



**MOISÉS ALVES**

**SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA USANDO  
LÍQUIDO IÔNICO E O MODELO DE NÃO EQUILÍBRIO NA  
DESIDRATAÇÃO DO ETANOL**

**CAMPINAS  
2014**





UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
Faculdade de Engenharia Química

MOISÉS ALVES

SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA USANDO  
LÍQUIDO IÔNICO E O MODELO DE NÃO EQUILÍBRIO NA  
DESIDRATAÇÃO DO ETANOL

*Tese de Doutorado apresentada à  
Faculdade de Engenharia Química da  
Universidade Estadual de Campinas, como  
parte dos requisitos exigidos para a  
obtenção do título de Doutor em  
Engenharia Química.*

*Orientadora:* Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Maria Regina Wolf Maciel

*Co-orientador:* Dr. Carlos Eduardo Vaz Rossell

Este exemplar corresponde à versão final da  
tese defendida pelo aluno Moisés Alves, e  
orientado pela prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Regina  
Wolf Maciel.



Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel  
Professora Titular  
DDPP / FEQ - UNICAMP  
Matrícula 23348-0

CAMPINAS  
2014

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

AL87s      Alves, Moisés, 1983-  
Simulação do processo de destilação usando líquido iônico e o modelo de não equilíbrio na desidratação do etanol. / Moisés Alves. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.  
Coorientador: Carlos Eduardo Vaz Rossell.  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Simulação de processos. 2. Destilação - Indústria. 3. Etanol . 4. Líquido iônico. I. Maciel, Maria Regina Wolf, 1955-. II. Rossell, Carlos Eduardo Vaz. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Simulation of extractive distillation process using ionic liquid and model of the nonequilibrium in the dehydration of ethanol.

**Palavras-chave em inglês:**

Simulation of process

Distillation - Industry

Ethanol

Ionic liquid

**Área de concentração:** Desenvolvimento de Processos Químicos

**Titulação:** Doutor em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Maria Regina Wolf Maciel [Orientador]

Jonas Nolasco Junior

Marina Oliveira de Souza Dias

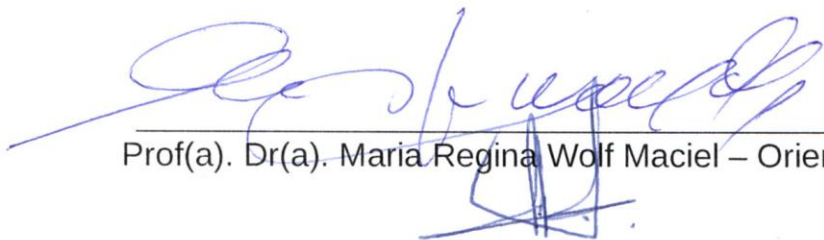
Ambrósio Florêncio de Almeida Neto

Melissa Gurgel Adeodato Vieira

**Data de defesa:** 02-10-2014

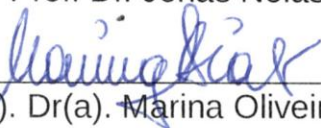
**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Moisés Alves e aprovada em 02 de outubro de 2014 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

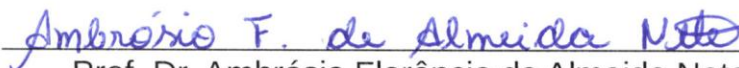


Prof(a). Dr(a). Maria Regina Wolf Maciel – Orientador(a)

Prof. Dr. Jonas Nolasco Junior



Prof(a). Dr(a). Marina Oliveira de Souza Dias



Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto



Prof(a). Dr(a). Melissa Gurgel Adeodato Vieira



## **RESUMO**

Neste trabalho, realizou-se o estudo da produção de etanol anidro por meio do processo de destilação extrativa, tomando por base uma usina sucroalcooleira que processa 15000 toneladas de cana por dia. Utilizou-se como ferramenta computacional o software Aspen Plus<sup>®</sup>, o qual possui recursos computacionais que permitem compatibilizar as simulações com processos reais. Nas simulações deste trabalho foram utilizados os solventes monoetilenoglicol e o líquido iônico cloreto de 1- metilimidazólio, assim como os modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio. Os resultados da análise de sensibilidade para utilização do solvente monoetilenoglicol na coluna de destilação extrativa, em alta temperatura, apresentou economia de até 0,04 kg de vapor/litro de etanol anidro e de 0,37 kg de vapor/litro de etanol anidro ao alimentar o etanol hidratado produzido em colunas de destilação diretamente em colunas extrativas, sem estocagem e sem necessidade de aquecimento deste etanol hidratado. As colunas de destilação extrativa e de recuperação, do processo de destilação extrativa, apresentaram eficiências globais de 71,68% e 64,25%, respectivamente, segundo a correlação de O'Connell. Foi realizado o estudo do consumo energético em colunas que operavam com pressões de 1,0 atm, 0,7 atm, 0,5 atm e 0,3 atm produzindo etanol anidro com fração mássica de 0,997. Os resultados mostraram que as colunas que operam em pressões menores que a atmosférica apresentaram redução na razão de refluxo em mais de 4,5 vezes e redução no consumo de vapor de 39,62%. Ao comparar o consumo de vapor em sistema que utiliza coluna extrativa e de recuperação, com pressão de 1,0 atm ou com pressão de 0,3 atm, foi constatado que a redução na pressão de operação das colunas gerou um excedente de vapor de 1,845 MWh. Os resultados também mostraram que o consumo de energia de uma bomba de vácuo necessária para gerar baixa pressão em colunas extrativa e de recuperação é menor que 1,5% para os diferentes níveis de pressão. O estudo com o solvente líquido iônico cloreto de 1-metilimidazólio apresentou redução mássica de utilização do solvente igual a 41,16%, demonstrado por meio da razão S/F igual a 0,353 para o líquido iônico e de 0,60 para o monoetilenoglicol. O estudo com o cloreto de 1-metilimidazólio mostrou a redução do consumo de vapor no processo em 27,3%, em relação ao solvente monoetilenoglicol, somadas as colunas extrativa e de recuperação. Foi realizada a simulação do modelo de não equilíbrio, levando em consideração parâmetros específicos das bandejas. Os resultados mostraram que a energia

consumida no modelo de estágios de não equilíbrio apresentou aumento de 92,5% em relação ao modelo estágio de equilíbrio.

Palavras-chave: Simulação de processos, destilação - indústria, etanol, líquido iônico.



## ***ABSTRACT***

In this work, the study of the production of anhydrous ethanol by means of the extractive distillation process was carried out, based on a sugar and alcohol plant that processes 15,000 tons of sugar cane per day. The software Aspen Plus® was used as a computational tool, which has computational resources that adapt the simulations with real processes. In this study's simulations monoethylene glycol and the ionic liquid 1-methylimidazolium chloride were used as solvents, as well as models of equilibrium and nonequilibrium. The results of the sensitivity analyses when using monoethylene glycol as the solvent, in the extractive distillation column, at high temperature, showed savings of up to 0.04 kg of steam / liter of anhydrous ethanol, and 0.37 kg of steam / liter of anhydrous ethanol when feeding the hydrous ethanol produced in the distillation columns directly into the extractive columns without the need for storage and of heating that hydrous ethanol. The extractive distillation and recovery columns, of the extractive distillation process, have shown overall efficiencies of 71.68% and 64.25%, respectively, according to the O'Connell correlation. We have conducted the study of energy consumption in columns operating at pressures of 1.0 atm, 0.7 atm, 0.5 atm and 0.3 atm producing anhydrous ethanol with a mass fraction of 0.997. The results have shown that the columns operating at pressures lesser than the atmospheric one decreased the reflux ratio more than 4.5 times, and the steam consumption by 39.62%. When comparing the steam consumption in the system using an extraction and recovery column, with a pressure of 1.0 atm or a pressure of 0.3 atm, it was found that the reduction in the column operating pressure generated 1.845 MWh of steam surplus. The results have also shown that the power consumption of a vacuum pump needed to generate a low-pressure in the extraction and recovery columns is lesser than 1.5% for different levels of pressure. The study of the ionic liquid solvent 1-methylimidazolium chloride had a mass reduction of solvent usage equal to 41.16%, shown by the S / F ratio equal to 0.353 for the ionic liquid and 0.60 for MEG. The study with 1-methylimidazolium chloride revealed that the steam consumption reduction in the process is 27.3%, compared to the monoethylene glycol solvent, combining the extraction and recovery columns. The simulation model of the non-equilibrium has been carried out taking into account specific parameters of the trays. The results showed that

the power consumption in the nonequilibrium stage model displayed an increase of 92.5% compared to the equilibrium stage model.

Key-words: Simulation of process, distillation - industry, ethanol, ionic liquid.

## ***SUMÁRIO***

RESUMO .....	vii
ABSTRACT .....	ix
SUMÁRIO.....	xi
AGRADECIMENTOS .....	xv
LISTA DE FIGURAS .....	xvii
LISTA DE TABELAS .....	xxiii
LISTA DE SIGLAS .....	xxvii
LISTA DE SÍMBOLOS .....	xxix

## **CAPÍTULO 1 ..... 1**

### **INTRODUÇÃO ..... 1**

#### **1.1 Objetivos ..... 4**

#### **1.2 Organização da tese..... 4**

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... 6**

## **CAPÍTULO 2..... 9**

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ..... 9**

#### **2.1 Produção de etanol hidratado pelo setor sucroalcooleiro..... 9**

#### **2.2 Produção de etanol anidro (AEAC) pelo setor sucroalcooleiro ..... 11**

##### **2.2.1 Destilação azeotrópica..... 12**

##### **2.2.2 Pervaporação (membranas) ..... 13**

##### **2.2.3 Processo de adsorção (peneiras moleculares) ..... 14**

##### **2.2.4 Destilação extrativa ..... 15**

###### **2.2.4.1 Líquido iônico..... 15**

#### **2.3 Cálculos de destilação ..... 19**

##### **2.3.1 Modelo de estágios de equilíbrio..... 19**

###### **2.3.1.1 Modelo Termodinâmico ..... 20**

###### **2.3.1.2 Modelo de eficiência de pratos ..... 20**

###### **2.3.1.3 Eficiência de ponto no prato ..... 21**

2.3.1.4 Eficiência de vaporização .....	22
2.3.1.5 Relação entre as eficiências de Murphree e a de vaporização .....	23
2.3.1.6 Correlação de O'Connell .....	24
2.3.1.7 Correlação de Barros e Wolf .....	25
2.3.2 Modelo de não equilíbrio .....	25
2.3.2.1 Resistência do Filme.....	31
2.3.2.2 Fluxo do modelo.....	31
2.3.2.3 Correção de Não idealidade do filme .....	32
2.4 Tipos de bandejas e seus parâmetros operacionais .....	32
2.4.1 Eficiência.....	35
2.4.2 Arraste ( <i>entrainment</i> ) .....	35
2.4.3 Número de passes.....	35
2.4.3.1 Bandeja de uma passagem .....	36
2.4.3.2 Bandeja dois passes .....	36
2.4.4 Espaço entre as bandejas ( <i>Tray Spacing</i> ) .....	37
2.4.5 <i>Flooding</i> ou Inundação.....	38
2.4.6 <i>Weir</i> .....	38
2.4.7 <i>Clearance</i> .....	38
2.4.8 Fator de projeto ( <i>over-design factor</i> ) .....	38
2.4.9 Fator multiplicador de aeração ( <i>aeration factor multiplier</i> ) .....	39
2.4.10 Fator de espuma ( <i>derating</i> ) ou <i>system foaming factor</i> (SF- <i>system factor</i> ) .....	40
2.5 Conclusão .....	41
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	42
<b>CAPÍTULO 3 .....</b>	<b>51</b>
SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA .....	51
3.1. Aspen Plus.....	51
3.2. Processo de destilação extrativa.....	52
3.3. Descrição das simulações.....	54
3.3.1 <i>Design Spec</i> .....	56

