reciclo de álcool etílico ao processo. Portanto, o uso de peneiras moleculares ainda apresenta custo proibitivo.

Uma alternativa aos métodos tradicionais discutidos da desidratação do álcool etílico é a pervaporação. Huang (2008) favorece o seu uso, justificando ser um dos métodos mais eficientes e com menor consumo energético para separação de misturas azeotrópicas.

A separação de componentes por pervaporação se dá por meio da vaporização parcial da mistura líquida através de uma membrana não-porosa. As espécies transportadas através da membrana movem-se da fase líquida, de um lado da membrana, para a fase vapor, do outro lado da membrana. A força motriz é a diferença de pressão através da membrana, sendo normalmente aplicado vácuo no lado permeado da membrana. A separação é controlada por diferenças na difusividade e solubilidade de cada componente da mistura a ser separada na membrana (DIAS, 2008).

Tsuyomoto *et al.* (1997) demonstraram que os custos operacionais do processo de pervaporação para produção de etanol anidro representam entre 1/3 à 1/4 dos custos dos

processos de destilação azeotrópica, considerando-se a mesma produção e qualidade do etanol anidro e a reposição das membranas entre 2 e 4 anos. Além disso, o processo de pervaporação apresenta grande potencial de redução de consumo energético e baixíssimo impacto ambiental, devido à ausência de uso de solventes ou componentes de arraste.

Apesar dos baixos custos operacionais, o processo de pervaporação ainda apresenta altos custos de investimentos na sua implantação para operação em larga escala no caso da produção de etanol no Brasil, além da ausência de experiência industrial com plantas de escala muito grande, como as que predominam no mercado brasileiro. No entanto, algumas unidades industriais com este método de separação já vêm sendo empregada a nível internacional sendo, contudo, uma tecnologia ainda em fase de expansão e desenvolvimento.

Segundo Periotto (2007), apesar do uso crescente, o estado da arte dos processos de separação via membranas ainda depende de muitos dados experimentais para a obtenção de uma membrana ou de um processo com viabilidade técnica. O conhecimento dos fenômenos de transferência de massa nestes processos ainda não é completo.

A desidratação azeotrópica com cicloexano é, ainda, o processo empregado com mais frequência nas usinas e destilarias brasileiras.

Este processo utiliza uma coluna onde o cicloexano é alimentado no topo e o etanol a ser desidratado alimentado um pouco abaixo. No topo da coluna tem-se como produto o azeótropo ternário, que após a condensação esta mistura azeotrópica irá se separar em um vaso de decantação em duas fases líquidas: orgânica e aquosa. A fase orgânica retorna à coluna azeotrópica, juntamente à reposição de solvente perdido na corrente na base da coluna, a qual terá como produto principal o etanol anidro. Nesta corrente, geralmente há uma contaminação considerável de cicloexano. A fase aquosa é encaminhada à coluna de recuperação, onde será recuperado o álcool etílico presente inicialmente no azeótropo ternário que passou para a fase aquosa. Nesta coluna é obtida uma solução alcoólica como produto de topo e uma corrente que contém água praticamente pura no fundo.

Na Figura 2 é apresentado o fluxograma do processo de destilação azeotrópica simulado por Dias (2008), utilizando como solvente tanto o cicloexano quanto o n-heptano. Neste trabalho, as simulações do processo de destilação azeotrópica com n-heptano apresentaram resultados favoráveis à produção de álcool anidro, permitindo a produção de álcool anidro de boa qualidade para adição à gasolina. O álcool anidro produzido possui traços (aproximadamente 0,01 % em massa) de n-heptano, mas a presença deste solvente no álcool não altera a qualidade do produto final, no caso a gasolina com adição de álcool, já que

a própria gasolina contém n-heptano. Além disso, o consumo de energia do processo que utiliza n-heptano com solvente foi menor, em torno de 24%, do que aquele com ciclohexano. Contudo, este autor afirma que a simulação do processo de destilação azeotrópica é muito mais complexa e trabalhosa do que a simulação dos processos de destilação extrativa.

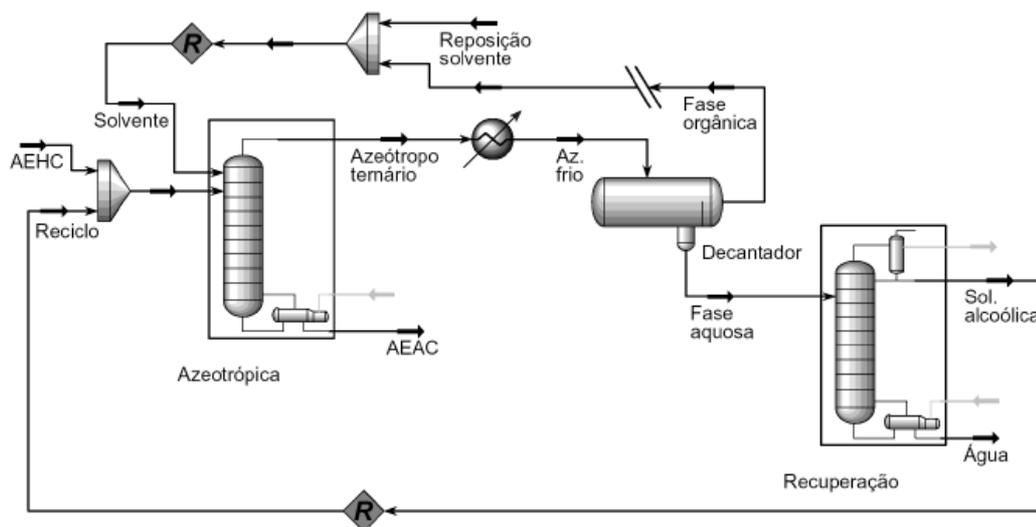


Figura 2 - Fluxograma do processo de destilação azeotrópica.

Apesar do processo de destilação azeotrópica apresentar um menor custo de investimento quando comparado aos demais métodos utilizados no Brasil e o emprego exclusivo de vapor de baixa pressão como fonte de aquecimento, ele apresenta um alto consumo de vapor (1,5 à 1,6 kg de vapor/L álcool), além de ser comum a perda de quantidades consideráveis de ciclohexano como contaminante no álcool anidro e pequenas perdas de etanol na corrente de água da coluna de recuperação do solvente.

Existem alternativas para reduzir o consumo de vapor na destilação azeotrópica com ciclohexano, como, por exemplo, a técnica conhecida como *4ª Técnica das Usinas de Méle*, que seria retirar o reciclo do processo de destilação azeotrópica e incluir uma terceira coluna de destilação para complementar o processo de desidratação. O inconveniente é que toda a instalação volta-se para a produção exclusiva do etanol anidro. Normalmente as Usinas e Destilarias têm um mix de produção dos dois tipos de álcool, possuindo plantas de hidratado com capacidade para produzir toda a produção de álcool desejada, parte da qual é conhecida como hidratado carburante (AEHC) e o restante é desidratado e comercializado como anidro carburante (AEAC). Têm-se na literatura outras alternativas de economia de vapor, como, por

exemplo, o emprego de bombas de calor, emprego de colunas na forma de duplo efeito (MEIRELLES, 2006).

Embora a destilação azeotrópica seja uma alternativa econômica para a separação de misturas não-ideais nas indústrias, este processo é difícil de ser operado e controlado. Rovaglio e Doherty (1990) realizaram simulações do processo de destilação heterogênea da mistura etanol-água-benzeno e observaram a ocorrência de múltiplos estados estacionários e comportamento dinâmico complexo.

Kaminski *et al.* (2007) desfavorece o uso da destilação azeotrópica, na desidratação do álcool etílico, alegando ser um processo de elevado consumo de energia, necessidade de um amplo espaço para as instalações, controle do processo complicado, além das operações requisitarem bastante atenção a fim de minimizarem perdas do agente azeotrópico.

Um outro ponto desfavorável à destilação azeotrópica é a formação de duas fases líquidas no interior da coluna. Este fenômeno foi estudado por Wong e Chang (1991).

Atualmente, tem-se elevado o número de pesquisas utilizando-se um sal como agente extrativo na destilação extrativa para obtenção do etanol anidro. Segundo Furter (1972), o processo empregando mistura de sais de acetato como agente, permite obter o etanol anidro com uma porcentagem de pureza igual a 99,8% molar e quando comparado a processos que utilizam solventes líquidos tem a vantagem de apresentar um custo mais baixo de energia.

Embora a técnica de destilação extrativa salina seja proposta desde o início deste século, sua aplicação industrial na separação de misturas azeotrópicas foi limitada pelos problemas técnicos associados à dissolução do sal e à sua posterior recristalização e pela necessidade da utilização de materiais especiais na construção dos equipamentos para evitar a corrosão (BARBA *et al.*, 1985).

No Brasil, é pequeno o interesse em desidratar o etanol adicionando-se um sal, devido à exigência de alteração dos equipamentos que as destilarias deverão sofrer.

Neste trabalho, focou-se no processo destilação extrativa como método de separação para o sistema etanol(1)/água(2), utilizando o etileno glicol(3) como solvente. A seguir, será enfatizado tal processo.

3.3. Destilação Extrativa

O princípio que conduz a destilação extrativa está baseado na adição de um solvente de modo a alterar as volatilidades relativas dos componentes. A modificação das volatilidades é necessária em virtude das semelhanças nas pressões de vapor dos componentes da alimentação inicial ou da presença de um azeótropo. Este solvente possui um ponto de ebulição elevado, maior do que o ponto de ebulição dos componentes a serem separados, o que tornaria impossível a formação de novos azeótropos no sistema.

Ao contrário da destilação azeotrópica, é fundamental que a adição deste terceiro componente, aqui chamado de solvente, não cause a formação de novo azeótropo, e que não haja separação de fases líquidas. Segundo Perry (1999), a ausência de azeótropos, mais o fato da facilidade de recuperação do solvente mediante a destilação fracionada, tornam a destilação extrativa um processo mais simples do que a destilação azeotrópica.

A destilação extrativa é um método que utiliza grandes quantidades de solvente para tornar máxima a diferença entre as volatilidades relativas dos componentes que se deseja separar. Para assegurar que a concentração do solvente seja mantida na faixa de solubilidade total é necessário, no entanto, conhecer as solubilidades mútuas. Outra limitação sobre a quantidade de solvente é a necessidade de manter em limites razoáveis o calor sensível dispendido no ciclo do solvente. O perfil de concentração do solvente na coluna é controlado pela manipulação das taxas de entrada e as entalpias do solvente, da alimentação virgem e das correntes de refluxo (PERRY, 1999).

O ponto de entrada do solvente deve ser acima da alimentação e alguns pratos abaixo do topo da coluna, de forma que uma concentração apreciável de solvente seja mantida em todos os pratos da coluna.

A Figura 3 mostra um exemplo de um fluxograma de um processo de destilação extrativa, em que o etanol e a água são as substâncias com pontos de ebulição próximos e devem ser separadas. A volatilidade do etanol em relação à água é realçada com o solvente. Isto possibilita a separação dos dois componentes em menos estágios e menores razões de refluxo do que os necessários numa destilação fracionada simples, requerendo menos energia e muitas vezes o que se economiza paga o equipamento de recuperação do solvente.

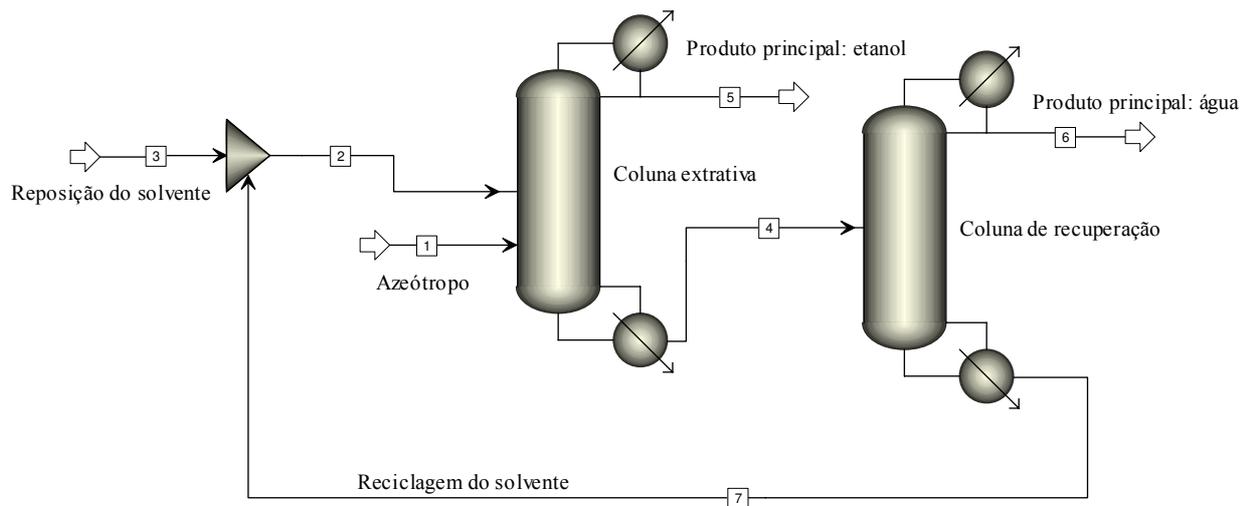


Figura 3 - Fluxograma simplificado de um processo de destilação extrativa para separação de etanol e água.