3.3.2 Análise de Sensibilidade .....	57
3.3.2.1 Número de estágios.....	57
3.3.2.2 Posição de alimentação.....	59
3.3.2.3 Razão S/F.....	62
3.3.2.4 Razão de refluxo (RR) .....	63
3.3.2.5 Variação de temperatura na alimentação (monoetilenoglicol) .....	64
3.3.2.6 Variação de temperatura na alimentação (etanol hidratado) .....	66
3.3.2.9 Valores otimizados da simulação do processo de destilação extrativa.....	67
3.3.2.10 Composição mássica do líquido na coluna extrativa.....	68
3.3.2.11 Composição mássica do vapor na coluna extrativa .....	75
3.3.3 Eficiência de pratos .....	80
3.3.3.1.1 Método de cálculo da correlação de O'Connell(1946).....	80
3.3.3.2.1 Método de cálculo da correlação de Barros e Wolf (1996) .....	81
3.3.3.1.1 Eficiencia de Murphree.....	82
3.4 Conclusão .....	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	84
<b>CAPÍTULO 4.....</b>	<b>87</b>
COMPARAÇÃO DA ENERGIA CONSUMIDA ENTRE COLUNAS ATMOSFÉRICAS E de BAIXA PRESSÃO .....	87
4.1 Vantagens da destilação de baixa pressão.....	88
4.2 Desvantagens da operação em baixa pressão.....	89
4.3 Bomba de Anel Líquido .....	90
4.4 Cálculos do consumo energético do modelo de baixa pressão na destilação extrativa .	90
4.5 Cálculos do gasto de energia em colunas de destilação que operam a 1,0 atm e 0,3 atm. .....	92
4.6 Cálculos de potência de bombas hidráulicas para sistemas de baixa pressão no setor sucroalcooleiro .....	96
4.6 Conclusão.....	98

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	100
<b>CAPÍTULO 5 .....</b>	<b>103</b>
SIMULAÇÃO DA DESTILAÇÃO EXTRATIVA USANDO O SOLVENTE CLORETO DE 1-METILIMIDAZÓLIO (LÍQUIDO IÔNICO).....	103
5.1 Parâmetros para a simulação do processo de destilação extrativa com líquido iônico	103
5.2 Resultados da simulação de destilação extrativa com líquido iônico .....	107
5.2.1 Razão S/F .....	107
5.2.2 Número de estágios teóricos.....	107
5.2.3 Razão de refluxo.....	109
5.2.4 Variação na temperatura na alimentação do líquido iônico .....	110
5.2.5 Variação na temperatura do etanol hidratado.....	111
5.2.6 Refervedor .....	112
5.2.7 Composição mássica do líquido na coluna extrativa.....	113
5.2.8 Composição mássica do vapor na coluna extrativa.....	118
5.3 Conclusão .....	123
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	124
<b>CAPÍTULO 6 .....</b>	<b>125</b>
SIMULAÇÃO DA DESTILAÇÃO EXTRATIVA POR MEIO DO MODELO DE NÃO EQUILÍBRIO ( <i>RATE-BASED</i> ).....	125
6.1 Perda de carga nas colunas.....	125
6.2 <i>Rate-Based</i> (modelo de estágios de não equilíbrio).....	129
6.3 Conclusão .....	132
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	133
<b>CAPÍTULO 7 .....</b>	<b>135</b>
CONCLUSÕES .....	135
APÊNDICE.....	139

## ***AGRADECIMENTOS***

Gostaria de agradecer a Deus porque sei que Ele esteve comigo em todos os momentos.

Gostaria de agradecer meus pais, pois acreditaram em mim em todos os momentos e me deram todo apoio possível para que eu pudesse concluir mais essa etapa da minha vida.

Gostaria de agradecer aos meus amigos de república, João Moreira Neto e Gustavo Ponce, pela companhia nesses dez anos de amizade (graduação e pós-graduação) e por todo conhecimento político adquirido nos últimos meses.

Gostaria de agradecer ao Cristiano (Baco) do LOPCA a todas as conversas nos intervalos de estudo. Você me mostrou em nossas conversas que eu sempre estive no caminho certo e que não vale a pena desistir deste caminho.

Gostaria de agradecer a profª Maria Regina por ter me aceitado como seu aluno de doutorado, assim como por todos os momentos apoio e conselhos recebidos no período deste curso, assim como, por toda a experiência e conhecimentos transmitidos para a conclusão desta tese.

Gostaria de agradecer ao profº Rossell pelas conversas que tivemos e principalmente pela escolha e direcionamento que deveria trilhar nesse estudo.

Fazendo uma breve leitura desse período de doutoramento, eu vejo que essa conquista é o somatório de todas as experiências vividas em toda minha vida. Por isso, eu gostaria de agradecer a todas as pessoas, sim, a todas as pessoas que fizeram parte da minha vida e que me alegraram por sua existência.

Gostaria de agradecer a CAPES e ao CNPQ pelo apoio financeiro.





## ***LISTA DE FIGURAS***

Figura 2.1 Esquema simplificado da configuração do processo de destilação empregado na indústria para produção de AEHC (DIAS, 2008). ....	10
Figura 2.2 Representação de um prato para a medida de eficiência local (no ponto). Fonte: Barros (1997). ....	22
Figura 2.3 Representação do modelo clássico de bandeja. Fonte: Kister (1992). ....	34
Figura 2.4 Representação do modelo de bandeja de um passe. Fonte: Aspen (2011). ....	36
Figura 2.5 Representação do modelo de bandeja de dois passes. Fonte: Aspen (2011). ....	37
Figura 3.1 Representação da simulação do processo de destilação extrativa realizada pelo simulador Aspen Plus. ....	53
Figura 3.2 Perfil de temperatura da coluna de recuperação, com posição de alimentação no estágio 10. ....	62
Figura 3.3 Variação da composição da fase líquida através da coluna de destilação extrativa, segundo dados da Tabela 3.10. Nota: A energia do refeedor, para os parâmetros apresentados nesta figura foi de 18,54 kWh/t cana (9268,0 kW) e razão de refluxo de 1,1. ....	69
Figura 3.4 Variação da composição líquida através da coluna de destilação extrativa, para razão de refluxo igual a 0,9. Nota: O consumo de vapor no processo foi de 0,242 kg de vapor por litro de etanol anidro produzido (9268,0 kW). ....	70
Figura 3.5 Variação da composição líquida através da coluna de destilação extrativa, para razão de refluxo igual a 1,5. Nota: O consumo de vapor no processo foi de 0,34 kg de vapor por litro de etanol anidro produzido (13005,7 kW). ....	71
Figura 3.6 Variação da composição líquida através da coluna de destilação extrativa, para posição de alimentação de MEG no estágio 8. Nota: O consumo de vapor no processo foi de 0,242 kg de vapor por litro de etanol anidro produzido (9268,0 kW). ...	72

Figura 3.7 Variação da composição líquida através da coluna de destilação extrativa, para posição de etanol hidratado no estágio 8. Nota: O consumo de vapor no processo foi de 0,243 kg de vapor por litro de etanol anidro produzido (9272,0 kW). ....	73
Figura 3.8 Variação da composição líquida através da coluna de destilação extrativa, com consumo de vapor no processo de 0,314 kg de vapor por litro de etanol anidro produzido (12000 kW). Nota: a razão de refluxo para esse caso foi de 1,39....	74
Figura 3.9 Variação da composição líquida através da coluna de destilação extrativa, com consumo de vapor no processo de 0,157 kg de vapor por litro de etanol anidro produzido (6000 kW). Nota: a razão de refluxo para esse caso foi de 0,75.....	74
Figura 3.10 Variação da composição do vapor através da coluna de destilação extrativa, segundo dados da Tabela 3.10. Nota: O consumo de vapor no processo foi de 0,242 kg de vapor por litro de etanol anidro produzido (9268,0 kW). ....	76
Figura 3.11 Variação da composição de vapor através da coluna de destilação extrativa para razão de refluxo igual a 0,9. Nota: O consumo de vapor no processo foi de 0,194 kg de vapor por litro de etanol anidro produzido (7398,5 kW). ....	77
Figura 3.12 Variação da composição de vapor através da coluna de destilação extrativa, para razão de refluxo igual a 1,5. Nota: Nota: O consumo de vapor no processo foi de 0,34 kg de vapor por litro de etanol anidro produzido (13005,7 kW).....	77
Figura 3.13 Variação da composição de vapor através da coluna de destilação extrativa, para posição de etanol hidratado no estágio 8. Nota: O consumo de vapor no processo foi de 0,243 kg de vapor por litro de etanol anidro produzido (9272,0 kW).....	78
Figura 3.14 Variação da composição de vapor através da coluna de destilação extrativa, com energia do refeedor igual a 12000 kW. Nota: a razão de refluxo para esse caso foi de 1,39.....	79

Figura 3.15 Variação da composição de vapor através da coluna de destilação extrativa, com consumo de vapor no processo de 0,157 kg de vapor por litro de etanol anidro produzido (6000 kW). Nota: a razão de refluxo para esse caso foi de 0,75.....	79
Figura 3.16 Perfil da eficiência do prato para a coluna extrativa calculada por meio da correlação de Barros e Wolf. ....	82
Figura 3.17 Perfil da eficiência do prato para a coluna de recuperação calculada por meio da correlação de Barros e Wolf.....	82
Figura 5.1 Representação da simulação realizada pelo simulador Aspen Plus. ....	105
Figura 5.2 Representação dos dados de interação binária realizada pelo simulador Aspen Plus.	106
Figura 5.3 Variação da composição líquida através da coluna de destilação extrativa, segundo dados da Tabela 5.1. Nota: A energia do refeedor, para os parâmetros apresentados nesta figura foi de 9,70 kWh/t cana (4851,89 kW). ....	113
Figura 5.4 Variação da composição líquida através da coluna de destilação extrativa, para razão de refluxo igual a 0,5. Nota: A energia do refeedor para os parâmetros apresentados nesta figura foi de 6,10 kWh/t cana (3053,19 kW). ....	114
Figura 5.5 Variação da composição líquida através da coluna de destilação extrativa, para razão de refluxo igual a 1,5. Nota: A energia do refeedor, para os parâmetros apresentados nesta figura foi de 24,67 kWh/t cana (12334,1 kW). ....	115
Figura 5.6 Variação da composição líquida através da coluna de destilação extrativa, para posição de etanol hidratado no estágio 33 e alimentação de solvente no estágio 8, para razão de refluxo igual a 0,7. Nota: A energia do refeedor, para os parâmetros apresentados nesta figura foi de 9,71 kWh/t cana (4858,29 kW). ....	116
Figura 5.7 Variação da composição líquida através da coluna de destilação extrativa, para a potência do refeedor igual a 12000 kW. Nota: a razão de refluxo para esse caso foi de 1,46. ....	117

Figura 5.8 Variação da composição líquida através da coluna de destilação extrativa, para a potência do refeedor igual a 6000 kW. Nota: a razão de refluxo para esse caso foi de 0,82.....	117
Figura 5.9 Variação da composição de vapor através da coluna de destilação extrativa, segundo dados da Tabela 5.1. Nota: A energia do refeedor, para os parâmetros apresentados nesta figura foi de 9,70 kWh/t cana (4851,89 kW). ....	118
Figura 5.10 Variação da composição de vapor através da coluna de destilação extrativa, para razão de refluxo igual a 0,5. Nota: A energia do refeedor, para os parâmetros apresentados nesta figura foi de 6,10 kWh/t cana (3053,19 kW). ....	119
Figura 5.11 Variação da composição de vapor através da coluna de destilação extrativa, para razão de refluxo igual a 1,5. Nota: A energia do refeedor, para os parâmetros apresentados nesta figura foi de 24,67 kWh/t cana (12334,1 kW). ....	120
Figura 5.12 Variação da composição do vapor através da coluna de destilação extrativa, para posição de etanol hidratado no estágio 33 e alimentação de solvente no estágio 8, para razão de refluxo igual a 0,7. Nota: A energia do refeedor, para os parâmetros apresentados nesta figura foi de 9,72 kWh/t cana (4858,29 kW). ....	121
Figura 5.13 Variação da composição de vapor através da coluna de destilação extrativa, para a potência do refeedor igual a 12000 kW. Nota: a razão de refluxo para esse caso foi de 1,46. ....	122
Figura 5.14 Variação da composição de vapor através da coluna de destilação extrativa, para a potência do refeedor igual a 6000 kW. Nota: a razão de refluxo para esse caso foi de 0,82.....	122
Figura 6.1 Descrição da mudança de cálculo do sistema de equilíbrio para não equilíbrio (rate-based). ....	130
Figura A.1 Descrição da ferramenta de análise de sensibilidade ( <i>Model Analysis Tools</i> ) por meio do simulador Aspen Plus®.....	139

Figura A.2 Descrição da ferramenta de análise de sensibilidade (Model Analysis Tools) por meio do simulador Aspen Plus®, em que o objeto ID é usado para entrada dos dados a serem analisados.....	140
Figura A.3 Descrição da ferramenta de análise de sensibilidade (Model Analysis Tools) por meio do simulador Aspen Plus®, sendo definido o nome das variáveis a serem estudadas no objeto ID, nomeado S-1.....	141
Figura A.4 Descrição da ferramenta de análise de sensibilidade (Model Analysis Tools) por meio do simulador Aspen Plus®, sendo definida a categoria e a referência da variável a ser estudada. Essa figura indica que os resultados a serem obtidos fazem referencia à fração mássica de etanol na corrente de topo da coluna extrativa. ....	142
Figura A.5 Descrição da ferramenta de análise de sensibilidade (Model Analysis Tools) por meio do simulador Aspen Plus®, mostrando o completo preenchimento das a variáveis. Essa figura indica que os resultados a serem obtidos fazem referencia à fração mássica de etanol, água e monoetilenoglicol na corrente de topo e de fundo da coluna extrativa. ....	143
Figura A.6 Descrição da ferramenta de análise de sensibilidade (Model Analysis Tools) por meio do simulador Aspen Plus®. A Figura A.6 mostra a variável manipulada que influenciará nos resultados das variáveis previamente definidas.....	144
Figura A.7 Descrição dos resultados da análise de sensibilidade (Model Analysis Tools) por meio do simulador Aspen Plus®.....	145
Figura A.8 Representação da curva de equilíbrio, dada pelo simulador Aspen Plus®, para a mistura MEG/água para diferentes pressões apresentadas neste trabalho. ....	146



## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 2.1 Comparação dos consumos energéticos para as tecnologias de desidratação do etanol. .....	12
Tabela 2.2 Descrição de autores que estudaram a desidratação do etanol por meio da destilação extrativa, em que utilizaram líquidos iônicos como agentes de separação mássica (solvente). ....	18
<b>Tabela 2.3</b> Correlações de coeficientes de transferência de massa para colunas de destilação com vários formatos de bandeja e leito empacotado, disponíveis no simulador Aspen Plus. ....	27
Tabela 2.4 Comparação dos principais parâmetros de operação para diferentes tipos de bandejas. .....	33
Tabela 2.5 Comparação geral dos principais fabricantes de bandejas. ....	34
Tabela 2.6 Classificação do fator de aeração para diferentes componentes e correlações. ....	39
Tabela 2.7 Valores do fator de espuma para diferentes sistemas. ....	40
Tabela 3.1 Dados referentes aos parâmetros de operação das colunas de destilação do processo de desidratação do etanol. ....	55
Tabela 3.2 Dados referentes aos parâmetros de operação dos demais equipamentos no processo de destilação extrativa. ....	56
Tabela 3.3 Resultados da análise de sensibilidade e consumo de vapor no refeedor da coluna de destilação extrativa com diferentes estágios. ....	58
Tabela 3.4 Resultados da análise de sensibilidade referentes ao número de estágios teóricos da coluna de recuperação descritos pelo simulador Aspen Plus®. ....	59
Tabela 3.5 Resultados das posições de alimentação no topo (monoetilenoglicol) e fundo (etanol hidratado) para a coluna de destilação extrativa. ....	60

Tabela 3.6 Resultado da análise da sensibilidade das posições de alimentação da mistura água/monoetilenoglicol na coluna de recuperação.....	61
Tabela 3.7 Descrição dos resultados da análise de sensibilidade para a variação da razão de refluxo na coluna de destilação extrativa. ....	63
Tabela 3.8 Descrição dos resultados da análise de sensibilidade para a variação da razão de refluxo na coluna de recuperação.....	64
Tabela 3.9 Descrição dos resultados da análise de sensibilidade para a variação da temperatura na corrente de alimentação de solvente (MEG). ....	65
Tabela 3.10 Descrição dos resultados da análise de sensibilidade para a variação da temperatura na corrente de alimentação de etanol. ....	66
Tabela 3.11 Descrição dos valores otimizados das análises de sensibilidade realizadas neste capítulo. ....	68
Tabela 3.12 Descrição dos resultados de eficiência das colunas extrativas e de recuperação por meio da correlação de O'Connell.....	81
Tabela 3.13 Descrição dos valores de pureza e de recuperação dos componentes estudados para diferentes valores de eficiências <i>Murphree</i> para as colunas de destilação. ....	83
Tabela 4.1 Dados referentes aos parâmetros de operação das colunas de destilação do processo de desidratação do etanol. ....	90
Tabela 4.2 Descrição dos resultados da energia consumida no refeedor e cálculo do diâmetro da coluna para estágios de um passe e variação da pressão na coluna extrativa. ..	91
Tabela 4.3 Descrição dos resultados da energia consumida no refeedor e cálculo do diâmetro da coluna para estágios de um passe e variação da pressão na coluna de recuperação. ....	91
Tabela 4.4 Temperaturas do líquido no fundo da coluna extrativa e de recuperação para diferentes pressões, dadas pelo simulador Aspen Plus®. ....	93



Tabela 4.5 Temperatura do vapor saturado alimentado no refeedor com sua respectiva pressão. .....	93
Tabela 4.6 Descrição do consumo de vapor em cada coluna que opera a diferentes pressões. ....	94
Tabela 4.7 Consumo específico de vapor para as colunas extrativas e de recuperação em diferentes pressões. ....	94
Tabela 4.8 Descrição dos resultados para a potencia gerada pelas turbinas do processo de destilação extrativa. ....	95
Tabela 4.9 Dados referentes aos parâmetros de operação dos equipamentos no processo de destilação extrativa necessários para o cálculo da potência da bomba. ....	96
Tabela 4.10 Descrição dos resultados da vazão de gases não condensáveis succionados pela bomba de anel líquido e a respectiva potência da bomba necessária para manter a baixa pressão na coluna. ....	97
Tabela 4.11 Descrição dos resultados da potência e respectiva energia consumida pela bomba de anel líquido. ....	98
Tabela 5.1 Dados referentes aos parâmetros de operação das colunas de destilação do processo de desidratação do etanol. ....	104
Tabela 5.2 Coeficientes de interação binária para a mistura etanol/água e cloreto de 1- metilimidazólio. ....	106
Tabela 5.3 Resultados das posições de alimentação no topo (cloreto de 1- metilimidazólio) e fundo (etanol hidratado) para a coluna de destilação extrativa. ....	108
Tabela 5.4 Resultado da análise da sensibilidade das posições de alimentação da mistura água/líquido iônico na coluna de recuperação. ....	109
Tabela 5.5 Descrição dos resultados da análise de sensibilidade para a variação da razão de refluxo na coluna de destilação extrativa, utilizando como solvente o líquido iônico. ....	110

Tabela 5.6 Descrição dos resultados da análise de sensibilidade para a variação da temperatura na corrente de alimentação de solvente líquido iônico, para razão de refluxo igual a 0,7.....	111
Tabela 5.7 Descrição dos resultados da análise de sensibilidade para a variação da temperatura na corrente de alimentação de etanol, para razão de refluxo igual a 0,7. ....	112
Tabela 6.1 Parâmetros operacionais de bandejas utilizadas neste capítulo para o modelo <i>Sizing</i> . ....	126
Tabela 6.2 Descrição dos dados inseridos no módulo <i>Sizing</i> para a coluna extrativa de desidratação do etanol. ....	127
Tabela 6.3 Parâmetros operacionais de bandejas utilizadas neste capítulo para o modelo <i>Rating</i> . ....	128
Tabela 6.4 Descrição dos resultados de diâmetro de coluna e perda de carga para as colunas extrativas e de recuperação, em diferentes tipos de passes. ....	129
Tabela 6.5 Especificações utilizadas no modelo <i>rate-based</i> para as colunas extrativa e de recuperação. ....	130
Tabela 6.6 Comparação da energia consumida entre os modelos de equilíbrio e não equilíbrio, adicionado ao número de passes. ....	131

## ***LISTA DE SIGLAS***

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível

PROÁLCOOL – Programa Nacional do Alcool

CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos



## ***LISTA DE SÍMBOLOS***

### **Abreviaturas**

$k_{i,k}^L$  Coeficiente de transferência binário para o líquido (m/s).

$k_{i,k}^V$  Coeficiente de transferência binário para o vapor (m/s).

$a'$  Área interfacial total para a transferência de massa (m<sup>2</sup>).

$h'_w$  Altura adimensional do *weir* ( $h_w/d$ ).

$Q_L, Q_V$  Vazão volumétrica para líquido, vapor (m<sup>3</sup>/s).

$R_L, R_V$  Número de Reynolds para líquido, vapor.

$Sc_{L,i,k}, Sc_{V,i,k}$  Número de Schmidt para líquido, vapor.

$u_s^L, u_s^V$  Velocidade superficial para líquido, vapor (m/s).

$A_b$  Área total de borbulhamento ativo na bandeja (m<sup>2</sup>)

$D_{i,k}^L, D_{i,k}^V$  Difusividade de líquido, vapor (m<sup>2</sup>/s)

$d$  Comprimento característico (m).

$h_w$  Altura média do *weir* (m).

$L, V$  Vazão molar total de líquido, vapor (kmol/s).

$N_p$  Número de fluxo de líquido passes.

$C_p$  Capacidade calorífica molar (J/kmol K)

$\bar{D}$  Difusividade média (m<sup>2</sup>/s).

$h$  Coeficiente de transferência de calor (W/m<sup>2</sup> K).

$\bar{k}$  Coeficiente de transferência de massa médio (m/s).

$MM$  Peso molecular (kg/kgmol).

$\bar{u}$  Velocidade média (m/s).

$D$  Difusividade ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$k$  Condutividade térmica ( $\text{W}/(\text{cm}^*\text{K})$ )

### **Letras Gregas**

$\mu^L, \mu^V$  Viscosidade de líquido, vapor ( $\text{Pa.s}$  e  $\text{g}/(\text{cm}^*\text{s})$ ).

$\rho_t^L, \rho_t^V$  Densidade de líquido, vapor ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ).

$\bar{\rho}_t^L, \bar{\rho}_t^V$  Densidade molar de líquido, vapor ( $\text{kmol}/\text{m}^3$ ).

$\eta_{\text{OG}}$  Eficiência do prato no ponto em relação à fase gasosa.

$\bar{\rho}$  Densidade molar ( $\text{kmol}/\text{m}^3$ ).

$\rho$  Massa específica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

$\lambda$  Condutividade térmica ( $\text{W}/\text{m K}$ ).

# ***CAPÍTULO 1***

## **INTRODUÇÃO**

O etanol é considerado um dos grandes combustíveis renováveis substitutos dos combustíveis não renováveis. A produção mundial de etanol aproxima-se dos 83 bilhões de litros, dos quais os Estados Unidos e o Brasil detêm 87% dessa produção (RFA, 2014).

A produção de etanol, como combustível, ganhou destaque após a crise internacional do petróleo que se deflagrou em 1974, isso fez com que, no Brasil iniciasse a nova fase de produção de etanol (LIMA et al., 2001).

Diante da crise internacional do petróleo, o Governo Federal do Brasil criou o Programa Nacional do Álcool (Proálcool). O Proálcool teve por objetivo não somente desenvolver e estimular a produção seriada de veículos movidos a etanol hidratado, mas também, aumentar a produção de etanol pelas usinas sucroalcooleiras, reduzindo a dependência de combustíveis fósseis (PARRO, 1996).

Os automóveis movidos a etanol conquistaram rapidamente o mercado interno, com os recursos investidos no setor automobilístico, obtendo uma participação de 96% da produção de automóveis em 1985 (PARRO, 1996).

No Brasil, logo após a crise internacional do petróleo de 1974, passou-se a produzir, anualmente, de 400 milhões para 15 bilhões de litros de etanol. Isso foi necessário para atender à demanda dos mais de 4 milhões de automóveis fabricados a motores a combustão que utilizavam como combustível somente etanol ou etanol misturado à gasolina (LIMA et al., 2001). A participação no consumo final do etanol, em comparação com a gasolina, passou de 1%, em 1975, para 41%, em 1985 (EPE, 2007).

A partir de 1992, a produção de etanol anidro passou a ganhar destaque, assim como o etanol hidratado, no processo do setor sucroalcooleiro. O etanol anidro foi, e até hoje é, utilizado como substituinte do poluente chumbo tetraetila, que era usado como aditivo à gasolina. O Brasil foi o primeiro País do mundo a eliminar totalmente o chumbo tetraetila de sua matriz de combustíveis. O etanol anidro ao ser adicionado à gasolina apresenta poder antidetonante que evita a pré-ignição da mistura ar-combustível na fase de compressão nos cilindros, devido à sua elevada octanagem. Assim, revela-se que o etanol anidro é um bom substituto em relação ao chumbo tetraetila, gerando a eliminação dos efeitos danosos provocados por este ao meio ambiente (BRASIL, 2008).

Para que ocorresse a substituição do etanol anidro em detrimento do chumbo tetraetila, foi necessário que o governo brasileiro interviesse na porcentagem de adição de etanol anidro à gasolina por anos. A porcentagem desta adição aumentou de 5%, na década de 1930, para 25% atualmente (MISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2014).

A mistura obrigatória de etanol à gasolina e a expansão do mercado de carros *flex fuel* impulsionaram o sucesso do etanol no Brasil, na década de 2000 (UNICA, 2008).