O componente mais volátil, o etanol, é obtido no topo como destilado e relativamente puro, e os componentes menos voláteis, água e solvente, saem na base da coluna, por onde seguem para uma coluna de destilação convencional, onde o solvente é recuperado e reciclado para a coluna extrativa e os outros componentes são retirados como produto de topo.

Em algumas situações, o solvente é o componente de menor ponto de ebulição, e sai pelo topo juntamente com o componente intermediário, sendo o componente de maior temperatura de ebulição obtido no fundo da coluna. Uma outra variação do processo de destilação extrativa ocorre quando o componente intermediário, praticamente puro, é removido no topo da coluna, e os componentes mais ou menos voláteis são recolhidos na base (BRITO, 1997).

A coluna extrativa apresenta três seções de separação: a seção de retificação que corresponde aos estágios localizados acima da alimentação do solvente, onde sua função é remover o solvente do produto de topo; a seção extrativa onde estão os estágios situados entre o prato de entrada do solvente e o da alimentação, na qual ocorre a separação dos componentes da mistura binária inicial, sendo que um deles é arrastado pelo solvente; e a seção *stripping* ou dessorção, que são os estágios situados abaixo da alimentação, onde o componente leve é removido do produto de fundo.

Dentre os métodos de separação de misturas azeotrópicas, a destilação extrativa gasta menos energia que a destilação azeotrópica para produzir o mesmo volume de álcool anidro e é mais barata que o processo de peneira molecular. Outro ponto positivo é a conservação do solvente. A taxa de perda desse agente é de 0,2 litros a cada 1.000 litros de álcool. A taxa do hidrocarboneto usado como agente desidratante na destilação azeotrópica, o ciclohexano, é de cinco a seis vezes maior (MEIRELLES, 2006).

A destilação extrativa evidencia-se devido ao baixo consumo de energia e flexibilidade de seleção dos possíveis solventes. Entretanto, tudo tem suas desvantagens e com a destilação extrativa não é diferente. Lei *et al.* (2003) comparou a destilação extrativa com a destilação azeotrópica e constatou que a destilação extrativa não pode obter uma pureza muito elevada de produto porque o solvente vindo da base da coluna de recuperação de solvente contém uma pequena quantidade de impureza que influencia o efeito da separação. Comparando com a extração, verificou-se que a destilação extrativa consome muito mais energia. Assim é aconselhável combinar destilação extrativa com outro processo de destilação, como destilação azeotrópica e extração.

Uma combinação de destilação extrativa e destilação azeotrópica é proposto (LEI *et al.*, 1999), o que elimina as desvantagens da destilação extrativa e da destilação azeotrópica, e mantém as vantagens de ambos os métodos. Este método vem sendo utilizado para a separação de 2-propanol e água enquanto é requerido uma alta pureza do 2-propanol. O processo é composto de uma coluna de destilação extrativa, uma coluna de recuperação de solvente para a destilação extrativa, uma coluna de destilação azeotrópica e uma coluna de recuperação de solvente para a destilação azeotrópica. Este processo é especialmente apropriado para separações que exigem elevada pureza do produto. Por exemplo, no caso de separar ácido acético e água, onde a concentração de 20ppm de ácido acético na água é exigida pela indústria.

3.3.1. Seleção de solvente

Os dois fatores que influenciam no processo de destilação extrativa são o processo de separação e o solvente (ou agente de separação). Sabe-se que a seleção do solvente mais apropriada tem um papel importante no projeto econômico da destilação extrativa. Assumindo que o processo de separação é determinado, a tarefa é selecionar o solvente que tenha uma elevada habilidade de separação além de diminuir a carga líquida da coluna de destilação extrativa. (LEI, *et al.*, 2003).

Para a escolha de um bom solvente, devem ser considerados aspectos comuns a todos os processos que envolvem a adição de um novo componente: baixo custo, baixa corrosividade, baixa toxicidade e facilidade de ser obtido. (ITO, 2002)

Quando os solventes são colocados em ordem de volatilidade relativa (ou seletividade), o solvente com maior volatilidade relativa é sempre considerado para ser o melhor solvente para aquela separação. Isto indica que, considerando o ponto de vista econômico, o uso do solvente com maior volatilidade relativa (ou seletividade) irá sempre fornecer o menor custo anual total do processo de destilação extrativa (MOMOH, 1991).

Além dos critérios citados acima, na seleção do solvente para um processo de destilação extrativa, alguns pré-requisitos devem ser satisfeitos (VAN WINKLE, 1967):

- O solvente deve ter um baixo calor latente, já que parte do mesmo será vaporizada no refeedor;
- Deve ser termicamente estável;
- Não deve reagir com os outros componentes da mistura em que está sendo adicionado;
- Deve ser de fácil obtenção e economicamente viável e;
- Deve ser de fácil separação dos componentes da mistura.

Estudos do processo de separação de água e etanol vêm sendo realizados com o intuito de perceber o melhor solvente nesse processo. Segundo Lee & Pahl (1985), glicóis são solventes orgânicos para a produção de álcool anidro por destilação extrativa, sendo a glicerina o solvente mais seletivo seguido por etileno glicol e tetraetileno glicol.

Os solventes que mais são utilizados na destilação extrativa do álcool etílico são os glicóis (PERRY, 1999; MEIRELLES *et al.*, 1992), glicerol (LEE & PAHL, 1985), gasolina (CHIANESE & ZINNAMOSCA, 1990) e, no caso de destilação extrativa salina: CaCl_2 ,

AlCl_3 , KNO_3 , $(\text{CuNO}_3) \cdot 23\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, K_2CO_3 (SCHMIT & VOGELPOHL, 1983; BARBA *et al.*, 1985; FURTER, 1992; LIGERO & RAVAGNANI, 2003; LLANO & AGUILAR, 2003;).

3.3.2. Destilação extrativa com Etileno glicol

A implantação industrial no Brasil do processo de destilação extrativa com EG foi iniciada na safra de 2001. Apesar de ser um processo de industrialização bem recente, ele foi sendo implantado com integrações energéticas e malhas de controle que já permitiram a diminuição do consumo de vapor. Desta forma, não parece existir no horizonte próximo alternativas de configuração deste processo que permitam redução ainda substancial do consumo de vapor (MEIRELLES, 2006).

O etileno glicol (EG) tem a vantagem de apresentar menor ponto de ebulição dentre os solventes mais utilizados para este tipo de separação, estes citados anteriormente.

Em virtude da sua baixa volatilidade, a sua concentração na fase vapor pode ser omitida e sua concentração na fase líquida considerada constante. Isto torna possível reduzir o sistema ternário a um pseudo-binário. Esta confirmação é confirmada por Van Winkle (1967), para a destilação extrativa com solventes pouco voláteis. No método pseudo-binário as composições são calculadas em base livre de solvente. A Figura 4 mostra a curva de equilíbrio, à 1,0 atm, para o sistema estudado, onde a fração do solvente variou de 0,0 a 70,0 %, em base molar.

Observa-se que a partir de 20,0 % de solvente, o azeótropo já é quebrado tornando favorável à destilação. Para concentrações maiores do que 50,0 % de solvente o sistema se aproxima de um binário ideal, entretanto, o deslocamento da curva de equilíbrio torna-se pequeno.

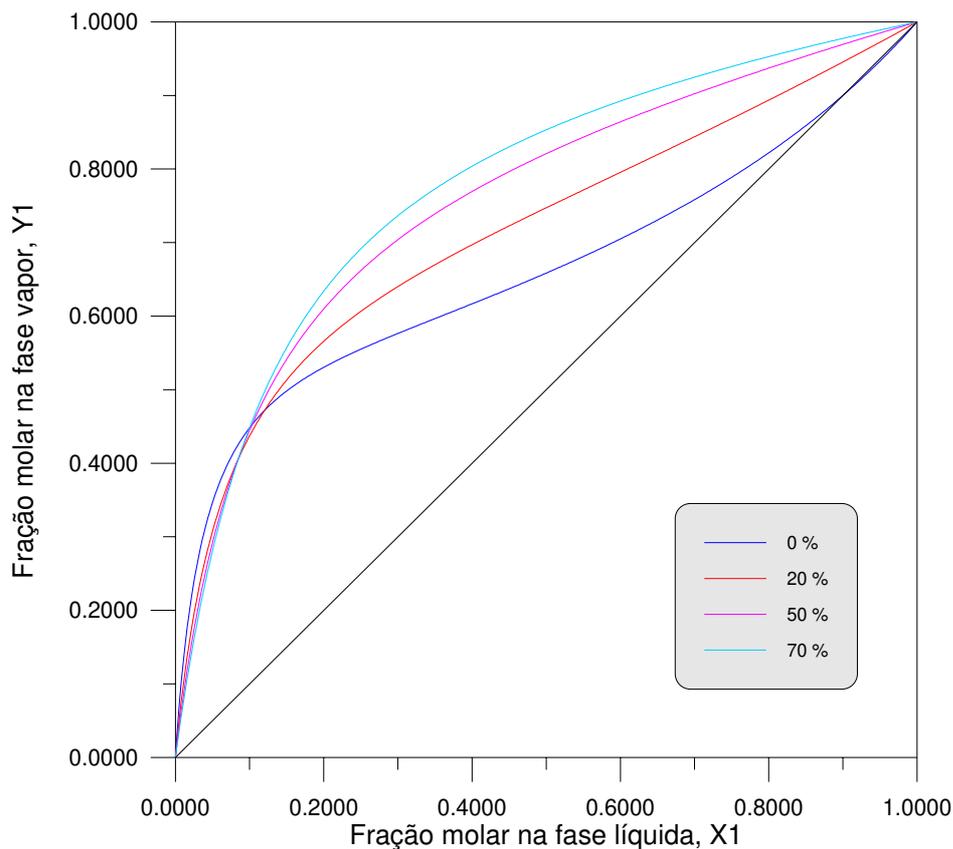


Figura 4 - Curva de equilíbrio do sistema etanol(1)-água(2)-etileno glicol(3) em base livre de solvente à pressão de 1,0 atm. (Fonte: Brito, 1997)

Meirelles *et al.* (1992) avaliou a desidratação de etanol(1) utilizando etileno glicol(2) como solvente, obtendo perfis de concentração em diferentes vazões de alimentação e razão de refluxo. Solventes como etileno glicol e glicerina são viáveis para o caso onde a alimentação é concentrada em etanol. (VASCONCELOS, 1999). Para soluções diluídas seriam necessárias pesquisas com um solvente que apresentasse afinidade com o etanol, e não com a água. Não existe na literatura nenhum trabalho considerando essa possibilidade. O etileno glicol apresenta um maior desvio do comportamento ideal com o etanol do que com a água.

A *Destilaria Melhoramentos S.A.* (Jussara – PR), em 2002, converteu sua planta que empregava a destilação azeotrópica pela destilação extrativa com EG, para a produção de etanol anidro. "Tínhamos necessidade de aumentar a usina, mas tínhamos deficiência de vapor", conta o gerente de produção, João Teodorinho Luis Coelho, ao explicar que a eficiência energética comandou a decisão. Nos cálculos dele, o vapor de que a usina precisava para produzir 35 milhões de litros de álcool anidro por destilação azeotrópica em uma safra é

suficiente para produzir, no mesmo período, até 75 milhões de litros por destilação extrativa. Além dessa vantagem, ele elogia a facilidade de operação da planta e a conservação do EG ao longo do processo. "O cicloexano é muito volátil, qualquer coisa evapora", compara.

Ito (2002) estudou a sensibilidade de variáveis de projeto e operação do processo de destilação extrativa, apresentando também um processo alternativo, onde o solvente tetra etileno glicol substitui o EG, já que o último apresenta maior toxicidade. Entretanto, a otimização do processo com tetra etileno glicol mostra um relativo aumento no gasto energético.

Brito (1997) avaliou o desempenho do processo de destilação extrativa mediante o uso de etileno glicol como solvente para o sistema etanol(1)/água(2), comparando-o com o desempenho de uma nova configuração utilizando apenas uma coluna de destilação para o processo de destilação extrativa. Esta nova configuração para o processo de destilação extrativa mostrou-se capaz de efetuar a desidratação de misturas aquosas de etanol(1), com eficiência semelhante àquela observada para a configuração convencional da destilação extrativa. Em termos de consumo energético os valores apresentados pelas duas configurações também são semelhantes. Entretanto, a nova configuração apresenta a vantagem de eliminar a coluna de recuperação de solvente.

Esta separação também foi utilizada para demonstrar o procedimento de integração térmica de sequências de destilação para a separação de misturas azeotrópicas homogêneas proposto por Knapp e Doherty (1990). A integração térmica deste sistema reduziu o consumo de energia em 65% sobre a sequência otimizada não-integrada termicamente, conforme mostra a Tabela 1.

A destilação extrativa com etileno glicol otimizada e integrada termicamente tem um consumo energético inferior ao da destilação extrativa salina, com cloreto de cálcio, apontada por autores, ser um método superior em relação à redução energética.