Aproximadamente 90% dos novos carros fabricados adotam a tecnologia *flex fuel*, sendo que 60% da frota brasileira de automóveis comerciais leves é *flex fuel*, com previsão de alcançar 80% da frota nacional nos próximos 5 anos (CALMON, 2013).

O processo de destilação azeotrópica, com ciclohexano, para a desidratação do etanol foi um dos principais processos a serem utilizados pelas usinas sucroalcooleiras. Com o aumento do percentual de etanol anidro adicionado à gasolina e pelo ciclohexano ser um material relativamente tóxico e que deixa resíduos no etanol anidro, outras formas de produção de etanol anidro foram e estão sendo estudadas (CGEE, 2009). Utilizava-se o benzeno como solvente na destilação azeotrópica, anteriormente a utilização do ciclohexano, mas com sua conhecida propriedade cancerígena houve vários esforços para a substituição do mesmo (LIGERO, 1999).

Outras formas de desidratação do etanol que passaram a ser estudadas foram a pervaporação com membranas, a adsorção com peneiras moleculares e o processo de destilação



extrativa com monoetilenoglicol (MEG). Esses processos se destacam por menores consumo de energia no processo e contaminante no etanol produzido, em relação à destilação azeotrópica, mas possuem custos de implementação elevados (CGEE, 2008).

Entre os processos de desidratação de etanol existentes, a destilação extrativa se destaca por utilizar menos energia que a destilação azeotrópica, para produzir o mesmo volume de etanol anidro, além do processo ser mais barato que o processo de peneira molecular. A outra vantagem do processo de destilação extrativa é o gasto de seu agente de separação (MEG), que chega a ser seis vezes menor que o ciclohexano do processo de destilação azeotrópica (BUENO, 2006).

Figueroa (2011) descreve outros tipos de agentes de separação mássicos que podem ser utilizados nas destilações azeotrópica e extrativa, em substituição ao ciclohexano e monoetilenoglicol (MEG). Os agentes de separação mássicos citados por Figueroa (2011) apresentam a vantagem de consumirem pouca energia no processo e possuírem alta seletividade na separação, com destaque para os líquidos iônicos (LI).

Alvarez (2010) estudou as propriedades dos líquidos iônicos (LI) e descreve que eles apresentam grande potencial como solventes em diversos processos, inclusive no processo de desidratação do etanol.

Neste tese estudou-se o processo de destilação extrativa, por meio de simulação de processo, apresentando de inovador o estudo da substituição do solvente monoetilenoglicol pelo solvente cloreto de 1-metilimidazólio, analisando as vantagens e desvantagens do uso deste solvente no processo de destilação extrativa. A comparação entre os solventes foi tomada por base pelo consumo de vapor nas colunas de destilação ao se utilizar cada um dos solventes.

Foi realizado o estudo comparativo do consumo de vapor em colunas de destilação para a pressão atmosférica e pressões menores que a atmosférica, em que verificou o gasto energético para manter a baixa pressão nessas colunas.

Além disso serão feitas comparações com o modelo de estágios de não equilíbrio e uso de eficiência de estágios para o modelo de estágios de equilíbrio.

## 1.1 Objetivos

Os objetivos específicos desta tese consistem em:

1. Realizar a otimização dos principais parâmetros de processo de destilação extrativa, com base em uma usina que processa 500 toneladas de cana por hora, utilizando como solvente o monoetilenoglicol (MEG) para produção de etanol anidro, com concentração de 99,7%, em massa, utilizando o modelo de estágios de equilíbrio.
2. Simular e comparar os sistemas de destilação extrativa para produção de etanol anidro, descritos na literatura, com sistema de destilação extrativa de baixa pressão.
3. Avaliar o consumo de energia no processo de destilação extrativa com pressão das colunas de destilação de baixa pressão e atmosféricas.
4. Avaliar o uso de líquido iônico (LI) como solvente no processo de destilação extrativa, com base em uma usina que processa 500 toneladas de cana por hora, com concentração de 99,7%, em massa, de etanol anidro e utilização do modelo de equilíbrio.
5. Comparar o potencial de LI e MEG como solventes no processo de destilação extrativa para desidratação do etanol.
6. Simular o processo industrial de destilação extrativa com modelo de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio (*Rate Based*) usando MEG. Optou-se nesse trabalho, por utilizar apenas o MEG nesta simulação.

## 1.2 Organização da tese

Esta tese de doutorado está dividida em seis capítulos. No Capítulo 1 foi apresentada uma introdução, onde foram descritos sucintamente tópicos diretamente relacionados a este trabalho,

buscando justificar a importância do desenvolvimento do mesmo. Os objetivos do trabalho também são apresentados neste capítulo.

No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os assuntos de maior importância para o desenvolvimento deste trabalho, tais como: destilação, tipos de processo de obtenção do etanol anidro, líquidos iônicos, eficiência de prato e global na destilação, modelos de equilíbrio e de não equilíbrio e parâmetros de bandejas de coluna de destilação.

O Capítulo 3 apresenta a descrição da simulação do processo de destilação extrativa, assim como os resultados da análise de sensibilidade dos principais parâmetros operacionais deste processo.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos da comparação energética entre as colunas de pressão atmosférica e colunas de baixa pressão no processo de destilação extrativa.

O Capítulo 5 apresenta os resultados da simulação do processo de destilação extrativa usando como solvente o líquido iônico cloreto de 1- metilimidazólio e, posteriormente, comparação dos resultados com o solvente MEG.

No Capítulo 6 foi realizada a simulação do processo de destilação extrativa com uso do modelo de estágios de não equilíbrio e também foi realizada a comparação energética com o modelo de estágios de equilíbrio.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVAREZ, V. H. Termodinâmica e aplicações de líquidos iônicos. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2010.

CGEE – CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro: BNDES, 2008. 316 p.

BRASIL - COMITÊ INTERMINISTERIAL SOBRE MUDANÇA DO CLIMA. **Plano nacional sobre mudança do clima - PNMC**. Brasília: PNMC, 2008.

BUENO, R. Fábrica de bens de capital incorpora pesquisador, desenvolve novo processo para álcool anidro e conquista 1/3 do mercado em 6 anos. **Notícias da Inovação**, Campinas, n. 68, 27 de novembro de 2006. Disponível em: < <http://www.inovacao.unicamp.br/report/news-distilacaoextrativa.shtml>>. Acesso em: janeiro de 2014.

CALMON, F. Brasil chega aos 20 milhões de motores flex, diz Anfavea. Disponível em: <<http://carros.uol.com.br/noticias/redacao/2013/06/28/brasil-chega-aos-20-milhoes-de-motores-flex-diz-anfavea.htm>>. Acesso em: julho de 2014.

CGEE – CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Bioetanol combustível: uma oportunidade para o Brasil**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2009. 536 p.

EPE – EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanço energético nacional 2007: ano base 2006**. Relatório final / Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. Rio de Janeiro: EPE, 2007.

FIGUEROA, J. E. J. **Análise e otimização do processo de obtenção do etanol anidro, empregando líquidos iônicos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2011.

LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W. **Biotecnologia industrial: processos fermentativos e enzimáticos**. São Paulo: Blucher, 2001. 3 v.

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

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Mistura carburante automotiva (etanol anidro/gasolina) – Cronologia. Disponível em: <[http://www.agricultura.gov.br/arq\\_editor/file/Desenvolvimento\\_Sustentavel/Agroenergia/Orientacoes\\_Tecnicas/01-Mistura%20etanol%20anidro-gasolina-CRONOLOGIA\(Atualiz\\_02\\_09\\_2011\).pdf](http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Desenvolvimento_Sustentavel/Agroenergia/Orientacoes_Tecnicas/01-Mistura%20etanol%20anidro-gasolina-CRONOLOGIA(Atualiz_02_09_2011).pdf)>. Acesso em: janeiro de 2014.

PARRO, J. S. A visão do setor automobilístico. In: Fernandes, E. S. L.; Coelho S. T. **Perspectivas do álcool combustível no Brasil.** São Paulo: USP – Instituto de Eletrotécnica e Energia, 1996. 166 p.

RFA – *Renewable Fuels Association*. **2013 Ethanol Industry Outlook: battling for the Barrel.** Disponível em: <<http://www.ethanolrfa.org/pages/annual-industry-outlook>>. Acesso em: janeiro de 2014.

UNICA – UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. **Relatório de sustentabilidade 2008.** São Paulo: Gráficos Burti, 2008. 112 p.



## ***CAPÍTULO 2***

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Este capítulo apresenta uma breve revisão sobre os principais assuntos relacionados com esta tese, tais como a produção de etanol hidratado e etanol anidro, principais tipos de processo para produção de etanol anidro, uso de líquido iônico como solvente na destilação extrativa e modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio utilizados nas simulações desta tese.

#### **2.1 Produção de etanol hidratado pelo setor sucroalcooleiro**

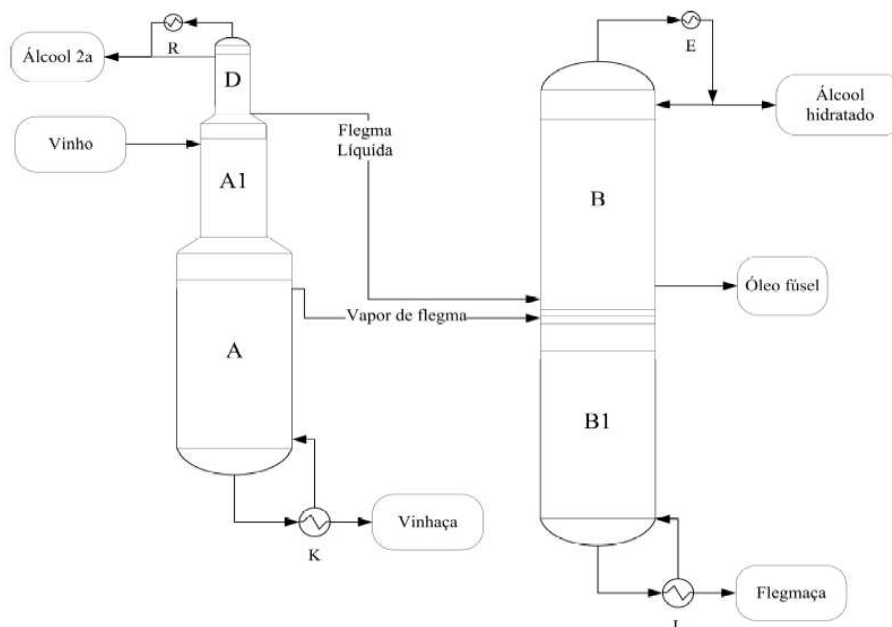
Meirelles (2006) descreveu o processo de destilação do setor sucroalcooleiro para produção de etanol hidratado (AEHC – Álcool Etílico Hidratado Carburante), como sendo formado geralmente por cinco colunas, classificadas como A, A1, D, B e B1 (Figura 2.1). As colunas A, A1 e D operam como seção de esgotamento do vinho<sup>1</sup>, epuração do vinho e concentração do álcool de segunda, respectivamente; esse conjunto de colunas é chamado de coluna de destilação. As colunas B e B1 operam como seção de enriquecimento da flegma e esgotamento, respectivamente; esse conjunto de colunas é chamado de coluna de retificação.

Barreto (2013) relatou que o material que constitui essas colunas é o aço inox. As colunas A e A1 são formadas por aço inox 316, enquanto as colunas D, B1 e B são constituídas por aço inox 304.

A Figura 2.1 apresenta uma das configurações mais utilizadas no processo de destilação para produção de etanol hidratado (AEHC).

---

<sup>1</sup> Vinho da cana-de-açúcar como produto da extração da cana-de-açúcar realizada pela moenda ou difusor.



**Figura 2.1** Esquema simplificado da configuração do processo de destilação empregado na indústria para produção de AEHC (DIAS, 2008).

Para produção do etanol hidratado são realizadas algumas etapas anteriores dentro do complexo industrial, entre elas encontram-se: moagem da cana de açúcar, tratamento físico e químico do caldo, concentração do caldo (evaporação), fermentação e, posteriormente, a destilação (HUGOT, 1986).

No processo de destilação, o vinho delevedurado, que alimenta a coluna de destilação, normalmente possui concentração de etanol de até 8,0% em massa, dependendo das condições do processo fermentativo. Na unidade de destilação, o produto obtido, o AEHC, possui concentração entre 92,6 e 93,8% de etanol em massa, conforme a norma vigente (ANP, 2011).

O processo de destilação convencional promove a concentração da mistura etanol-água até próximo à região de azeótropo, permitindo que a produção de etanol esteja dentro das especificações para utilização como combustível automotivo (DIAS, 2008).

O etanol hidratado pode ser utilizado na produção de etanol anidro, em que este último é produzido por meio de um processo de separação de etanol/água e aumento da pureza do etanol.