Tabela 1 – Consumo de energia nos processos de produção de etanol anidro.

| Processo de destilação | Consumo energético (KJ/kg etanol) | Faixa de concentração (% massa etanol) | Referência Bibliográfica |
|---|--------------------------------------|---|----------------------------|
| Extrativa com cloreto de cálcio | 5.020 | 7,5-99,00 | Barba <i>et al.</i> (1985) |
| Extrativa com etileno glicol otimizada | 8.920 | 10-99,92 | Knight & Doherty (1989) |
| Extrativa com etileno glicol otimizada | 7.670 | 10-99,92 | Knapp & Doherty (1990) |
| Extrativa com etileno glicol otimizada e integrada termicamente | 2.700 | 10-99,92 | Knapp & Doherty (1990) |
| Azeotrópica com benzeno otimizada | 8.200 | 10-99,92 | Kyan & Doherty (1989) |
| Mudança de pressão e adição de acetona integrada termicamente | 7.500 | 10-99,92 | Knapp & Doherty (1992) |

A principal desvantagem do processo de desidratação com etileno glicol é a necessidade de empregar parte da energia requerida na forma de vapor de alta pressão. Alternativas de configuração que empreguem vácuo moderado na coluna desidratadora podem minimizar esta desvantagem, mas esbarram nas dificuldades associadas à temperatura de condensação do destilado e à redução da densidade da fase vapor no interior do equipamento.

3.4. Modelagem Matemática

O cálculo preciso de uma coluna de destilação multicomponente requer a determinação rigorosa da temperatura, das vazões e composições das correntes e da taxa de transferência de calor em cada estágio. Esta determinação é alcançada através da resolução do balanço material, do balanço de energia e das relações de equilíbrio para cada estágio.

O desenvolvimento do modelo matemático para uma coluna de destilação é baseado no conceito de estágio de equilíbrio e as expressões que o descrevem, formam um conjunto de equações básicas: balanços de massa (M), as relações de equilíbrio (E), o somatório das frações molares (S) e balanços de energia (H). Estas equações são normalmente designadas de equações MESH.

A representação esquemática de um prato j é mostrada na Figura 5. A alimentação entrando no estágio j pode ser um líquido, um vapor ou uma mistura de líquido mais vapor. O sinal da carga térmica Q será negativo se o calor estiver sendo retirado do prato e positivo caso contrário.

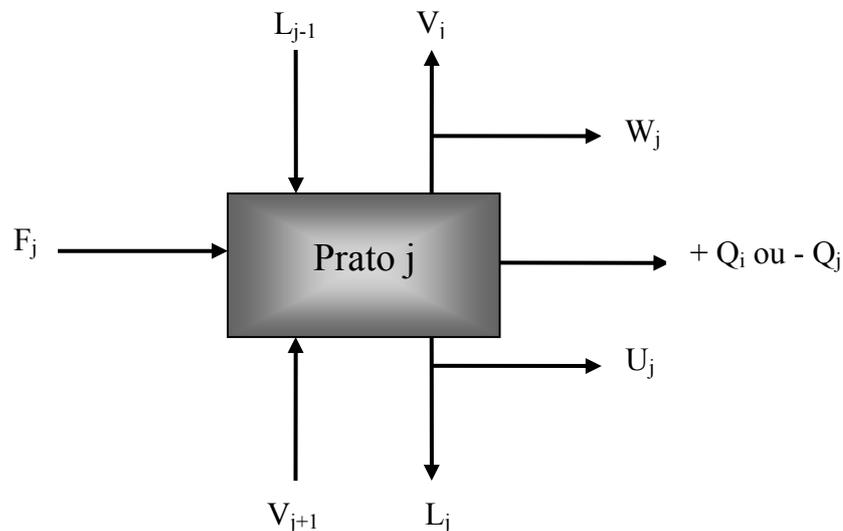


Figura 5 - Esquema de um prato utilizado na modelagem matemática da coluna.

Com base na Figura 5, os balanços são realizados e as equações MESH obtidas são:

1. Equação M - Balanço de massa para o componente i no prato j (C equações para cada estágio):

$$M_{i,j} = L_{j-1} \cdot x_{i,j-1} + V_{j+1} \cdot y_{i,j+1} + F_j z_{i,j} - (L_j + U_j) x_{i,j} - (V_j + W_j) y_{i,j} = 0 \quad (1)$$

2. Equação E - Relações de equilíbrio de fases (C equações para cada estágio):

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j} \cdot x_{i,j} = 0 \quad (2)$$

3. Equação S - Somatório das frações molares (Uma equação para cada estágio):

$$(S_y)_j = \sum_{i=1}^C y_{i,j} - 1.0 = 0 \quad (3)$$

$$(S_x)_j = \sum_{i=1}^C x_{i,j} - 1.0 = 0 \quad (4)$$

4. Equação H - Balanço de Energia no prato j (Uma equação para cada estágio):

$$H_j = L_{j-1} \cdot H_{L,j-1} + V_{j+1} \cdot H_{V,j+1} + F_j \cdot H_{F,j} - (L_j + U_j) \cdot H_{L,j} - (V_j + W_j) \cdot H_{V,j} = 0 \quad (5)$$

Uma forma mais conveniente de resolver o sistema de equações algébricas gerado é substituir a equação 3 (ou 4) por uma que represente o balanço global de massa. O balanço global de massa desde o estágio 1 até o estágio N resulta em:

$$L_J = V_{J+1} + \sum_{M=1}^J (F_M - U_M - W_M) - V_1 \quad (6)$$

A determinação do número de graus de liberdade do sistema em questão é realizada considerando-se o esquema apresentado na Figura 6. Nessa figura, a vazão de destilado é representada pela retirada lateral do estágio 1 (U_1), enquanto a vazão de refluxo pela variável (L_1). A vazão de refluxo é dada pela vazão (L_1/U_1). A vazão de vapor (V_1) indicará se o condensador é total ($V_1=0.0$). A carga térmica do condensador é Q_1 e Q_N representa a carga térmica do refeedor. A vazão do produto de base é dada pela corrente L_N .

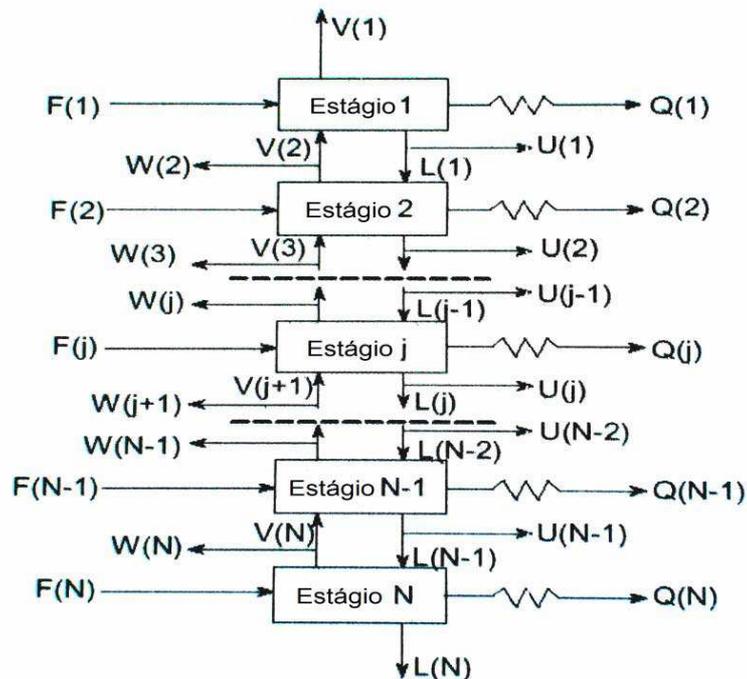


Figura 6 – Esquema de uma cascata de separação por estágios.

A partir das equações MESH podemos obter $N(2C+3)$ equações. Analisando a cascata apresentada na Figura 6 temos as seguintes variáveis: $x_{i,j}$, $Y_{i,j}$, L_j , V_j e T_j , além das cargas térmicas do refeedor e condensador. Temos assim, $N(2C+3)+2$ variáveis e o sistema, dessa forma, está indeterminado. O número de graus de liberdade do sistema é, portanto, igual a dois, de modo que teremos de especificar duas variáveis ou arranjar duas equações para tornar o sistema determinado. Vale salientar que no procedimento acima se admite que as cargas térmicas nos demais pratos sejam conhecidas, bem como as vazões de retirada lateral (HENLEY & SEADER, 1981).

4. ESTABELECIMENTO DO PROCEDIMENTO DE SIMULAÇÃO

O processo de destilação extrativa simulado neste trabalho segue o fluxograma proposto na Figura 7, o qual é semelhante ao observado em algumas indústrias de produção de etanol anidro, que utilizam este mesmo processo de separação.

A coluna de destilação extrativa (coluna *Distil 1*) tem como finalidade produzir o etanol anidro, como produto de topo, numa composição molar de 99,5%, em função da mistura azeotrópica original etanol(1)/água(2) que apresenta composição molar de 85% de etanol hidratado. A pureza do produto final escolhida corresponde à mínima permissível requerida pela literatura, dependendo das condições climáticas (MEIRELLES *et al.*, 1992).

Na coluna de recuperação (coluna *Distil 2*) é obtida a separação entre a água e o solvente, onde o produto de base é refrigerado e reciclado à coluna extrativa. Deve-se ter um baixo teor de impurezas no solvente que retorna no reciclo, de modo a não afetar adversamente o desempenho da coluna extrativa. Como parte do solvente é perdido no processo, mesmo que seja uma quantidade mínima, a corrente de reciclo deve ser misturada a uma pequena quantidade de solvente (corrente *make-up*).

O etileno glicol foi escolhido baseado em estudos convincentes a seu favor (BRITO, 1997; ITO, 2002; MEIRELLES, 2006; DIAS, 2008), como mostrado anteriormente. Deve-se ressaltar que este solvente não forma azeótropos adicionais na coluna de destilação extrativa.

As simulações foram realizadas, no estado estacionário, utilizando como ferramenta o simulador comercial *Aspen Plus*TM, versão 20.0. Neste simulador, a pressão em cada prato da coluna, bem como nos outros equipamentos, é mantida constante. A numeração dos pratos das colunas é crescente do topo para a base da coluna.

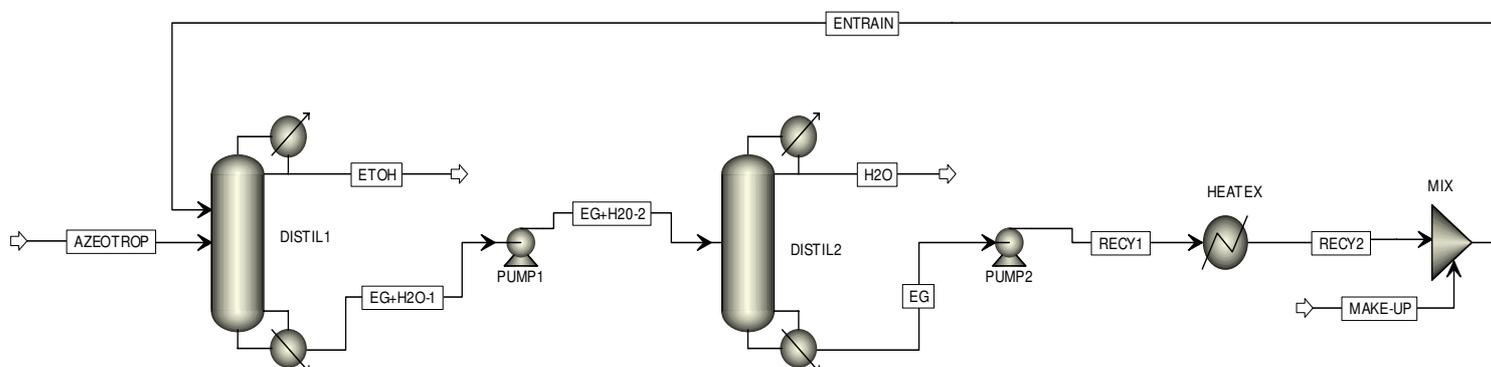


Figura 7 - Fluxograma do processo de destilação extrativa convencional.

As condições operacionais para a simulação do fluxograma de processo foram pré-fixadas baseadas em artigos encontrados na literatura (MEIRELLES *et al.*, 1992; BRITO, 1997; DIAS, 2008), conforme mostram as Tabelas 2 e 3.

Tabela 2 - Especificações das correntes de entrada do processo.

| Correntes | Variável | Especificações |
|--|---|----------------|
| Azeótropo (corrente <i>Azeotrop</i>) | Temperatura (°C) | 40,00 |
| | Pressão (atm) | 3,00 |
| | Composição molar do etanol ($C_2H_4Cl_2$) | 0,85 |
| | Vazão molar (kmol/h) | 100,00 |
| Solvente (corrente <i>make-up</i>) | Temperatura (°C) | 80,00 |
| | Pressão (atm) | 3,00 |
| | Composição molar do etilenoglicol ($C_2H_2Cl_2$) | 1,00 |
| | Vazão molar (kmol/h) | 60,00* |
| Reciclo (corrente <i>entrain</i>)** | Temperatura (°C) | 80,00 |
| | Pressão (atm) | 2,90 |
| | Composição molar do etilenoglicol ($C_2H_2Cl_2$) | 1,00 |
| | Vazão molar (kmol/h) | 68,653 |

*Especificação arbitrária para primeira iteração

** Especificação utilizada somente para a simulação individual da coluna extrativa

Tabela 3 - Especificações das colunas extrativa e de recuperação.

| Especificações | <i>Distil 1</i> | <i>Distil 2</i> |
|-------------------------------------|----------------------------------|-----------------|
| Número de estágios | 30 | 15 |
| Razão de refluxo | 0,5 | 0,75 |
| Pressão no topo (atm) | 1,00 | 0,6 |
| Variação de pressão na coluna (atm) | 0,2 | 0,1 |
| Estágio da alimentação | Solvente | 10 |
| | (<i>Entrain</i>) | |
| | Azeótropo (<i>Azeotrop</i>) | |
| Vazão de destilado (Kmol/h) | 85,00 | 15,5 |

Para montar o fluxograma do processo (Figura 7) no *Aspen Plus*TM, utilizou-se nos equipamentos os seguintes modelos e especificações em:

1. Columns: a rotina *RadFrac*TM e o modelo *strip2* para definir as colunas de destilação, cujas especificações encontram-se na Tabela 3;
2. Heat Exchangers: para definir o condensador, optou-se pela rotina *Heater*. A temperatura e a pressão foram fornecidas com um valor de 80° C e -0,1 atm, respectivamente.
3. Pressure Changers: o modelo *Pump*, para ambas as bombas. A condição de operação das bombas foi definida como sendo 3,00 atm de pressão de descarga.

Para representação do equilíbrio líquido-vapor, ELV, foi utilizada uma abordagem do tipo $\gamma-\phi$:

$$k_i = \frac{\gamma_i \cdot P_i^S}{P \cdot \phi_i} \quad (7)$$

O coeficiente de fugacidade na fase vapor, ϕ_i , bem como o fator de Poynting, foram considerados iguais a um, ou seja, fase vapor ideal. Esta simplificação é bem aceita desde que se trabalhe com pressões baixas, como acontece neste trabalho. O coeficiente de atividade da fase líquida, γ_i , foi calculado através da equação NRTL.

O modelo termodinâmico NRTL (Non-Random-Two-Liquid) baseia-se no conceito de composição local e é aplicável a sistemas com miscibilidade parcial, sistemas moderadamente não ideais e sistemas multicomponentes líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor (HENLEY & SEADER, 1981). Para sistemas fortemente não ideais, a equação NRTL fornece uma boa representação dos dados experimentais, embora sejam necessários dados de boa qualidade para estimar os seus parâmetros de interação.

Para a simulação do sistema em estudo foram usados os parâmetros dependentes da temperatura da equação NRTL para o cálculo dos coeficientes de atividade (γ_i), obtidos por Meirelles *et al.* (1992) através dos resultados experimentais em uma planta piloto, conforme mostra a Tabela 4.

A equação NRTL para uma solução de n componentes é:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} x_j G_{ji}}{\sum_{k=1}^C G_{ki} x_k} \quad (8)$$

O coeficiente de atividade é calculado da seguinte forma:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^C (\tau_{ji} G_{ji} x_j)}{\sum_{k=1}^C (G_{ki} x_k)} + \sum_{j=1}^C \left[\frac{(x_j G_{ij})}{\sum_{k=1}^C (G_{kj} x_k)} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^C (\tau_{kj} G_{kj} x_k)}{\sum_{k=1}^C (G_{kj} x_k)} \right) \right] \quad (9)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (10)$$

$$\tau_{ji} = \frac{a_{ij} + b_{ij} T}{RT} \quad (11)$$

Tabela 4 - Parâmetros de interação para o etanol(1)/água(2)/etileno glicol(3) para o modelo NRTL.

| $a_{i,j}$ (cal/gmol) | Etanol (1) | Água (2) | Etileno glicol (3) |
|-----------------------|----------------|----------------|--------------------|
| Etanol (1) | - | 787,068 | -1040,121 |
| Água (2) | -105,447 | - | -345,187 |
| Etileno glicol (3) | 3233,053 | 330,640 | - |
| $b_{i,j}$ (cal/gmolK) | | | |
| Etanol (1) | - | 4,074 | 12,757 |
| Água (2) | 4,380 | - | -2,187 |
| Etileno glicol (3) | -22,165 | 1,922 | - |
| $\alpha_{i,j}$ | $\alpha_{1,2}$ | $\alpha_{1,3}$ | $\alpha_{2,3}$ |
| | 0,171 | 0,370 | 0,186 |

Antes de otimizar o fluxograma proposto na Figura 7, fez-se uma simulação preliminar na coluna de destilação extrativa (coluna *Distil 1*) e na coluna de recuperação (coluna *Distil 2*), separadamente. Posteriormente, executou-se uma análise de sensibilidade na coluna extrativa, utilizando a ferramenta *Model Analysis Tools/Sensitivity* do *Aspen Plus*TM.

Em seguida, efetuou-se a otimização não seqüencial em cada coluna, avaliando em conjunto todas as variáveis de decisão, em busca do ponto ótimo. Utilizou-se a ferramenta *Model Analysis Tools/Optimization*, que realiza cálculos de otimização através do método numérico SQP (Programação Sequencial Quadrática). Definiu-se a função objetivo a ser minimizada, como sendo a carga térmica do refeedor da coluna de destilação extrativa e coluna de recuperação, além das variáveis manipuladas. Na ferramenta *Model Analysis Tools/Constraint*, são inseridas as restrições do processo.

O método de programação quadrática seqüencial (SQP) é um algoritmo de programação não-linear *Quasi-newton*. Ele pode convergir cálculos de balanço, igualdades e desigualdades de restrições simultaneamente com o problema de otimização. O método de SQP usualmente converge em poucas iterações, mas requer derivadas numéricas para todas as equações e variáveis distribuídas a cada iteração.

Este método que é implementado no *Aspen* inclui uma característica: os cálculos de balanço podem ser parcialmente convergidos usando o Método de Wegstein, a cada iteração de otimização e durante a linha de buscas. Isso usualmente estabiliza a convergência e pode reduzir o número global de iterações.

Finalmente, realizou-se a simulação da configuração convencional com os valores operacionais ótimos encontrados com a otimização não sequencial.

O fluxograma a seguir, ilustra as principais etapas empregadas na descrição metodológica usada neste trabalho.

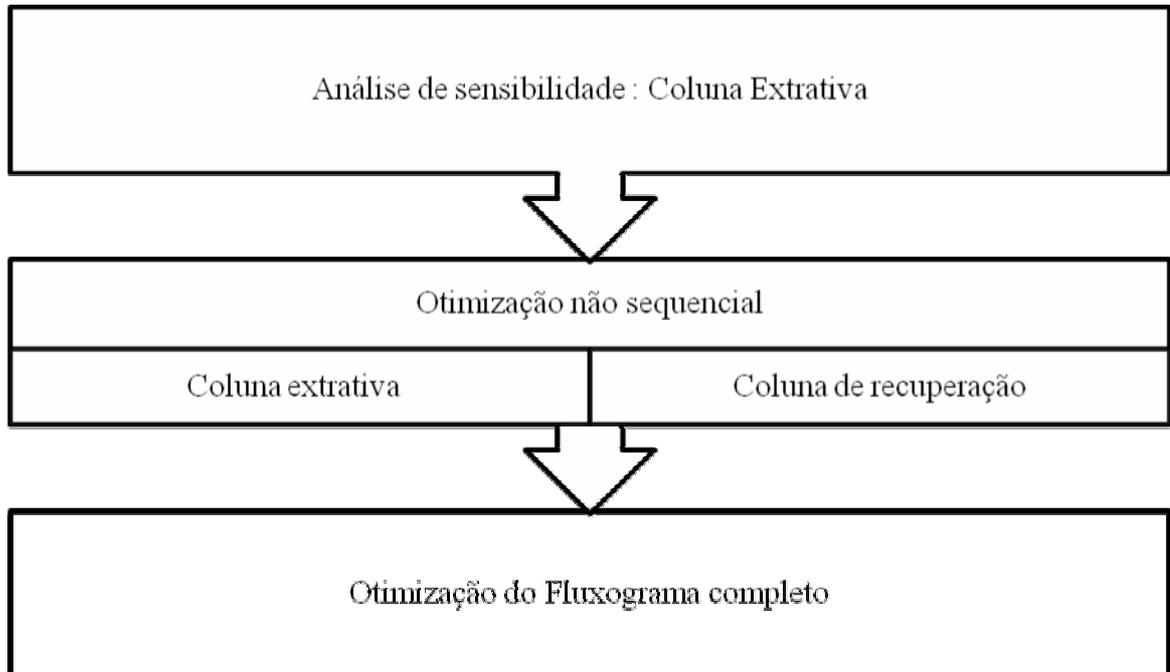


Figura 8 - Fluxograma metodológico da otimização global do sistema.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise de Sensibilidade

Executou-se uma análise de sensibilidade na coluna extrativa a fim de avaliar a influência de variáveis operacionais sobre o grau de pureza do etanol requerido além do consumo energético (carga térmica do refeedor), sendo assim uma ferramenta que auxilia à otimização. As variáveis estudadas foram:

1. Razão de refluxo da coluna extrativa (coluna *Distil 1*);
2. Posição da alimentação do solvente (corrente *Entrain*);
3. Posição de alimentação do azeótropo (corrente *Azeotrop*);
4. Vazão molar de alimentação do solvente (corrente *Entrain*);
5. Vazão molar de destilado (coluna *Distil 1*);
6. Temperatura da alimentação do solvente (corrente *Entrain*);
7. Temperatura da alimentação do azeótropo (corrente *Azeotrop*);

Durante as simulações na análise, apenas uma das variáveis foi modificada, enquanto as demais permaneciam constantes.

Simulou-se a coluna de destilação extrativa (coluna *Distil 1*), a partir dos dados operacionais expostos nas Tabelas 2 e 3, onde os resultados encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados da simulação da coluna extrativa.

| Corrente | | <i>Azeotrop</i> | <i>EG+H2O-1</i> | <i>Entrain</i> | <i>ETOH</i> |
|-------------------------|--------|-----------------|-----------------|----------------|-------------|
| Temperatura (°C) | | 40,0 | 153,2 | 80,0 | 78,3 |
| Pressão | | 3,00 | 1,20 | 2,90 | 1,00 |
| Vazão molar (Kmol/h) | | 100,00 | 83,653 | 68,653 | 85,000 |
| Vazão molar (Kmol/h) | Etanol | 85,000 | 0,390 | - | 84,610 |
| | Água | 15,000 | 14,676 | - | 0,324 |
| | EG | - | 68,586 | 68,653 | 0,067 |
| Fração molar | Etanol | 0,850 | 0,005 | - | 0,995 |
| | Água | 0,150 | 0,175 | - | 0,004 |
| | EG | - | 0,820 | 1,000 | 786 PPM |

A partir destes resultados, pôde-se estabelecer uma restrição quanto à condição de composição molar do etanol no topo da coluna (99,5%), tanto para a análise de sensibilidade quanto para a otimização, uma vez que o objetivo será obter o mesmo grau de pureza de etanol, com um menor consumo energético.

5.1.1. Variação na razão de refluxo

A Figura 9 apresenta a influência da razão de refluxo (a razão entre a quantidade de líquido retornada como refluxo e a quantidade retirada como destilado), tanto na fração molar de etanol no destilado quanto na carga térmica do refeedor. Limitou-se a variação da razão de refluxo em 0,1 à 2,0 para valores mínimos e máximos, respectivamente, com um incremento de 0,1.

Observou-se que quanto maior a razão de refluxo, maior seria a carga térmica do refeedor. Já em relação à fração molar do etanol, a partir de um determinado valor, o comportamento da curva torna praticamente constante.

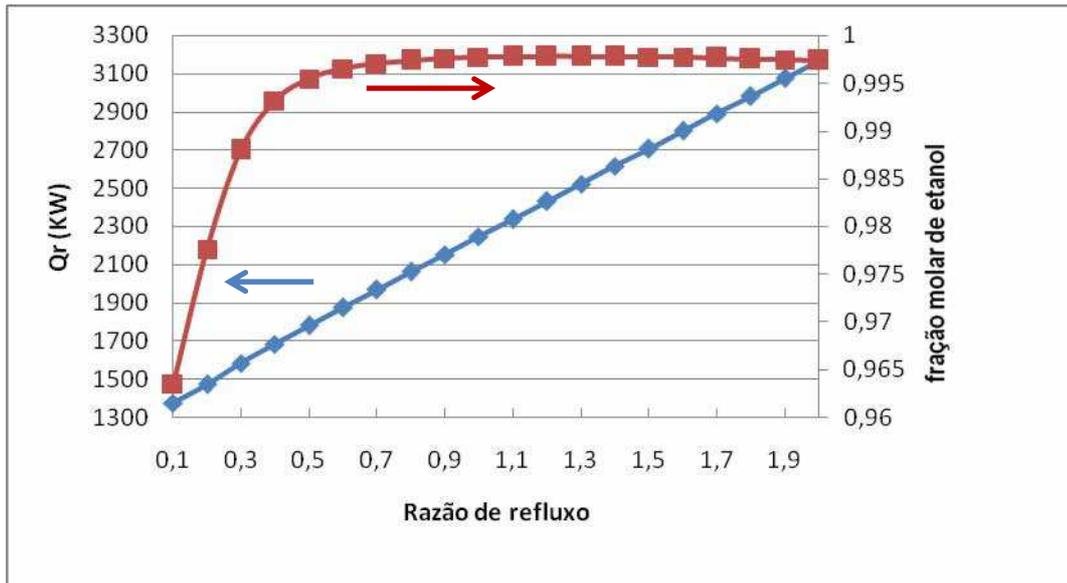


Figura 9 - Efeito da razão de refluxo sobre a carga térmica do refeedor e fração molar de etanol.