## **2.2 Produção de etanol anidro (AEAC) pelo setor sucroalcooleiro**

O termo anidro significa literalmente “sem água”. Etanol absoluto é um termo farmacêutico para o etanol anidro, sendo definido para ter menos de 1% de água (JACQUES et al., 2003).

Para a produção de etanol anidro, ou AEAC (Álcool Etílico Anidro Carburante), é produzido a partir do etanol hidratado (AEHC - Álcool Etílico Hidratado Carburante) gerado nas colunas de destilação convencionais.

O sistema etanol-água é considerado uma mistura não ideal, em que ocorre a formação de um azeótropo com fração molar de 89% de etanol e 11% de água a 760 mmHg, correspondente à concentração de etanol de 95,6% em massa (GMEHLING; ONKEN; ARLT, 1982).

Dada a existência do azeótropo no sistema etanol-água à pressão atmosférica, o processo de destilação convencional utilizado em usinas sucroalcooleiras, não atinge concentrações superiores ao ponto de azeótropo, sendo necessária a adição de uma etapa ou processo para produção de etanol (anidro) com concentração superior ao ponto de azeótropo.

Nas unidades de desidratação do etanol obtém-se o etanol anidro (AEAC) que para ser comercializado como combustível deve possuir teor alcoólico mínimo de 99,3%, em massa, segundo as normas da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2011).

Os métodos alternativos de separação mais utilizados para produção de etanol anidro a partir do etanol hidratado são: destilação azeotrópica heterogênea, pervaporação (membranas), adsorção em peneiras moleculares (zeólitas) e destilação extrativa (VANE, 2008). A Tabela 2.1 descreve o consumo de energia das tecnologias estudadas e empregadas para a desidratação do etanol.

**Tabela 2.1** Comparação dos consumos energéticos para as tecnologias de desidratação do etanol.

Tecnologia empregada	Consumo de vapor (kg vapor/litro de AEHC)	Consumo de energia elétrica (kWh/m <sup>3</sup> de AEAC)	Vapor utilizado
Destilação azeotrópica	1,75	23	Vapor de escape
Destilação extrativa	0,75	15	Vapor a 10 bar.
Pervaporação	0,11	34,5	Vapor de escape a vácuo.
Peneiras moleculares	0,55	19	Vapor a 10 bar e vácuo.

Fonte: CGEE (2009). AEAC: Etanol etílico anidro carburante.

A seguir, tem-se uma breve descrição de cada um dos processos de produção de etanol anidro citados acima.

### 2.2.1 Destilação azeotrópica

A destilação azeotrópica envolve a adição de um terceiro componente a um sistema binário, chamado componente de arraste. A adição desse novo componente tem a função de formar um novo azeótropo do tipo heterogêneo com um ou mais componentes presentes inicialmente na mistura, facilitando a separação dos componentes por meio da destilação (BRITO, 1997).

No processo de destilação azeotrópica industrial, para a produção de etanol anidro, utiliza-se como solvente o ciclohexano.

Segundo Ito (2002), a recuperação de solvente na destilação azeotrópica não é complexa e a separação da água e do etanol é alta, tornando-se, assim, atraente industrialmente em relação à destilação extrativa. Segundo CGEE (2009), o processo de destilação azeotrópica com ciclohexano como agente de separação é o mais desfavorável do ponto de vista energético.

Barreto (2013) descreveu que as colunas do processo de destilação azeotrópica, chamadas de colunas C e P, são fabricadas utilizando aço inox 304.

### **2.2.2 Pervaporação (membranas)**

A pervaporação é um processo de separação através de membranas, utilizado para separar misturas líquidas, por meio da diferença da pressão de vapor entre a vazão na alimentação e no vapor permeado (FERNANDES, 2010).

A pervaporação é considerada como um dos métodos mais eficientes e econômicos energeticamente para separação de misturas azeotrópicas (HUANG et al., 2008). Neste, o AEAC obtido é de alta pureza, sendo a mais recente das tecnologias estudadas para obtenção do AEAC no setor sucroalcooleiro, justificando o estudo mais detalhado da mesma (CGEE, 2009).

A pervaporação é uma técnica de separação por meio de membranas, em que a força motriz é a diferença de pressão através da membrana. Vácuo é aplicado para a extração do permeado. A membrana atua como uma barreira que separa duas fases, e que limita total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas nas fases (HABERT et al., 2006).

Tsuyomoto, Teramoto e Meares (1997) demonstraram que o processo de pervaporação apresentou entre 25% a 34% dos custos operacionais em relação ao processo de destilação azeotrópica. Nesse estudo, foi considerada a mesma produção e qualidade do etanol anidro e a reposição de membranas entre 2 a 4 anos.

Bolto, Hoang e Xie (2011) relataram os principais parâmetros para obter maior eficiência no processo de pervaporação, sendo eles: maior temperatura de água de alimentação, aumento da pressão/vácuo, membranas de menor espessura e melhoria na permeabilidade da membrana.

O material usado na membrana dependerá dos tipos de materiais a serem separados; para isso existe uma variedade de membranas orgânicas e inorgânicas que podem ser utilizadas (KUJAWSKI, 2000).

Alvarez (2005) relatou que as desvantagens nos processos que usam solventes para produção de etanol anidro são o alto custo do consumo de vapor no processo e o risco da presença de traços de solventes no produto final. Alvarez (2005) também considerou que os processos híbridos de destilação-pervaporação são tecnologia que não agredem o meio ambiente.

### **2.2.3 Processo de adsorção (peneiras moleculares)**

O processo de adsorção, com uso de peneiras moleculares, consiste na passagem de uma mistura gasosa sob pressão, por um leito poroso preenchido com um adsorvente de alta área superficial. Esse procedimento faz com que um dos componentes da mistura seja retido, deixando passar pela coluna os demais componentes (JACQUES et al., 2003).

O processo de adsorção opera entre séries cíclicas de duas pressões diferentes, a pressão de adsorção, retenção de um componente, e de dessorção, procedimento de retirada do componente retido. A pressão de adsorção é sempre maior do que a pressão de dessorção (JACQUES et al., 2003).

Uma das aplicações do processo de adsorção envolve a desidratação do etanol por meio de colunas de adsorção, com uso de zeólitas. As colunas de adsorção têm a função de adsorver a água presente no etanol hidratado, deixando passar o etanol com maior grau de pureza (DIAS, 2008).

As colunas de adsorção contêm um leito formado por zeólitas. As zeólitas são constituídas basicamente por hidrosilicato de alumínio contendo micro-poros (CGEE, 2009).

As zeólitas têm capacidade de adsorção seletiva, retendo as moléculas de água e permitindo a passagem das moléculas de etanol. Desse modo, o etanol inicia o processo com aproximadamente 7,0% de umidade e sai com apenas 0,4% (RENUKA, 2014).

O processo de adsorção apresenta algumas vantagens, como: produção de etanol anidro de alta concentração sem contaminação por solventes, não ocorrência de perdas de etanol anidro no processo e apresenta baixo consumo energético (HUANG et al., 2008).

Fonseca (2011) estudou o processo de adsorção em peneiras moleculares, utilizando em seu trabalho de simulação de processo para diferentes pressões, com o objetivo de concentrar o etanol e recuperar o etanol que não foi concentrado.

Em razão das crescentes exigências do mercado externo, diversos produtores de bioetanol no Brasil e em outros países estão optando pelas peneiras moleculares, já que essas são capazes

de produzir um bioetanol anidro livre de contaminantes e com pureza desejada (CGEE, 2008). Essa exigência do mercado externo se deve ao fato do etanol anidro ser utilizado em indústrias farmacêuticas, químicas e alimentícias (RENUKA, 2014).

#### **2.2.4 Destilação extrativa**

Destilação extrativa envolve a adição de um terceiro componente com menor volatilidade do que os componentes da alimentação (etanol/água) a serem separados (DIAS, 2008).

Na separação de componentes na destilação extrativa utilizam-se duas colunas de destilação. A primeira coluna, chamada de extrativa, tem a função de “quebrar” o azeótropo, mudando a volatilidade relativa dos componentes, enquanto que a segunda coluna é utilizada para recuperar o solvente usado no processo (BRITO, 1997).

O componente mais volátil (etanol) é obtido no topo da primeira coluna, relativamente puro, enquanto que os componentes menos voláteis (água e monoetilenoglicol) saem como solvente na base da coluna (ITO, 2002). Este sistema foi implantado mais recentemente, em 2001, utilizando como solvente o monoetilenoglicol (MEG) (MEIRELLES, 2006).

Figuerola (2011) relatou o uso de alguns tipos de solventes que podem ser utilizados da destilação extrativa, sendo eles: solvente líquido, sal dissolvido, sal dissolvido em solvente líquido, polímeros altamente ramificados e, com destaque, os líquidos iônicos (LI's).

##### **2.2.4.1 Líquido iônico**

Os LI's são compostos pouco voláteis, benignos ambientalmente, do ponto de vista de sua baixa volatilidade, e podem ser usados para diminuir a poluição ambiental, por esse motivo são chamados de componentes “verdes”. Os LI's têm se tornado uma alternativa para substituição de chamados compostos orgânicos voláteis; esses últimos são solventes tradicionalmente usados na indústria (ROGERS e SEDDON, 2003).

O líquido iônico (LI) é um sal, no qual seus íons estão fracamente coordenados. Esta estrutura evita que se forme uma rede cristalina estável, resultando em solventes líquidos em temperaturas inferiores a 100°C, e até mesmo à temperatura ambiente (OCP, 2012). Os LI's

possuem baixa pressão de vapor, baixa viscosidade e elevada estabilidade térmica, devido principalmente à sua composição estrutural (SEILER et al., 2004).

Alvarez (2010) descreveu a utilidade dos líquidos iônicos por apresentarem as seguintes características:

- Solubilidade em muitos materiais orgânicos e inorgânicos.
- Sua composição é formada geralmente por compostos de íons de fraca coordenação, então eles têm a possibilidade de serem altamente polares.
- Volatilidade muito baixa, podendo ser usado em sistemas de baixa pressão, tendo menos chances de serem inflamáveis ou explosivos e, conseqüentemente, eliminam problemas de produção e armazenamento.
- Reciclagem e sua repetida reutilização, dependendo do processo (RENNER, 2001).

Figueroa (2011) estudou o processo de destilação extrativa, comparando a eficiência de diferentes líquidos iônicos para produção e composição final de etanol anidro. Ele constatou que em todos os líquidos iônicos estudados foi produzido, satisfatoriamente, etanol anidro com composição igual ou superior a 99,5%, em massa.

Esta tese, diferentemente do trabalho de Figueroa (2011), apresenta as vantagens e desvantagens do uso do solvente líquido iônico cloreto de 1- metilimidazólio comparando com o monoetilenoglicol, para a concentração de 99,7%, em massa.

Segundo Ullmann e Elvers (2011) os líquidos iônicos são adequados como material de arraste para grande variedade de sistemas azeotrópicos. Eles também descrevem que se a água faz parte da mistura azeotrópica, os fatores de separação podem ser alcançados satisfatoriamente. Essa alta eficiência na separação ocorre porque os líquidos iônicos são geralmente materiais higroscópicos com uma forte afinidade com a água.

Ullmann e Elvers (2011) descreveram que, para obter uma suficiente separação, é necessário que a razão de líquido iônico adicionado seja entre 30 a 50% em massa em relação à massa de soluto, no caso deste trabalho o soluto é o etanol hidratado.

A baixa pressão de vapor do líquido iônico é uma de suas vantagens em relação aos solventes que são arrastadores clássicos e, assim, qualquer impureza volátil pode, em princípio, ser separada a partir de um líquido iônico por destilação (WASSERSCHIED e WELTON, 2008).

Plechkova e Seddon (2012) relataram que para um cálculo de referência de uma capacidade de 5000 toneladas por ano, revelou um potencial econômico de 37-59% no custo de energia e de 22-35% no investimento em relação ao seu uso no processo de destilação extrativa comparado com solventes comuns deste processo. A economia total pode variar de 25-35%, dependendo do líquido iônico escolhido e do processo de regeneração.

A desvantagem da utilização do líquido iônico está no fato dele ser pouco ou nada biodegradável segundo descrito nos trabalhos de Berthelin et al. (1999) e Gathergood e Scammells (2002).

As emissões de compostos orgânicos próximos de zero, faz com que os líquidos iônicos sejam perfeitos produtos químicos para serem usados na indústria. Mesmo que os líquidos iônicos não evaporem ou não contribuam para a poluição atmosférica, a maioria deles é solúvel em água e podem entrar para o ambiente devido essa solubilidade (MEINDERSMA, 2005).