Para a razão de refluxo de 0,6 há um aumento significativo de 5,3% na carga térmica em relação à razão de 0,5, para um aumento de apenas 0,1% na fração molar de etanol. Logo o valor de 0,5 seria uma opção à razão de refluxo para a coluna extrativa.

Com uma razão de refluxo de 0,5 já pôde-se encontrar 99,5% molar de etanol no destilado, com um menor consumo de energia em relação aos valores maiores de razão de refluxo.

A partir do valor 1,2, nada justificaria aumentar a razão de refluxo, uma vez que há uma diminuição na fração molar do etanol. No topo da coluna, a pureza já é bastante alta, de modo que, muito pouco se consegue aumentando a razão do refluxo. Se o aumento for demasiado, pode acontecer exatamente o contrário, ou seja, redução na pureza do produto de topo.

5.1.2. Variação na vazão molar do solvente

A análise de sensibilidade traçada na Figura 10 mostra uma relação crescente entre a vazão molar da alimentação do solvente (corrente *Entrain*) e o grau de pureza do produto desejado, até um determinado valor, no qual torna-se constante tal relação.

A carga térmica do refeedor aumenta de acordo com o aumento da vazão desta alimentação, uma vez que quanto mais solvente é introduzido à coluna, o fluxo líquido aumenta e assim o consumo de energia.

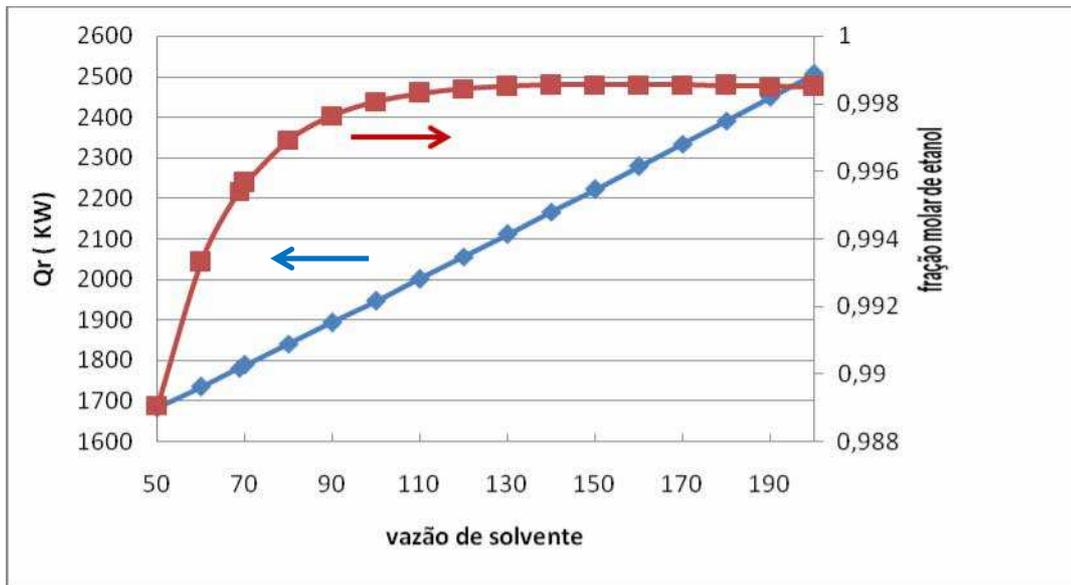


Figura 10 - Efeito da vazão do solvente sobre a carga térmica do refeedor e fração molar de etanol.

Como pode ser visto na Figura 10, para valores de vazões acima de 110 Kmól/h, a composição molar de etanol no destilado torna-se praticamente constante.

A avaliação de influência da taxa de solvente (S/ F) em relação às demais variáveis é de fundamental importância para o desempenho de uma coluna de destilação extrativa. Os resultados obtidos na análise da vazão de solvente são proporcionais à taxa de solvente, uma vez que a vazão da alimentação do azeótropo permaneceu constante (100 Kmól/h).

Elevadas razões de alimentação requerem maiores diâmetros e altas taxas de troca de energia tanto para a coluna extrativa quanto para a de recuperação de solvente, contribuindo para altos custos de capital e custos operacionais. Portanto, é importante se determinar um valor ótimo de operação.

O fato do solvente, o etileno glicol (3), apresentar ponto de ebulição (197,35 °C) extremamente elevado, faz com que o aumento na vazão deste componente, não cause a contaminação do produto de topo.

5.1.3. Variação na posição do solvente e posição de azeótropo

Para essa análise de sensibilidade, a variação para posição de alimentação do azeótropo (corrente *Azeotrop*) e posição de entrada do solvente (corrente *Entrain*) foi de 11 à 25 e 3 à 10, respectivamente.

A ferramenta *Model Analysis Tools/Sensitivity* do *Aspen Plus*TM executa a análise a partir de uma varredura no par de variáveis de acordo com a ordem determinada das variáveis manipuladas na ferramenta *Model Analysis Tools/Sensitivity/Vary*. Por exemplo, se a primeira variável inserida for a posição do azeótropo, esta ferramenta fixa esta variável a fim de varrer a posição de solvente e vice-versa. Portanto as simulações são prosseguidas de tal forma que uma das variáveis é modificada, enquanto a outra permanece constante.

Foi estabelecido como último prato para alimentação de solvente a ser analisado o décimo, pois para manter a concentração do agente de separação elevada ao longo da maior parte da coluna, é necessário introduzi-lo sempre acima do estágio de entrada da alimentação do azeótropo.

Observando os gráficos da Figura 11 e 12, verificou-se que, a partir do estágio 3, aumentando o estágio de alimentação do solvente há uma diminuição tanto na fração molar de etanol no destilado, quanto na carga térmica do refeedor.

Deve-se levar em conta que há um aumento na concentração de solvente no destilado quando o estágio de entrada estiver perto da parte superior da coluna. Assim a melhor posição da alimentação para o solvente deve ser determinada quando a concentração de impureza estiver em um mínimo. Porém no caso em estudo, embora a maior concentração do etileno glicol seja no prato 3, dentre as opções que chegam ao valor mínimo de 99,5% molar de etanol no destilado, ainda é um valor insignificante de 785 PPM.

Em relação à posição do azeótropo, observou-se que as curvas da fração molar de etanol e carga térmica do refeedor apresentaram comportamentos similares. A partir do estágio 12, já se obtém 99,5% molar na composição do álcool etílico no produto de destilação de etanol.

Diante do intervalo de variação determinado para o par de posições, a carga térmica do refeedor teve somente uma variação de 3,56%, comprovando assim que a sensibilidade das posições das alimentações sob o consumo energético numa coluna de destilação é mínima.

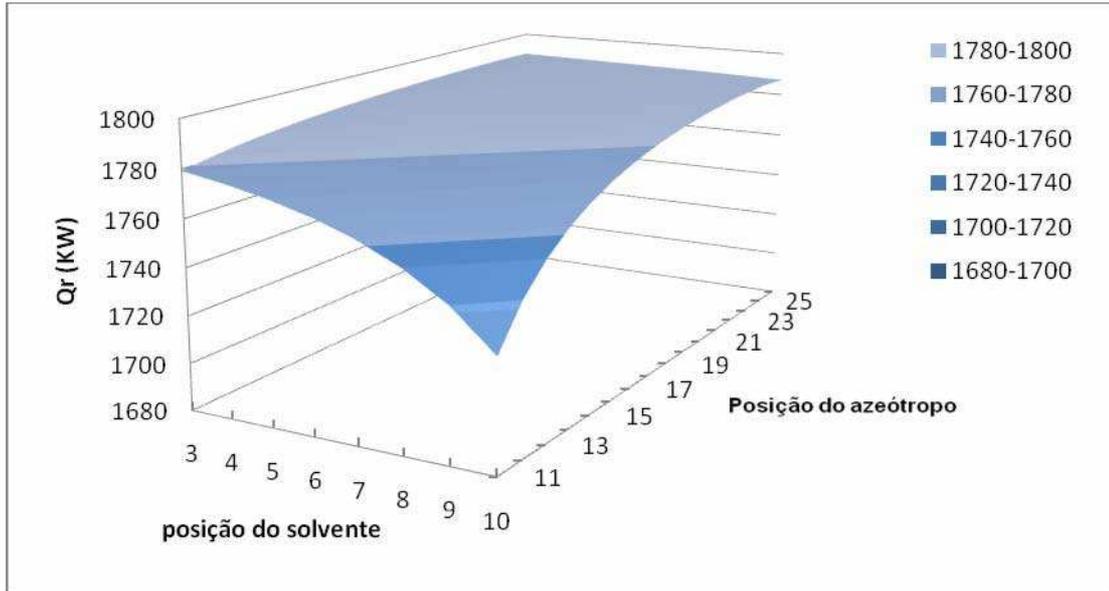


Figura 11 - Efeito da posição da alimentação do solvente e posição de alimentação do azeótropo sobre a carga térmica do revededor.

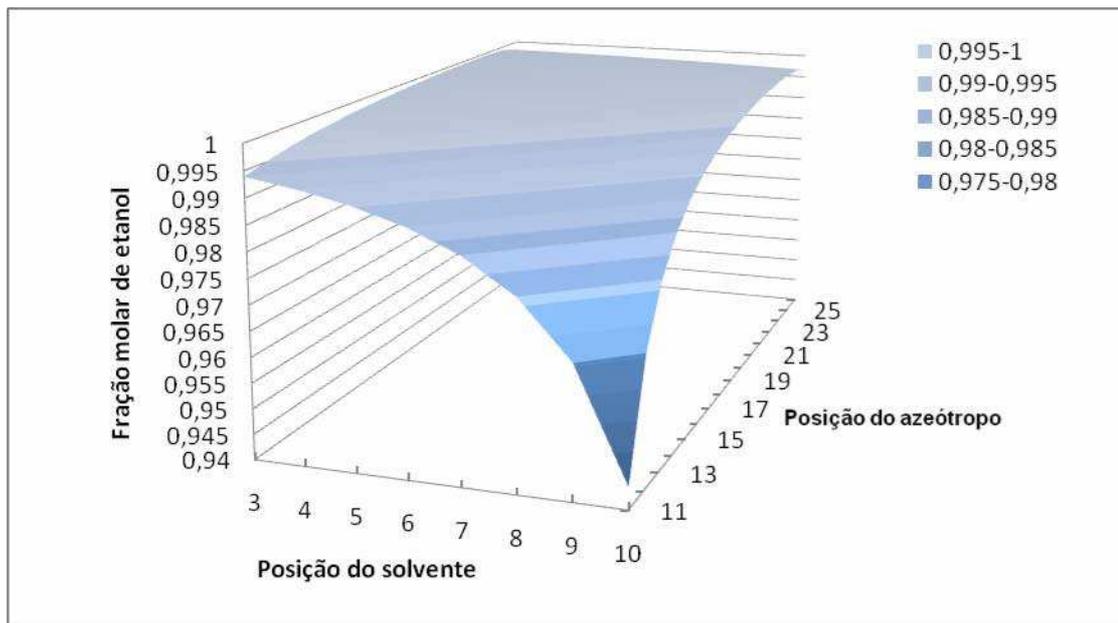


Figura 12 - Efeito da posição da alimentação do solvente e posição de alimentação do azeótropo sobre a fração molar de etanol.

5.1.4. Variação na temperatura do azeótropo e do solvente

Nas Figuras 13 e 14 as variáveis sob análises são a temperatura da alimentação do solvente e temperatura da alimentação do azeótropo. Utilizou-se uma escala de temperatura de 30°C a 90°C.

De acordo com o comportamento de ambas as variáveis em relação à carga térmica, verificou-se que quanto maior forem as temperaturas das correntes de alimentação, menor será a carga térmica do refeedor.

Avaliando o efeito da condição térmica da alimentação do azeótropo na separação, notou-se que aumentando a temperatura dentro da escala determinada não houve nenhum efeito na composição do álcool etílico no produto de destilação; em contrapartida, observou-se uma diminuição de 12,13% no consumo de energia. Já em relação à temperatura de alimentação do solvente, obteve-se uma diminuição de 9,4% na carga térmica e de 0,2% na fração molar de etanol.

Com base na discussão acima, concluiu-se que é mais viável pré-aquecer a alimentação de azeótropo do que alimentar o solvente com uma temperatura elevada. Portanto em trabalhos futuros seria interessante estabelecer esquemas de integração de calor dentro do processo, a fim ajustar a condição térmica da alimentação.

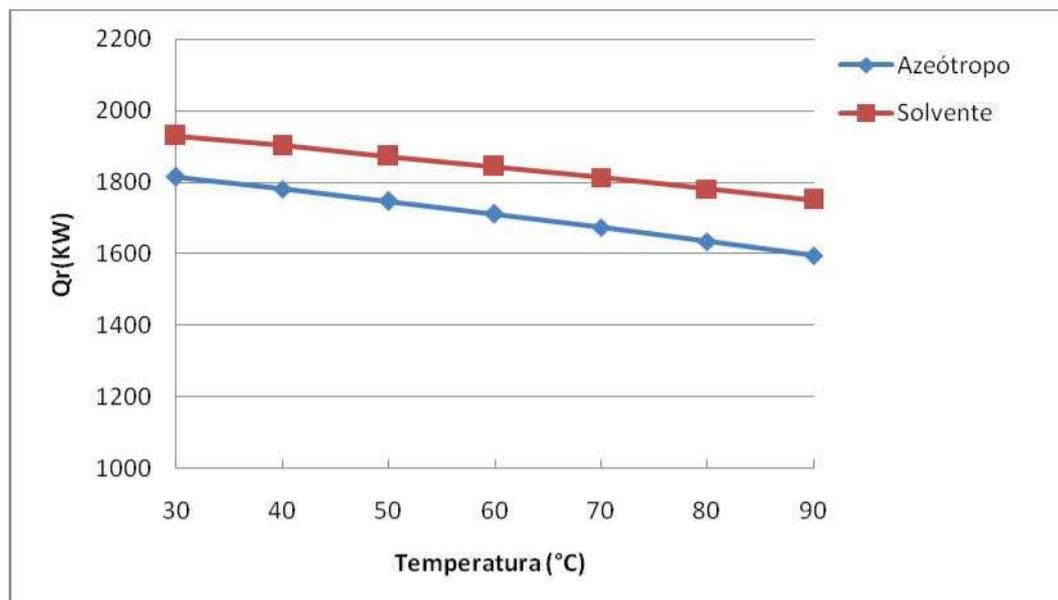


Figura 13 - Efeito da temperatura da alimentação do solvente e azeótropo sobre a carga térmica do refeedor.

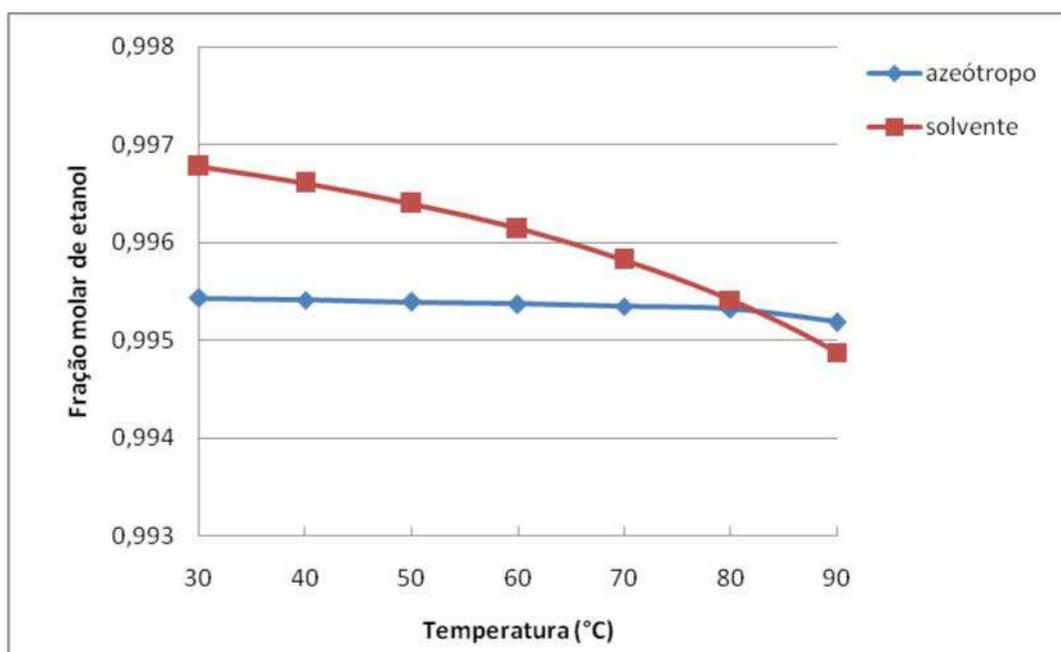


Figura 14 - Efeito da temperatura da alimentação do solvente e azeótropo sobre a fração molar de etanol.

5.1.5. Variação na vazão de destilado

A Figura 15 apresenta a influência da vazão molar de destilado, tanto na fração molar de etanol no destilado quanto na fração recuperada de etanol no topo. Limitou-se a variação na vazão molar de destilado em 20 à 100 Kmol/h para valores mínimos e máximos, respectivamente, com um incremento de 10 Kmol/h.

Nesta análise de sensibilidade além da fração molar de etanol, houve necessidade em utilizar a fração recuperada de etanol no topo da coluna extrativa como restrição, a fim de justificar o valor inicial de 85 Kmol/h como vazão de destilado.

Observando a curva relacionada com a vazão de destilado em função da fração molar de etanol, observou-se a grande sensibilidade que esta variável tem sobre a composição molar, a partir do ponto 85 Kmol/h.

A carga térmica do refeedor aumenta de acordo com o aumento da vazão de destilado, conforme mostra a Figura 16. Houve um aumento de 78,3% na carga térmica do refeedor, quando comparou-se os valores determinados como mínimo e máximo para a vazão de destilado.

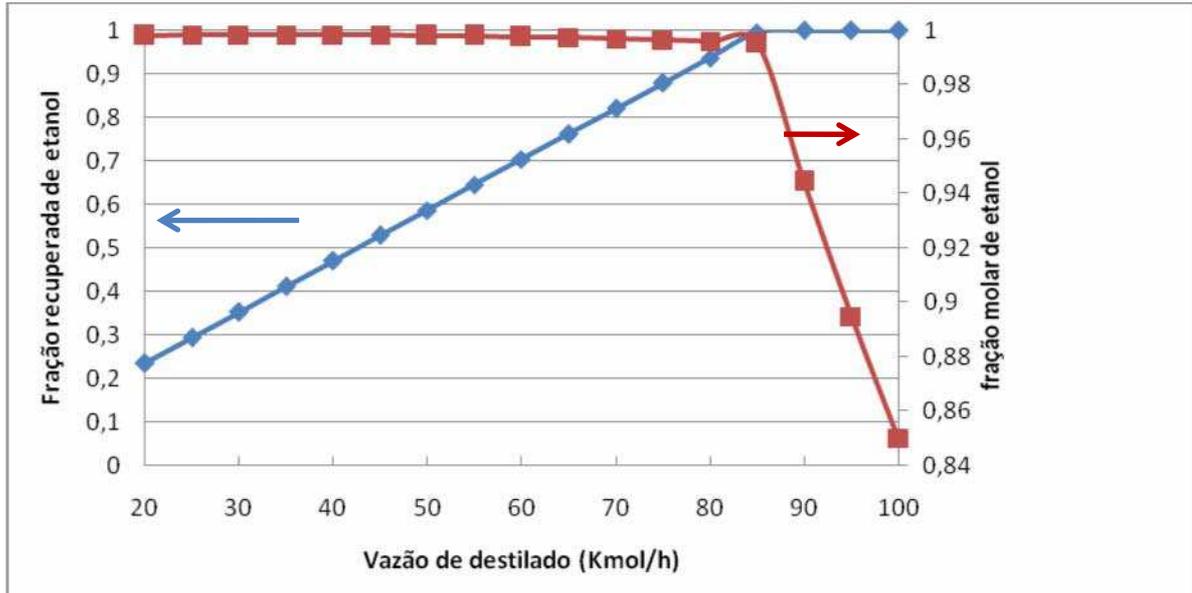


Figura 15 - Efeito da vazão de destilado sobre a fração recuperada e fração molar de etanol.

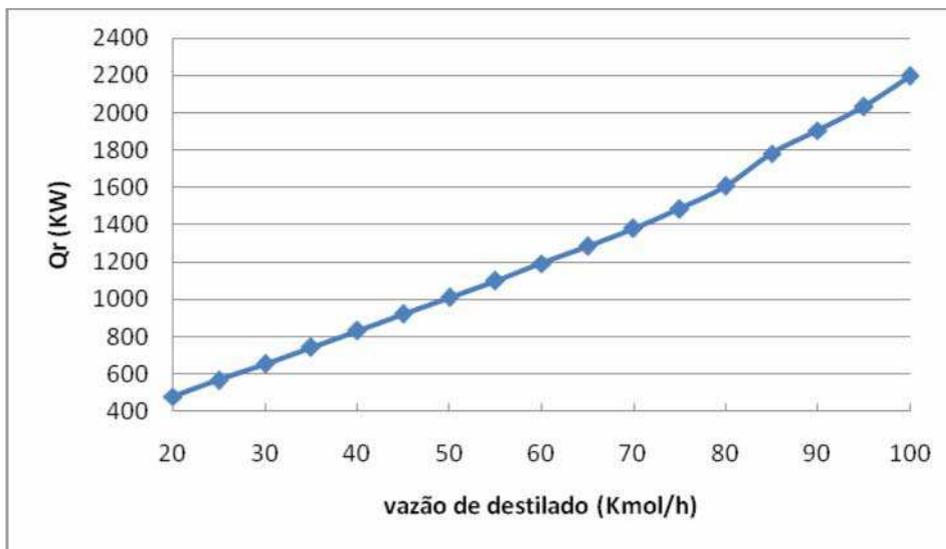


Figura 16 - Efeito da vazão de destilado sobre a carga térmica do refeedor.

5.1.6. Correlação entre as variáveis analisadas

Fez-se uma comparação dos resultados obtidos com a análise de sensibilidade na razão de refluxo, vazão molar de solvente e posição de alimentação do azeótropo, em relação ao aumento na carga térmica do refeedor, quando a especificação da fração molar de etanol aumentava de 0,995 à 0,998.

Tabela 6 - Comparação das variáveis em relação ao aumento na carga térmica.

| Variável manipulada | Variação na variável manipulada | Variação na fração molar de etanol | Aumento na carga térmica (%) |
|----------------------------|---------------------------------|------------------------------------|------------------------------|
| Razão de refluxo | 0,4 | 0,003 | 20,92 |
| Vazão de solvente (Kmol/h) | 21,35 | 0,003 | 6,34 |
| Posição do azeótropo | 4 | 0,003 | 0,30 |

Com base na Tabela 6, pôde-se observar que a posição da alimentação é uma variável bastante favorável a ser manipulada, em relação à manipulação das demais, para alcançar a composição do produto de destilação desejada sem uma diferença alta no consumo de energia.

Conseqüentemente, a razão de refluxo deve ser operada no mais baixo valor possível e a vazão de solvente e a posição do azeótropo podem ser manipuladas para alcançar a composição do produto de destilação desejada sem uma diferença alta no consumo de energia.

De acordo com a discussão acima, fez-se uma correlação (Figura 17) entre o efeito da razão de refluxo e a posição do azeótropo tanto na fração molar de etanol no destilado da coluna extrativa, quanto na carga térmica do refeedor desta, a fim de determinar um valor mínimo para a razão de refluxo, aumentando a posição da alimentação do azeótropo até chegar a um valor mínimo limitado por 99,5% molar de etanol no topo. Quanto menor for o valor da razão de refluxo, maior é a posição necessária da alimentação do azeótropo para chegar a um determinado valor de fração molar.

Observando a Figura 17, verificou-se que alimentando a mistura azeotrópica na posição 19, pôde-se reduzir à razão de refluxo a um valor de 0,35, com uma carga térmica de 1643,157 KW, conforme mostra a Figura 18.

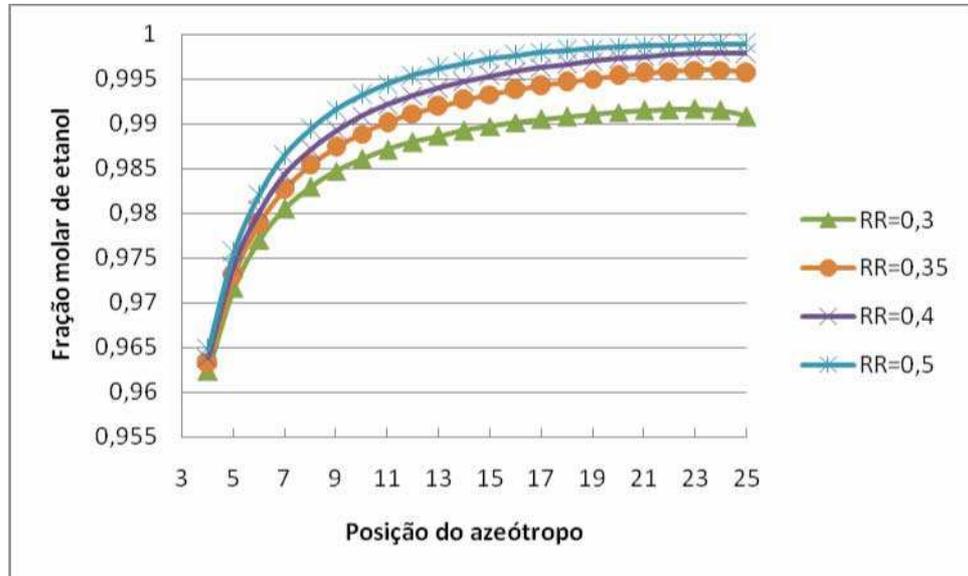


Figura 17 - Efeito da posição da alimentação do azeótropo e razão de refluxo sobre a fração molar de etanol.