Os fatos acima demonstram que o líquido iônico não é prontamente biodegradável. No entanto, as propriedades dos líquidos iônicos podem ser manipuladas por meio de ajustamento estrutural. Vários esforços para produzir líquidos iônicos biodegradáveis e renováveis têm sido empreendidos (ZHAO et al., 2007).

A toxicidade, comportamento corrosivo e propriedades físicas para a maioria dos líquidos iônicos são pouco estudados para a aplicação industrial bem sucedida destes produtos químicos. Portanto, essa diferença de conhecimento pode ser considerada a maior desvantagem dos líquidos iônicos (MEINDERSMA, 2005).

Pereiro et al. (2012) relataram que a eficiência do líquido iônico, como solvente, está ligada ao comprimento da cadeia do cátion. Pereiro et al. (2012) descreveram que o aumento do comprimento da cadeia do cátion leva a um arrastador menos eficaz, uma vez que a volatilidade relativa diminui em todas as concentrações quanto maior é o comprimento da cadeia. Isso indica

que os pequenos cátions possuem fortes interações (líquido iônico/água) do que os grandes cátions, forçando a passagem do etanol para a fase de vapor, aumentando a volatilidade relativa.

A Tabela 2.2 descreve alguns trabalhos de destilação extrativa com o uso de líquidos iônico com solventes.

**Tabela 2.2** Descrição de autores que estudaram a desidratação do etanol por meio da destilação extrativa, em que utilizaram líquidos iônicos como agentes de separação mássica (solvente).

Referência	Líquido Iônico	Assunto estudado
Gutiérrez Hernández (2013)	Tetracianoborato de 1-hexil-3-metilimidazólio; Tetracianoborato de 1-etil-3-metilimidazólio; Acetato de 1-etil-3-metilimidazólio; 1-etil-3-metilimidazólio dicianamida;	Seleção e desempenho de LI em processos de destilação extrativa para três casos de separação: 1-hexeno/n-hexano, metilciclohexano /tolueno e água/etanol.
Figuerola et al. (2012)	Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio; Metilsulfato de 1-butil-3-metilimidazólio; Acetato de 1-butil-3-metilimidazólio; Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio; Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio; Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio; Cloreto de 1-hexil-3-metilimidazólio;	Análise e otimização do processo de obtenção de etanol anidro a partir da mistura etanol + água
Haan et al. (2013)	1-etil-3-metilimidazólio dicianamida	Seleção de LI no processo de destilação extrativa e suas respectivas vantagens.
Chapeaux (2008)	1-hexil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida	Estudo da extração de alguns alcoóis, água e LI.
Quijada-Maldonado et al. (2013)	1-etil-3-metilimidazólio dicianamida	Estudo da destilação extrativa por meio do modelo <i>rate-based</i> .
Pacheco-Basulto et al. (2012)	Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio; Brometo de 1-butil-3-metilimidazólio;	Simulação e estudo experimental da purificação de etanol usando destilação extrativa em batelada.



## 2.3 Cálculos de destilação

A destilação é uma das unidades mais detalhadas e bem modeladas em um simulador de processo e isso pode ser bem representado por um modelo de estágios de equilíbrio (BIEGLER; GROSSMANN; WESTERBERG, 1997).

A coluna de destilação pode ser modelada como uma cascata acoplada a uma unidade de *flash* e, posteriormente, considerando o detalhado comportamento do equilíbrio de fases em cada prato com balanços de massa e energia entre pratos (BIEGLER; GROSSMANN; WESTERBERG, 1997).

Para o cálculo de colunas de destilação utiliza-se o modelo rigoroso de cálculo, o qual pode ser dividido em modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio.

A seguir, as principais características destes dois modelos são mostradas.

### 2.3.1 Modelo de estágios de equilíbrio

Os modelos de estado estacionário são relações matemáticas que descrevem o processo de separação contracorrente e são compostos por quatro conjuntos de equações básicas, chamadas equações MESH (KISTER, 1992), dadas por:

- Equação do balanço de massa (M).
- Relações de equilíbrio (E).
- Equação de soma (ou conservação).
- Equação do balanço de entalpia (H).

As equações MESH formam o modelo padrão de destilação com uso de bandejas.

Mais recentemente, os modelos de transferência de massa foram desenvolvidos para descrever esses sistemas mais precisamente. Taylor e Krishna (1993) discutiram a transferência de massa ou modelos *rate-based* composta pelo MERQ (massa, equilíbrio, taxa e energia) equações.

Estes modelos, no entanto, requerem propriedades de transporte adicionais para as características de transferência de massa e de calor, para além dos modelos de equilíbrio de fase (BIEGLER; GROSSMANN; WESTERBERG, 1997).

O conceito do modelo *rate-based* pressupõe que ocorra equilíbrio entre as fases vapor e líquida que deixam qualquer estágio. Na prática, esse equilíbrio é mantido nas interfaces, em que ocorre a separação das fases líquidas e vapor. Eficiências são usadas para tentar dar conta de desvios de equilíbrio, mas esses fatores empíricos são muito limitados e métodos de previsão são pouco confiáveis. Em colunas de recheio, a Determinação do Número de Pratos Teóricos (HETP) é muitas vezes utilizada em vez da fase de equilíbrio, mas esta também pode ser difícil de prever com precisão.

#### **2.3.1.1 Modelo Termodinâmico**

Lopes Filho (1986) relatou que o modelo *NRTL (Non-Random Two-Liquid)* de coeficiente de atividade do líquido é amplamente aplicável para misturas multicomponentes, pois oferece boa previsão de imiscibilidades e resultados satisfatórios para misturas fortemente não-ideais.

Invernici (2009) descreveu que o método de coeficiente de atividade do líquido NRTL associado à equação de estado *Redlich-Kwong (RK)* para a fase vapor, por meio do modelo NRTL-RK, apresentou melhor ajuste do modelo, dentre os modelos estudados, aos dados do teste da coluna.

#### **2.3.1.2 Modelo de eficiência de pratos**

A eficiência em bandeja de destilação é usada para comparar a separação de uma bandeja real de uma separação de uma bandeja teórica. A melhor separação possível em uma bandeja de destilação é alcançada quando a fase vapor e líquida estão em equilíbrio, essa bandeja é chamada de bandeja teórica ou estágio ideal (KLEMOLA e ILME, 1997).

Os modelos de equilíbrio, diferentemente dos modelos de não equilíbrio, são baseados nas relações de equilíbrio químico, térmico e mecânico (STAUDT, 2007).

Nos próximos tópicos serão discutidos alguns tipos de eficiências em bandejas e alguns parâmetros que nela influenciam.

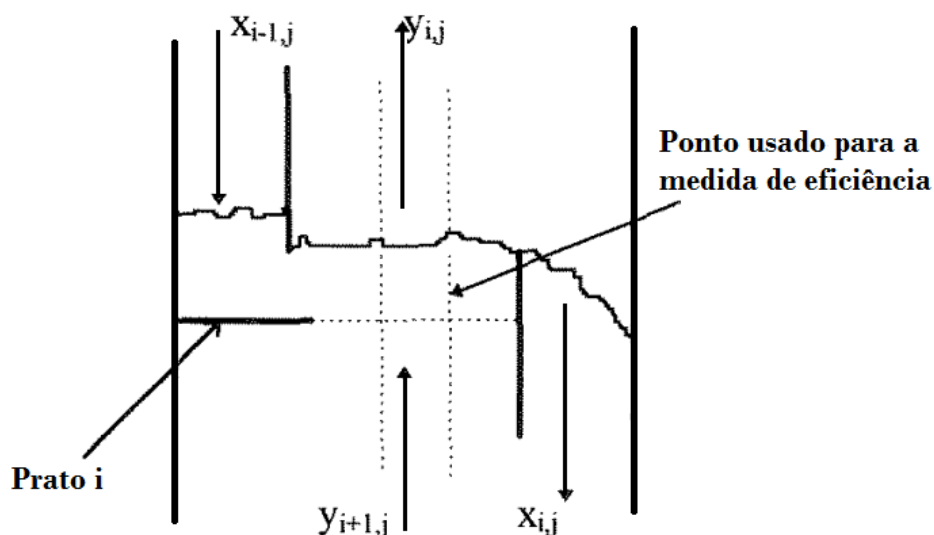
Com o modelo de estágios de equilíbrio não é possível prever com precisão a destilação extrativa, uma vez que devem ser considerados os mecanismos de transferência de calor e massa entre as fases no estágio, assim como parâmetros físicos. Para este fim, uma forma alternativa para corrigir esse desvio é a aplicação de correlações de eficiência.

Na sequência, serão apresentadas duas correlações que calculam a eficiência global da coluna de destilação, por meio do método iterativo. Primeiramente, os cálculos serão realizados para a correlação de O'Connell (1946) e, posteriormente, para a correlação de Barros e Wolf (1996).

#### ***2.3.1.3 Eficiência de ponto no prato***

Eficiências de ponto estão relacionadas com as eficiências de bandeja Murphree. A eficiência de ponto utiliza correlações que levem em conta os fenômenos de fluxo de fluido na bandeja (KLEMOLA e ILME, 1997).

A eficiência de prato de Murphree (MURPRHEE, 1925) no ponto ( $\eta_{OG, i}$ ), proposta por West et al. (1952), usa a concentração do componente na fase vapor em equilíbrio com o líquido no ponto considerado, conforme demonstrado na Figura 2.2.



**Figura 2.2** Representação de um prato para a medida de eficiência local (no ponto). Fonte: Barros (1997).

A correlação de eficiência de Murphee é definida por:

$$\eta_{OG,i} = \frac{y_{i,j} - y_{i+1,j}}{y_{i,j}^* - y_{i+1,j}} \quad (2.1)$$

Em que  $y_{i,j}^*$  é a composição do componente j na fase vapor em equilíbrio com o mesmo componente na fase líquida que deixa o ponto no prato i.

Segundo Barros (1997) esta é a relação mais básica e de maior fidelidade no estudo da previsão e correlação da eficiência de equilíbrio.

#### **2.3.1.4 Eficiência de vaporização**

A eficiência de vaporização reflete o desvio de um prato real de uma coluna de destilação a partir de um prato perfeito, enquanto o coeficiente de atividade reflete o desvio de uma solução real de uma solução ideal. Esta comparação sugere o fato de que, para cada modelo de mistura proposta para o comportamento de um prato de uma coluna de destilação, existe uma expressão correspondente para a eficiência de vaporização (GRAHAM et al., 1973).

A eficiência de vaporização é dada por:

$$\eta_{i,j} = \frac{y_{i,j}}{k_{i,j}x_{i,j}} \quad (2.2)$$

Onde  $k_{i,j}$  é a constante de equilíbrio.

Diferentemente de outras correlações de eficiência de prato, que se enquadram na classe da correlação de “Murphree”, a eficiência de vaporização definida por Holland e McMahon (1970) não é dada por uma relação entre diferenças. Eles relatam que a eficiência de vaporização e a constante de equilíbrio apresentam valores diferentes de zero, finitos e sempre positivos.

#### ***2.3.1.5 Relação entre as eficiências de Murphree e a de vaporização***

Medina, Ashton e McDermott (1978) fizeram um estudo comparativo entre as eficiências de vaporização e a de Murphree baseado nos dados sobre a destilação de misturas multicomponentes.

Medina, Ashton e McDermott (1978) consideraram falho o conceito da eficiência de vaporização na descrição do comportamento das fases num prato de destilação, devido às limitações matemáticas que este tipo de eficiência apresenta.

Medina, Ashton e McDermott (1978) sugeriram o modelo de Murphree como o mais adequado para a aplicação nos processos de separação. Para os autores, os valores da eficiência dos pratos de destilação são muito importantes devido à necessidade de determinação de número de pratos requeridos para a separação e os custos do equipamento envolvidos. Os autores concluíram que:

- a) O conceito da eficiência de vaporização não descreve o comportamento das fases nos pratos de destilação devido às limitações matemáticas do modelo. As eficiências de vaporização são normalmente menores do que uma unidade para o componente mais volátil, em contrapartida, essas eficiências são maiores que uma unidade para componentes com baixa volatilidade e a do componente intermediário têm valores próximos da unidade.

- b) Uma larga variação da eficiência de vaporização com a composição de alimentação pode existir para todos os componentes mais voláteis constituintes do sistema.
- c) A extensão dos valores possíveis da eficiência de vaporização com a composição dos componentes é limitada e depende da fração molar dos componentes.
- d) A eficiência de vaporização difere de zero em situações nas quais não ocorre a separação.
- e) As eficiências do tipo "Murphree" estão de acordo com a realidade física, com valores pertencentes ao intervalo (0, 1).

#### **2.3.1.6 Correlação de O'Connell**

A correlação de O'Connell foi tomada por base em testes de 31 colunas de destilação, incluindo colunas de separação de alcoóis (KISTER, 1992).

A correlação de O'Connell (1946) é uma extensão da correlação de Drickamer e Bradford (1943), em que usa o produto da viscosidade pela volatilidade relativa nos cálculos de eficiências de colunas fracionadoras. A correlação de O'Connell (1946) não considera os parâmetros de projeto de bandejas e, sim, as propriedades físicas do sistema, apresentando maior acurácia quando são utilizados hidrocarbonetos em seu sistema (BARROS, 1997).

A correlação de O'Connell é dada por:

$$E_{OC} = 0,492(\mu_L \alpha)^{-0,245} \quad (2.3)$$

Em que  $\mu_L$  representa a viscosidade da mistura no estado líquido, dada em centipoise (cP). O símbolo  $\alpha$ , da correlação de O'Connell, representa a volatilidade (pressão de vapor) relativa entre seus componentes.

A correlação de O'Connell teve por base o estudo de colunas de absorção e de destilação de bandejas. Essa correlação foi estabelecida para predizer 90% de dados de eficiência com erro de 10%.

### 2.3.1.7 Correlação de Barros e Wolf

Junqueira (2010) relatou que a correlação de Barros e Wolf (1996) apresenta resultados de eficiência de uma coluna de destilação extrativa mais realisticamente, pois considera a influência dos parâmetros de transferência simultânea de massa e calor envolvidos no processo. A correlação de Barros e Wolf foi obtida pelo ajuste de parâmetros de mistura que variam com a eficiência de prato (Barros, 1997).

A correlação de Barros e Wolf (1996) é dada por:

$$Eff(i) = 19,37272 \left[ \frac{k(i)\rho(i)D(i)MM(i)}{Cp(i)\mu^2(i)} \right]^{-0,109588} \quad (2.4)$$

Esta correlação gera como resultado a eficiência no prato ( $Eff$ ) por meio das propriedades de mistura do próprio prato ( $i$ ).

Nestas correlações são utilizadas as seguintes propriedades da mistura, na fase líquida: condutividade térmica ( $k$ ), massa específica ( $\rho$ ), difusividade ( $D$ ), massa molecular ( $MM$ ), capacidade calorífica ( $Cp$ ) e viscosidade ( $\mu$ ).

Nesta tese foram usados dados experimentais para convalidar a correlação desenvolvida para a destilação extrativa Barros e Wolf (1996), a qual se mostrou bastante precisa.

### 2.3.2 Modelo de não equilíbrio

As eficiências em estágios de equilíbrio são uma função das condições da coluna (fluxo, temperatura, pressão). Isso significa que essas eficiências não são bem representadas quando trabalhadas em diferentes condições.

O modelo *rate-based* (modelo de estágios de não equilíbrio) é mais confiável e preciso do que o modelo de equilíbrio porque descreve a configuração da coluna real, podendo reduzir o risco de projetos inadequados ou operação fora das especificações. A atenção, no entanto, deve ser dada à escolha correta dos parâmetros de transferência de massa e calor (ASPEN, 2014).

O modelo de destilação *rate-based* (ou modelo de não-equilíbrio) apresenta maior proximidade à realidade ao usar correlações de transferência de calor e massa baseado nas propriedades de transferência e geometria do prato/empacotamento para prever o desempenho da coluna. No modelo *rate-based* não é necessário o uso de dados de eficiência (ASPEN, 2014).

Springer, Van der Molen, Krishna (2002) realizaram a simulação da destilação azeotrópica ternária e compararam os resultados da simulação com os dados experimentais de uma coluna de destilação *bubble cap* para o sistema de água-etanol-metilacetato. Eles constataram que o modelo *rate-based* está em conformidade com uma série de experimentos realizados em diferentes regiões de composição. Em contraste, um modelo de estágios de equilíbrio (EQ) falha no mesmo nível qualitativo ao modelar os experimentos.

Springer, Van der Molen, Krishna (2002) concluíram que a simulação de destilação de sistemas azeotrópicos apresentou dados confiáveis, em relação aos testes experimentais, ao adotar um modelo mais rigoroso de estágios.

Para os modelos de não equilíbrio considera-se a hipótese de não haver equilíbrio termodinâmico entre a fase líquida e a vapor, gerando um sistema mais complexo, que é modelado a partir das equações de Maxwell-Stefan (STAUDT, 2007).

As correlações para o cálculo de coeficiente de transferência de massa estão descritos na Tabela 2.3.



**Tabela 2.3** Correlações de coeficientes de transferência de massa para colunas de destilação com vários formatos de bandeja e leito empacotado, disponíveis no simulador Aspen Plus.

Bandeja calotada	Bandeja tipo peneira	Bandeja valvulada	Leito empacotado aleatório	Leito empacotado estruturado
AIChE (1958)	AIChE (1958)	AIChE (1958)	Onda (1968)	Bravo et al. (1985)
Gerster et al. (1958)	Gerster et al. (1958)	Gerster et al. (1958)	Bravo e Fair (1982)	Bravo et al. (1992)
Hughmark (1971)	Chan and Fair (1984) Chen and Chuang (1993)	Scheffe and Weiland (1987)	Billet and Schultes (1993)	Billet and Schultes (1993)

Fonte: Aspen Plus (2014).

O *Rated-Based* é um módulo do Aspen Plus em que usa a teoria de transferência massa multicomponente (KRISHNA AND STANDART, 1976) com coeficientes binários de transferência de massa. O *Rate-Based* tem como objetivo avaliar os coeficientes de transferência de massa e as taxas de transferência de massa de componente entre as fases líquida e vapor.

O Aspen Destilação *rate-based* resolve mais equações para um determinado modelo do que no modo de equilíbrio. Tempos de computação para o modo *rate-based* são maiores do que para o modo de equilíbrio, especialmente para os problemas que envolvem muitos componentes. Aspen Destilação *rate-based* usa uma abordagem de Newton baseada em correção simultânea.

O conceito *Rate- Based*, por meio do modo de RadFrac baseado em taxa, também realiza cálculos de interações multicomponentes entre difusão simultânea das espécies.

Para sistemas sem reação química os cálculos baseados em taxas incluem:

- Balanços de calor e massa em torno das fases vapor e líquido.
- Modelos de taxa de transferência de massa e calor para determinar as taxas de transferência interfases.
- Relações de equilíbrio vapor-líquido aplicados na interface.

- Correlações que estimam o coeficiente de transferência de massa e calor e área interfacial.

Aspen *Rate-Based Distillation* utiliza correlações bem conhecidas para calcular os coeficientes de transferência de massa convectivos, áreas interfaciais e os coeficientes de transferência de calor (ASPEN, 2014).

A correlação de Scheffe e Weiland (1987) prevê coeficientes de transferência de massa convectivos e área interfacial para as bandejas do tipo valvuladas; essa correlação é dada pelas equações descritas a seguir:

A área interfacial é calculada por meio da equação (2.1):

$$a^I = 0,27 A_b \text{Re}_V^{0,375} \text{Re}_L^{0,247} h_w'^{0,515} \quad (2.5)$$

Onde:

$$\text{Re}_L = \frac{\rho^L u^L d}{\mu^L N_p}; \quad \text{Re}_V = \frac{\rho^V u^V d}{\mu^V} \quad (2.6)$$

$$u_s^L = Q_L / A_b; \quad u_s^V = Q_V / A_b \quad (2.7)$$

$$Q_L = L / \bar{\rho}^L; \quad Q_V = V / \bar{\rho}^V \quad (2.8)$$

$$h_w' = h_w / d \quad (2.9)$$

Os coeficientes de transferência de massa convectivos para a fase líquida e para a fase vapor são calculados por meio das seguintes expressões:

$$k_{i,k}^L = 125 \text{Re}_V^{0,684} \text{Re}_L^{0,087} h_w'^{0,051} \text{Sc}_{L,i,k}^{0,5} D_{i,k}^L A_b / a^I \quad (2.10)$$

$$k_{i,k}^V = 9,93 \text{Re}_V^{0,865} \text{Re}_L^{0,130} h_w'^{0,389} \text{Sc}_{L,i,k}^{0,5} D_{i,k}^V A_b / a^I \quad (2.11)$$

Onde o número de Schmidt para a fase líquida e a fase vapor é dado por:

$$Sc_{L,i,k} = \mu^L / \rho_t^L D_{i,k}^L \quad (2.12)$$

$$Sc_{V,i,k} = \mu^V / \rho_t^V D_{i,k}^V \quad (2.13)$$

Para o cálculo da transferência de calor, ou coeficiente de filme, o simulador Aspen Plus utiliza o método de Chilton e Colburn descrito por Taylor e Krishna (1993).

O método de Chilton e Colburn baseia-se nas relações descritas abaixo, chamado de analogia Chilton-Colburn:

$$St_H \cdot Pr^{2/3} = St \cdot Sc^{2/3} \quad (2.14)$$

Em que os números de Prandtl ( $Pr$ ), Schmidt ( $Sc$ ) e Stanton ( $St$ ) e Stanton ( $St_H$ ) para a transferência de calor são dados por, respectivamente:

$$Pr = \frac{C_p \mu}{M \lambda} \quad (2.15)$$

$$Sc = \frac{\mu}{M \bar{\rho} D} \quad (2.16)$$

$$St = \frac{\bar{k}}{\bar{u}} \quad (2.17)$$

$$St_H = \frac{h}{\bar{\rho} C_p \bar{u}} \quad (2.18)$$

Substituindo as equações (2.11) a (2.14) na equação (2.10), temos a simplificação destas equações dada pela equação (2.15):

$$h = \bar{k} \bar{\rho} C_p \left( \frac{\lambda}{\bar{\rho} C_p D} \right)^{2/3} \quad (2.19)$$

A equação (2.15) é aplicada para cada fase, em que os parâmetros desta equação são dados por:

$h$  : Coeficiente de transferência de calor ( $\text{J}/(\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{s})$ )

$\bar{k}$  : Coeficiente de transferência de massa médio ( $\text{m/s}$ )

$\bar{\rho}$  : Densidade molar ( $\text{kmol}/\text{m}^3$ )

$\lambda$  : Condutividade térmica ( $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ )

$C_p$  : Capacidade calorífica molar ( $\text{J}/\text{kmol} \cdot \text{K}$ )

$\bar{D}$  : Difusividade média ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

$\bar{k}$  : Coeficiente de transferência de massa médio ( $\text{m/s}$ )

Em que a difusividade média e o coeficiente de transferência de massa médio são dados pelas equações (2.20) e (2.21), respectivamente:

$$\bar{D}_j = \frac{\sum_{i=1}^{nc-1} \sum_{k=i+1}^{nc} (x_{ij} + \delta)(x_{kj} + \delta) D_{ikj}}{\sum_{i=1}^{nc-1} \sum_{k=i+1}^{nc} (x_{ij} + \delta)(x_{kj} + \delta)} \quad (2.20)$$

$$\bar{k}_j = \frac{\sum_{i=1}^{nc-1} \sum_{k=i+1}^{nc} (x_{ij} + \delta)(x_{kj} + \delta) k_{ikj}}{\sum_{i=1}^{nc-1} \sum_{k=i+1}^{nc} (x_{ij} + \delta)(x_{kj} + \delta)} \quad (2.21)$$

Onde  $nc$  é o número de componentes e  $\delta$  é o parâmetro médio de Chilton-Colburn.

O *Aspen Rate-Based Distillation* permite especificar um dos quatro modelos de fluxo diferentes de líquido e vapor (misto, contracorrente e dois tipos de modelos empistonados) determinando as propriedades usadas para avaliar os fluxos de massa e energia, somadas às taxas de reação (ASPEN, 2014).

### **2.3.2.1 Resistência do Filme**

O Aspen Plus especifica, em seu cálculo, a existência ou não da resistência do filme, assim como o tipo de resistência de filme para cada fase (ASPEN, 2014).

Existem quatro opções de resistência de filme para cada fase, entre elas:

*No film* – A escolha deste item faz com que o simulador não reconheça a resistência da película.

*Film* – Neste item o simulador ignora reações no filme, mas permite a resistência filme nesta fase.

*Filmrxn* – A escolha deste item faz o simulador considerar a resistência à difusão e as reações no filme nesta fase.

*Discrxn* - Neste item o simulador fragmenta o filme e calcula as taxas de reação separadamente em cada região filme. Isto é recomendado quando há reações rápidas.

### **2.3.2.2 Fluxo do modelo**

O fluxo do modelo determina como as propriedades de volume são calculadas, em relação às propriedades de entrada e de saída para cada fase, em cada estágio.

O simulador Aspen Plus permite que seja especificado um dos quatro modelos de fluxo diferentes para determinar as propriedades em massa (*bulk*) utilizada para avaliar os fluxos de massa, energia e taxas de reação.