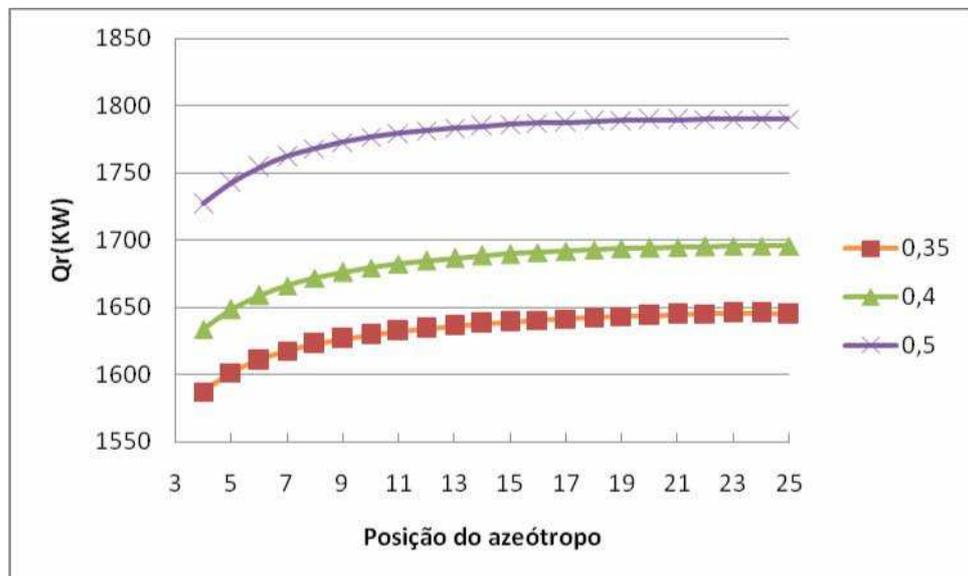


Figura 18 - Efeito da posição da alimentação do azeótropo sobre a carga térmica do refeedor.

A Figura 19 mostra o efeito da vazão do solvente e razão de refluxo sobre a fração molar de etanol. Pôde-se encontrar uma razão de refluxo de 0,25 para uma vazão de solvente de 120 Kmol/h, a fim de encontrar um valor limite de 99,5% molar de etanol no destilado da coluna extrativa. Porém, este valor para a vazão de solvente requer uma carga térmica superior (1816,91 KW) à requerida no caso base (1781,53 KW), conforme mostra a Figura 20. Logo, somente a partir da razão de refluxo de 0,3 é que satisfaz a restrição estabelecida, com a qual requer uma carga térmica de 1755,739 KW.

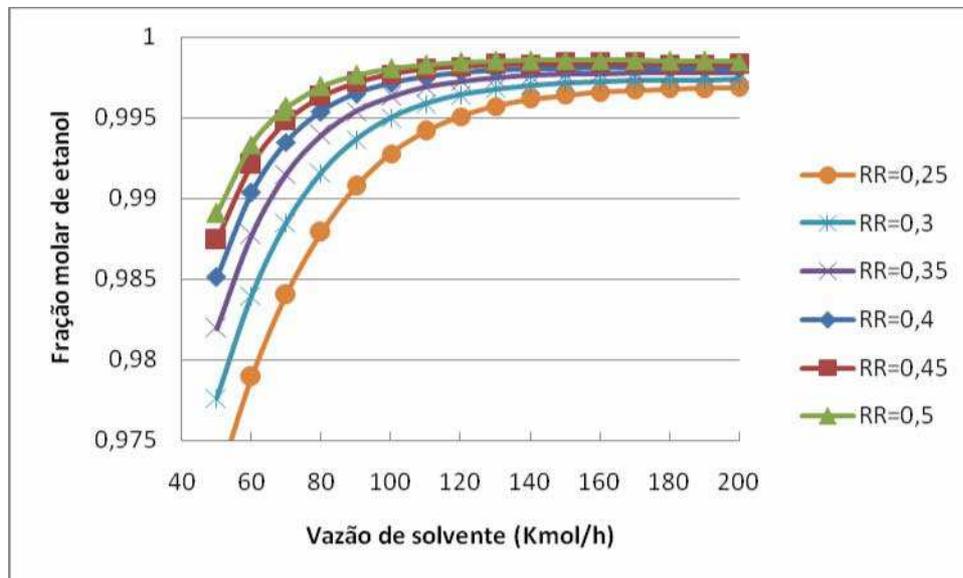


Figura 19 - Efeito da vazão do solvente e razão de refluxo sobre a fração molar de etanol.

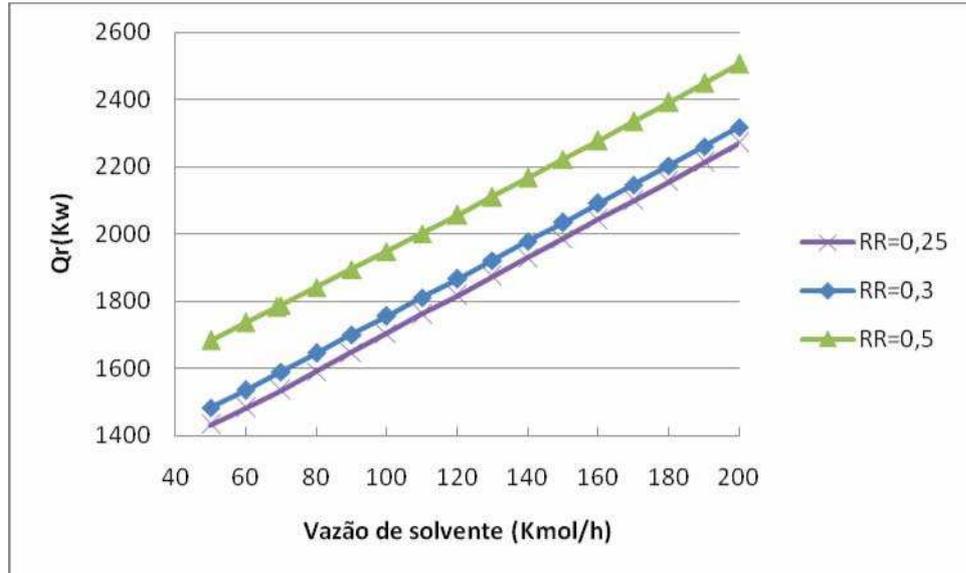


Figura 20 - Efeito da vazão do solvente sobre a carga térmica do refeedor.

De acordo com os resultados obtidos correlacionando a razão de refluxo com a posição da alimentação azeotrópica e com a vazão de solvente, pôde-se encontrar uma redução energética em relação ao caso base de 7,77% e 1,45%, respectivamente.

5.2. Otimização

Conforme dito anteriormente, a otimização através de análise de sensibilidade executa simulações onde somente uma das variáveis analisadas é modificada, enquanto as demais permanecem constantes.

Neste trabalho, utilizou-se outra ferramenta de otimização do *Aspen Plus, a Model Analysis Tools/Optimization*, de forma que o ponto ótimo viável fosse alcançado a partir da manipulação das variáveis de decisão, simultaneamente.

Deve-se enfatizar que nesta dissertação executou-se um procedimento sistemático para obtenção da condição ótima (projeto e processo) para colunas de destilação. A otimização alcançada com o procedimento proposto é caracterizada pelo fato de não ser necessária a realização de diversas simulações, além de levar em consideração uma função objetivo e as restrições impostas ao processo.

Embora o número de trabalhos envolvendo otimização de colunas de destilação seja elevado, na pesquisa bibliográfica realizada não foi encontrada nenhuma publicação que utilizasse este tipo de procedimento de otimização. A maioria dos estudos encontrados na literatura sobre otimização em colunas de destilação extrativa, utilizam um procedimento de análise de sensibilidade onde correlacionam no máximo duas variáveis de decisão, como procedido no item 5.1.6 deste trabalho.

5.2.1. Coluna extrativa

Para otimizar a coluna de destilação extrativa foram manipuladas cinco variáveis, tais quais:

1. Razão de refluxo;
2. Vazão molar de destilado;
3. Vazão molar de solvente;
4. Posições da alimentação do azeótropo;
5. Posição da alimentação do solvente.

Definiu-se a função objetivo a ser minimizada, como sendo a carga térmica do refeedor da coluna de destilação extrativa, bem como as restrições impostas ao processo, conforme mostra a Tabela 7.

Tabela 7 - Restrições do processo convencional da coluna extrativa.

| Variável | Restrição |
|-------------------------------------|--------------|
| Fração molar de etanol no topo | $\geq 0,995$ |
| Fração recuperada de etanol no topo | $\geq 0,995$ |

Ao adicionar as posições das alimentações como variáveis a serem manipuladas na ferramenta *Model Analysis Tools/Optimization/Vary*, impossibilita-se a convergência da simulação. Logo, fez-se uma análise de sensibilidade a fim de determinar qual o par de alimentações que resultaria em um menor consumo energético, obtendo o grau de pureza de etanol no topo estabelecido. Variou-se de 11 à 25 e 2 à 9 como posições para a alimentação do azeótropo e alimentação do solvente, respectivamente. Houve 22 pares de posições com os quais não houve convergência na simulação. O gráfico abaixo mostra o efeito da variação das posições das alimentações diante a carga térmica.

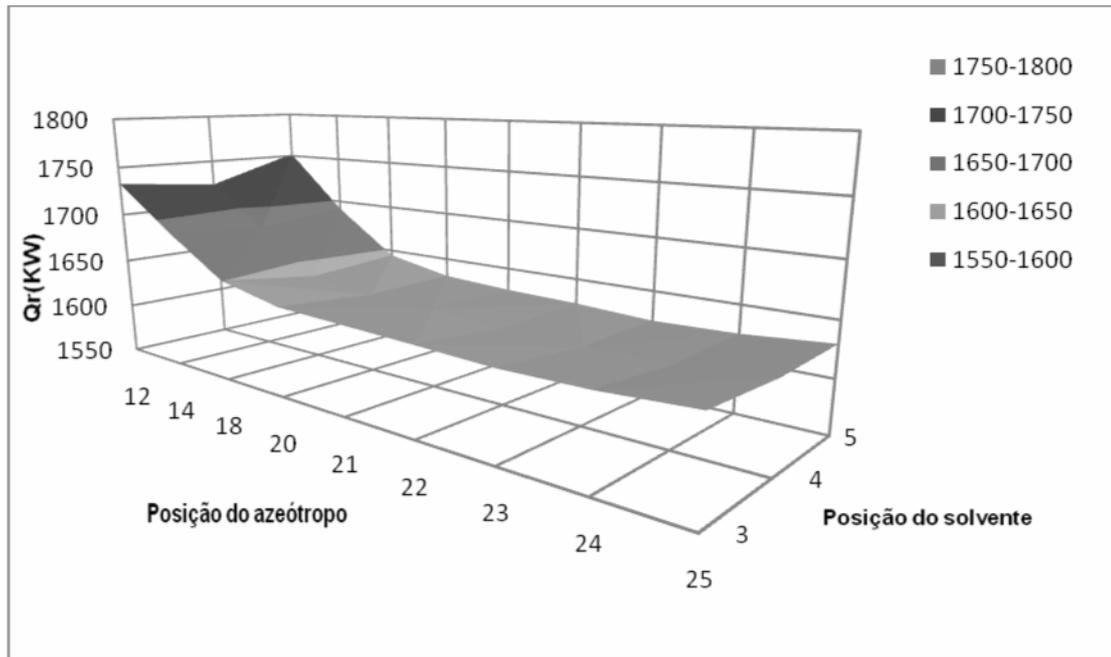


Figura 21 - Efeito das posições das alimentações sobre a carga térmica do refeedor.

Após este procedimento, pôde-se encontrar os valores ótimos, conforme mostra a Tabela 8, para as variáveis manipuladas, com as quais se obteve um resultado satisfatório quanto à convergência ao utilizar esta ferramenta de otimização.

Tabela 8 - Resumo da otimização das variáveis para a coluna de destilação extrativa.

| Variáveis manipuladas | Condições pré-fixadas | Condições otimizadas |
|-----------------------------|-----------------------|----------------------|
| Razão de refluxo | 0,50 | 0,33 |
| Vazão de solvente (Kmol/h) | 68,653 | 67,340 |
| Vazão de destilado (Kmol/h) | 85,00 | 85,03 |
| Posição do azeótropo | 12 | 23 |
| Posição do solvente | 3 | 4 |

Com as variáveis otimizadas, houve uma redução de 9,00% na carga térmica do refeedor da coluna de destilação extrativa, conforme mostra a Tabela 9. A Tabela 10 expõe os resultados da simulação da coluna extrativa otimizada.

Tabela 9 - Cargas térmicas do refeedor.

| Carga térmica (KW) | Caso Base | Valor otimizado | Redução (%) |
|--------------------|-----------|-----------------|-------------|
| <i>Distil 1</i> | 1781,53 | 1621,13 | 9,00% |

Tabela 10 - Resultados da simulação da coluna extrativa otimizada.

| Corrente | <i>Azeotrop</i> | <i>EG+H2O-1</i> | <i>Entrain</i> | <i>ETOH</i> | |
|----------------------|-----------------|-----------------|----------------|-------------|---------|
| Temperatura (°C) | 40,0 | 152,7 | 80,0 | 78,3 | |
| Pressão | 3,00 | 1,20 | 2,90 | 1,00 | |
| Vazão molar (Kmol/h) | 100,00 | 82,306 | 67,340 | 85,034 | |
| | Etanol | 85,000 | 0,4000 | - | 84,600 |
| Vazão molar (Kmol/h) | Água | 15,000 | 14,582 | - | 0,418 |
| | Etileno glicol | - | 67,323 | 67,340 | 0,016 |
| | Etanol | 0,850 | 0,005 | - | 0,995 |
| Fração molar | Água | 0,150 | 0,177 | - | 0,005 |
| | Etileno glicol | - | 0,818 | 1,000 | 194 PPM |

5.2.2. Coluna de recuperação

Simulou-se a coluna de destilação de recuperação (coluna *Distil 2*), a partir dos dados operacionais expostos na Tabela 3, onde os resultados encontram-se na Tabela 11. Os valores de entrada para a corrente de alimentação da coluna de recuperação foram definidos a partir da corrente de base da coluna extrativa otimizada (corrente *EG+H2O-1*).

Tabela 11 - Resultados da simulação da coluna de recuperação.

| Corrente | | <i>EG+H2O-2</i> | <i>H2O</i> | <i>EG</i> |
|----------------------|--------|-----------------|------------|-----------|
| Temperatura (°C) | | 152,9 | 84,1 | 185,5 |
| Pressão (atm) | | 3,00 | 0,60 | 0,70 |
| Vazão molar (Kmol/h) | | 82,306 | 17,169 | 65,137 |
| Vazão molar (Kmol/h) | Etanol | 0,412 | 0,412 | - |
| | Água | 14,568 | 14,564 | 0,004 |
| | MEG | 67,326 | 2,193 | 65,133 |
| Fração molar | Etanol | 0,005 | 0,024 | - |
| | Água | 0,177 | 0,848 | 57 PPM |
| | MEG | 0,818 | 0,128 | 1,000 |

A partir destes resultados, pôde-se estabelecer restrições para a otimização, uma vez que o objetivo será obter o mesmo produto, com a mesma condição de composição molar de etileno glicol na base e fração recuperada de água no topo da coluna, com um menor consumo energético, conforme mostra a Tabela 12.

Tabela 12 - Restrições do processo convencional da coluna de recuperação.

| Variável | Restrição |
|-----------------------------------|---------------|
| Fração molar de MEG na base | $\geq 0,9999$ |
| Fração recuperada de água no topo | $\geq 0,9998$ |

Fez-se o procedimento de otimização na coluna de recuperação análogo ao feito na coluna extrativa. As variáveis manipuladas foram:

1. Razão de refluxo;
2. Vazão molar de destilado;
3. Posição da alimentação.

Após este procedimento, pôde-se encontrar os valores ótimos destas variáveis, conforme mostra a Tabela 13. Houve uma redução de 22,20 % na carga térmica do refeedor da coluna de recuperação, conforme mostra a Tabela 14.

Tabela 13 - Resumo da otimização das variáveis para a coluna de recuperação.

| Variáveis manipuladas | Condições pré-fixadas | Condições otimizadas |
|-----------------------------|-----------------------|----------------------|
| Razão de refluxo | 0,75 | 0,10 |
| Vazão de destilado (Kmol/h) | 15,50 | 17,17 |
| Posição de alimentação | 10 | 5 |

Tabela 14 - Cargas térmicas do refeedor.

| Carga térmica (KW) | Caso Base | Valor otimizado | Redução (%) |
|--------------------|-----------|-----------------|-------------|
| <i>Distil 2</i> | 415,03 | 322,96 | 22,20 |

5.3. Resultado da simulação e otimização do fluxograma completo

As condições operacionais e a configuração das colunas de destilação extrativa e de recuperação foram estabelecidas de acordo com os resultados obtidos da otimização não seqüencial de cada coluna. As variáveis que não foram analisadas continuaram com o mesmo valor fixado anteriormente, com base na literatura.

Aparentemente, simular e otimizar unidades individuais parece ser uma atividade simples. Entretanto, quando inúmeras unidades e correntes de processo estão envolvidas, otimizar um fluxograma de processo na maioria das vezes torna-se uma tarefa complexa. Por este motivo, o procedimento de otimização foi realizado em equipamentos individuais. Contudo, ao substituir todas as variáveis ótimas encontradas para as duas colunas, no fluxograma completo, e ao comparar os resultados das cargas térmicas de ambas as colunas, pôde-se garantir uma confiabilidade nos resultados encontrados com a otimização não seqüencial, com base nos erros percentuais mínimos, conforme mostra a Tabela 15.

Tabela 15 - Carga térmica do refeedor em cada coluna.

| Carga térmica (KW) | Fluxograma completo | Colunas isoladas | Erro (%) |
|--------------------|---------------------|------------------|----------|
| QR ₁ | 1621,21 | 1621,13 | 0,005 |
| QR ₂ | 321,97 | 322,96 | 0,31 |

6. CONCLUSÕES

A análise de sensibilidade realizada sobre as variáveis da coluna de destilação extrativa possibilitou avaliar a influência destas sobre o consumo de carga térmica da coluna de destilação extrativa com o uso de etileno glicol e a composição do destilado.

Com os valores ótimos determinados para as variáveis de processo do fluxograma de obtenção de etanol anidro através da destilação extrativa com o uso de etileno glicol como solvente, houve uma redução no consumo energético de 11,53% com relação ao caso base inicial.

Houve uma redução maior no consumo energético da coluna extrativa ao utilizar o procedimento de otimização sugerido neste trabalho, em relação à redução deste consumo correlacionando somente duas variáveis na análise de sensibilidade.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Avaliar o efeito da composição de entrada do solvente com o intuito de responder se é mais viável usar um solvente menos puro, consumindo menos energia na coluna de recuperação, ou um solvente mais puro, consumindo mais energia na coluna extrativa;
2. Estudar a possibilidade de integração energética tornando o processo energeticamente mais eficiente;
3. Avaliar do ponto de vista dinâmico todo o processo de desidratação de etanol;
4. Propor um sistema de controle para o processo;
5. Estudo de solventes alternativos objetivando processos cujas correntes de produtos apresentem uma menor toxicidade devido às restrições ambientais;
6. Avaliação econômica da configuração otimizada.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARBA, D.; BRANDANI, V.; DI GIACOMO, G.. Hyperazeotropic ethanol salted-out by extractive distillation. Theoretical evaluation and experimental check. **Chemical Engineering Science**, v.40, p.2287-2292, 1985.

BLACK, C. Distillation modeling of ethanol recovery and dehydration processes for ethanol and gasohol. **Chemical Engineering Process**, p. 78-85, 1980.

BRASIL. Resolução ANP n. 36, de 06/12/2005. Brasília, 2005. Publicada no Diário Oficial da União em 07/12/2005.

BRITO, R. P. **Processo de destilação extrativa: modelagem dinâmica, simulação e avaliação de nova configuração**. Campinas, 1997. 202 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

MARILLER, C. **Destilación y rectificación de los líquidos industriales**. Buenos Aires: Hachete, 1950.

CHIANESE, A.; ZINNAMOSCA, F. Ethanol dehydration by azeotropic with mixed solvent entrainer. **The Chemical Engineering Journal**, v.43, p.59-65, 1990.

DIAS, M. O. S. **Simulação do processo de produção de etanol a partir do açúcar e do bagaço, visando a integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes do bagaço**. Campinas, 2008. 253 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

EDGAR, T. F.; HIMMELBLAU, D. M. **Optimization of Chemical Processes**. New York: McGraw-Hill, 1988.

ENGELIEN, H.; SKOGESTAD, S. Multi-effect distillation applied to an industrial case study. **Chemical Engineering Process**, v. 44, p. 819–826, 2005.

FIEN, G.; LIU, Y., Heuristic Synthesis and Shortcut Design of Separation Processes Using Residue Curves Maps: A Review. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.33, p.2505-2522, 1994.

FURTER, W. Extractive distillation by salt effect. **Advances in Chemistry Series**, v.115, p. 35-45, 1972.

FURTER, W.F. Extractive distillation by salt effect. **Chem. Eng Commun**, 116, p.35-40, 1992.

GADALLA, M. A.; OLUJIC, Z.; JANSENS, P. J.; JOBSON, M.; SMITH, R. Reducing CO₂ emissions and energy consumption of heat-integrated distillation systems. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 17, p. 6860-6870, 2005.

GUTIÉRREZ-GUERRA ET AL. Reducing energy consumption and CO₂ in extractive distillation. **Chemical Engineering Research and Design**. 2008

HANSON, N.; LYNN, F.; SCOTT, D. Multi-effect extractive distillation for separating aqueous azeotropes. **Industrial Engineering Chemical Process. Des. Dev**, v.25, p.936-341, 1988.

HENLEY, E. J. & SEADER, J. D. **Equilibrium-Stage Separation Operation in Chemical Engineering**. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 1981.

HOUGHTON, J.; Global warming and climate change-a scientific update. *Environ. Protect. Bull.*, (066):21, 2002.

HUANG, H. J. et al. A review of separation technologies in current and future biorefineries. **Separation and Purification Technology**. v. 62, n. 1, p. 1-21, 2008.

ITO, V. M. **Otimização de coluna de destilação complexas**. Campinas, 2002. 146 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

JACQUES. K.; LYONS. T.; KELSALL, D. **The Alcohol Textbook**. Notting University Press. 3^a Ed. Cap 17 e 19, 1999.

KAMINSKI, W.; MARSZALEK, J; CIOLKOWSKA. Pervaporation for drying and dewatering. **Chemical Engineering Journal**, v. 135, p. 835-847, 2007.

KNIGHT, J. R; DOHERTY, M. F., Optimal Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillation Sequences. **Industrial Engineering Chemical Research**, v.28, n.5, p.564-572, 1989.

KISTER, H. Z. **Distillation Design**. McGraw Hill, New York, 1992.

KNAAP, J. P.; DOHERTY, M. F. Thermal Integration of Homogeneous Azeotropic Distillation Sequences. **AIChE Journal**, v.36, n.7, 1990.

KNAPP, J. P.; DOHERTY, M. F. A New Pressure-swing-Distillation Process for Separating Homogeneous. Azeotropic Mixtures, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.31, n.1, p.346, 1992, 1992.

KUJAWSKI, W; Application of pervaporation and vapor permeation in environmental protection, **Pol. J. Environ. Stud.** 9, p.13-26, 2000.

LEE, F.M.; PAHL, R. H. Solvent Screening Study and Conceptual Extractive Distillation Process to Produce Anhydrous Ethanol from Fermentation Broth. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design**, v.24, p.168-172, 1985.

LEI, Z.; LI, C.; CHEN, B. Extractive Distillation: A Review. **Separation and purification reviews**, v.32, n.2, p.121-213, 2003.

LIGERO, E. L. **Estudos de processos de produção de etanol anidro através da destilação extrativa salina com recuperação do agente de separação**. Campinas, 1999. 178f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

LIGERO, E.L.; RAVAGNANI, T. M. K. Dehydration of ethanol with salt extractive distillation – a comparative analysis between processes with salt recovery. **Chemical Engineering and Processing**, v.42. p.543-552, 2003.

LLANO, M.; AGUILLAR, J. Modeling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol. **Computers and Chemical Engineering**, v.27, n.4, p.527-549, 2003.

MCKETTA, J. J. **Unit Operations Handbook**. Volume 1- Mass Transfer. Marcel Dekker, Inc, 1993.

MEIRELLES, A. J. A. **Expansão da produção de bioetanol e melhoria tecnológica da destilação alcoólica**. In: FAPESP. Workshop do Projeto Diretrizes de Políticas Públicas para a Agroindústria Canavieira do Estado de São Paulo: Produção de etanol. Lorena, 2006. Disponível em <http://www.apta.sp.gov.br/cana/>. Acesso em maio de 2009.

MEIRELLES, A.; WEISS, S.; HERFURTH, H. Ethanol dehydration by extractive distillation. **J. Chemical Technology & Biotechnology**, v. 58, p. 181-188, 1992.

MOMOH, S. O. Assessing the accuracy of selectivity as a basis for solvent screening in extractive distillation process. **Separation science and technology**, v.26, n.5, p.729-742, 1991.

PERIOTO, F. R. **Separação de misturas binárias por pervaporação e osmose inversa**. Campinas, 2007. 153 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W. **Perry's Chemical Engineering Handbook**. 7th ed. New York: McGraw-Hill, 1999.

ROVAGLIO, M and DOHERTY, F. M. Dynamics of Heterogeneous Azeotropic Distillation Columns. **AIChE Journal**, v.36, n.1, p.39-52, 1990.

RYAN, P. J.; DOHERTY, M. F. Design/optimization of Ternary Heterogeneous Azeotropic Distillation Sequences, **AIChE Journal**, v.35, n.10,p.1592-1601, 1989.

SCHMIT, D., VOGELPOHL, A. Distillation of ethanol-water solutions in the presence of potassium acetate. **Separation science and technology**; 18(6), p.547-554, 1983.

SEADER, J. D., HENLEY, E. J. **Separation Process Principles**. New York: Wiley,1998.

TSUYUMOTO, M.; TERAMOTO, A.; MEARES, P. Dehydration of ethanol on a pilot-plant scale, using a new type of hollow-fiber membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 133, p. 83-94, 1997.

ULRICH, S., PAVEL, S. Design and operation of a pervaporation plant for ethanol dehydration. **Journal of Membrane Science**, v.36, p.463-475, 1988.

VAN NESS, H.C., SMITH, J. M.; ABBOTT, M. M. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. 5^a ed. New York: MacGraw-Hill International Editions, 1996.

VASCONCELOS, C. J. G. **Simulação, otimização e controle de processos para separação de mistura não ideais**. Campinas, 1999. 184f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas.

VAN WINKLE, M. **Distillation**. USA: Mc Graw Hill, 1967.

WONG, D. S. H., JANG, S.S.; CHANG, C. F. Simulation of Dynamics and Phase Pattern Changes for an Azeotropic Column, **Computers & Chemical Engineering**, v.15, n.5, p.325-335, 1991.