- Fluxo misto: Neste modelo, como é o caso de fases de equilíbrio, as propriedades de volume para cada fase, são assumidas como sendo a mesma que as condições de saída para a fase que deixa essa bandeja. Este é o modelo de fluxo padrão sendo recomendado para as bandejas.

- Fluxo contracorrente: Neste modelo de fluxo as propriedades de volume para cada fase são uma média das propriedades de entrada e de saída. Este método dá resultados mais precisos para as colunas de recheio.

- Fluxo VPlug: Neste modelo de fluxo as condições de saída são utilizadas para as condições de líquido e as condições (propriedades) médias de entrada e saída são utilizadas para a fase vapor. Este modelo é recomendado para ambas as colunas de prato e de recheio.

### **2.3.2.3 Correção de Não idealidade do filme**

Se houver forte não-idealidade nas fases líquida ou vapor, pode ser útil selecionar essa opção para a correção de não-idealidade do filme para essa fase.

Quando é aplicada esta correção, a matriz de fatores termodinâmicos, com elementos definidos em Taylor e Krishna (1993), é avaliada e utilizada nas equações de transferência de massa. Isso produz resultados mais precisos.

Quando a correção não é aplicada, a matriz identidade é utilizada em lugar da matriz de fatores termodinâmicos e não há nenhuma correção para equações de fluxo de massa em sistemas não ideais.

O método de Chilton e Colburn (TAYLOR e KRISHNA, 1993) calcula os coeficientes de transferência de calor por meio dos coeficientes de transferência de massa binários.

## **2.4 Tipos de bandejas e seus parâmetros operacionais**

Um número de projetos especiais de bandejas tem sido desenvolvido, como, por exemplo: válvula, grade e defletor. Esses tipos de bandejas têm a finalidade de superar algumas das limitações de bandejas simples, como as bandejas perfuradas e *bubble-cap* (KOHL e NIELSEN 1997).

Bandejas de válvulas, ou bandejas valvuladas, têm sido mais populares porque permitem uma operação sobre uma gama maior de taxas de fluxo do que simples bandejas perfuradas, sem o obstáculo líquido de bandejas do tipo calotada (KOHL e NIELSEN, 1997).

Kohl e Nielsen (1997) compararam o custo relativo de colunas de bandejas. Eles concluíram que para o mesmo diâmetro e altura da coluna, a coluna valvulada apresentou um

custo 8,9% menor em relação à coluna com pratos do tipo calotada, e 4,2% maior em relação à coluna com pratos do tipo peneira.

As Tabelas 2.4 e 2.5 descrevem os principais tipos de bandejas utilizados na indústria, assim como os parâmetros peculiares das bandejas e os principais fabricantes.

**Tabela 2.4** Comparação dos principais parâmetros de operação para diferentes tipos de bandejas.

<b>Tipo</b>	<b>Bandeja peneira</b>	<b>Bandeja valvulada</b>	<b>Bandeja calotada</b>
Capacidade	Alta	Muito alta	Moderadamente alta
Eficiência	Alta	Alta	Moderadamente alta
<i>Turndown</i>	Não adequadas para operações em variáveis cargas. 2:1	Próximo de 5:1. Em alguns projetos especiais pode alcançar 10:1	Excelente (20:1), devido ao fluxo líquido ser extremamente baixo
Arraste	Moderado	Moderado	Alto, mais de três vezes maiores que a bandeja tipo peneira
Queda de pressão	Moderada	Moderada	Alta
Custo	Baixo	Acima 20% acima que bandeja tipo peneira	Alto, de duas a três vezes o custo de bandeja tipo peneira
Manutenção	Baixo	Baixo a moderado	Relativamente alto
Tendência à incrustação	Baixo	Baixo a moderado	Relativamente alto
Efeitos de corrosão	Baixo	Baixo a moderado	Alto

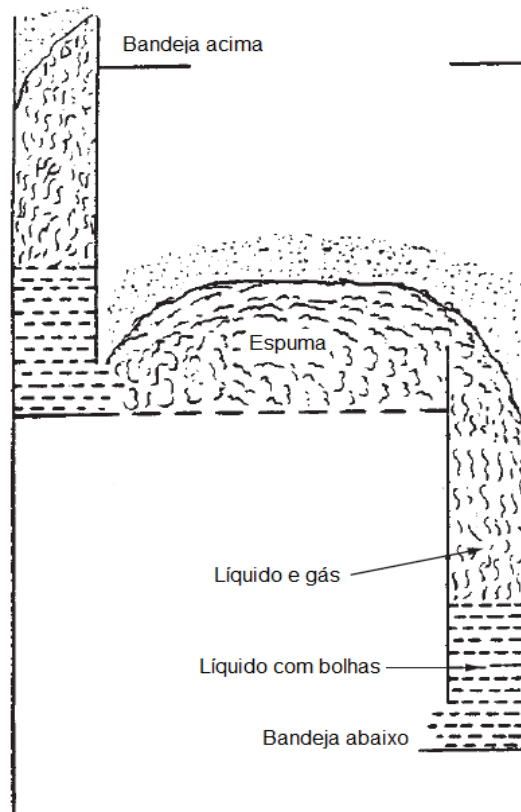
Fonte: Kister (1992).

**Tabela 2.5** Comparação geral dos principais fabricantes de bandejas.

Tipo de bandeja	Fabricante	Eficiência Capacidade	Turn-down	Queda de pressão	Flexibilidade de operação
Calotada	Norton	Boa	Alta	Média	Bom
Peneira	Linde	Alta	Alta/média	Baixa	Bom/médio
Float Valve	Nutter	Alta	Alta	Média	Bom
Flexitray válvula	Koch	Maior que peneira/ menor arraste que peneira	Ampla variedade	Baixa	Bom
Ballast válvula	Glitsch	Maior que calotado e peneira	Alto	Médio para baixo	Bom

Fonte: Ludwig (1995).

A Figura 2.3 descreve o fluxo de líquido, vapor, além de espuma e bolhas entre as bandejas de uma coluna de destilação.



**Figura 2.3** Representação do modelo clássico de bandeja. Fonte: Kister (1992).



### 2.4.1 Eficiência

*Turndown*: relação entre a produção de vapor normal de operação, ou de projeto, pela mínima produção admitida de vapor na qual a eficiência é satisfatória. Os pratos valvulados possuem o melhor *turndown* em relação aos pratos perfurados, permitindo maior flexibilidade na operação da coluna de destilação dotada de pratos valvulados.

Da mesma forma a eficiência dos pratos valvulados é, em geral, maior quando comparada à eficiência dos pratos perfurados.

### 2.4.2 Arraste (*entrainment*)

É definido quando o líquido é carregado com o vapor de uma bandeja para a bandeja de cima (SMITH, 1963). O arraste acaba sendo prejudicial por dois motivos, sendo eles:

- Diminui a eficiência da bandeja porque carrega líquido de uma bandeja de menor volatilidade para uma bandeja que contém líquido de alta volatilidade, assim dilui o efeito do fracionamento.
- Pode carregar constituintes não voláteis para cima e, como resultado, essas impurezas não voláteis podem contaminar o destilado.

O arraste ocorre geralmente em regime *spray*, em que a velocidade de vapor é alta e a velocidade de líquido é baixa. O uso de alto espaçamento entre as bandejas é usado em torres de baixa pressão, que operam em regime *spray* (SMITH, 1963).

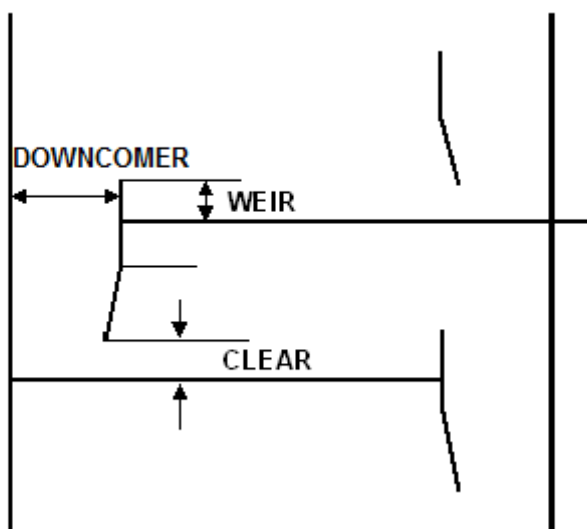
### 2.4.3 Número de passes

O número de passes também influencia na eficiência do prato (KLEMOLA e ILME, 1997). Kister (1992) relatou que projetos de coluna de destilação devem ser realizados para um passe na seção de topo e para dois passes na seção de fundo da coluna.

Na sequência, serão vistas algumas particularidades de bandejas de um e dois passes.

#### 2.4.3.1 Bandeja de uma passagem

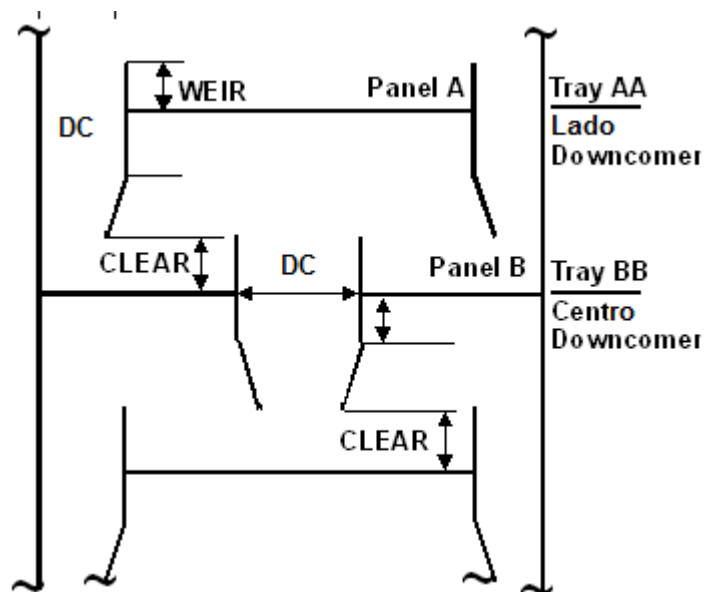
Esse é o tipo de prato mais simples utilizado na indústria. Esta configuração de prato é formada por uma grande bandeja que preenche quase que a totalidade da área transversal da coluna, restando apenas uma pequena área destinada ao escoamento do líquido por meio do *downcomer*, conforme está ilustrado na Figura 2.4:



**Figura 2.4** Representação do modelo de bandeja de um passe. Fonte: Aspen (2011).

#### 2.4.3.2 Bandeja dois passes

No prato de dois passes, diferentemente do de um passe, o líquido esco do prato A (Tray AA) para o prato abaixo (Tray BB) por meio de *downcomers* laterais. O prato abaixo (Tray BB) é formado por dois painéis em que ocorre o contato líquido-vapor, onde o líquido esco pelo *downcomer* central, e assim sucessivamente, conforme a Figura 2.5.



**Figura 2.5** Representação do modelo de bandeja de dois passes. Fonte: Aspen (2011).

A relação entre a área do *downcomer* e a área da secção transversal considerada pelo simulador Aspen Plus (2011) é de 10% para bandejas de um passe e 12% para bandejas de dois passes.

#### 2.4.4 Espaço entre as bandejas (*Tray Spacing*)

É a distância vertical entre pavimentos de bandejas adjacentes. Pequenos valores de *tray spacing* podem causar o *entrainment* e/ou regime de emulsão com inundação da bandeja. Para altos valores o *tray spacing* causa o regime de *spray* (KISTER, 1992).

Segundo Kister (1992) os valores ideais de *tray spacing* para que a coluna opere normalmente varia de 14 a 36 in. Kister (1992) também recomendou que o *tray spacing* da seção inferior da coluna seja de 24 in, enquanto que a superior seja de 18 in.

Van Winkle (1967) relatou que o espaçamento entre os estágios utilizado pelas colunas de destilação industriais é de 24 polegadas. Ludwig (1995) considera que o espaço entre as bandejas deve ser igual a duas vezes a altura do líquido no *downcomer*.

#### **2.4.5 Flooding ou Inundação**

É recomendado projetar a coluna com 80 a 85% de inundação. Esta margem de segurança considera as imprecisões nos dados e correlações. A queda de eficiência ocorre antes do ponto de inundação (KISTER, 1992; VAN WIKLE, 1967).

#### **2.4.6 Weir**

O *weir* determina o nível da altura do líquido, ou altura do líquido clarificado, na bandeja.

Kister (1992) relatou que a bandeja possui a tendência de operar no regime de espuma com o pequeno aumento da altura do *weir*. Kister (1992) e Van Winkle (1967) também recomendam que a altura do *weir* possa variar de 0,5 a 3 polegadas.

O tamanho do *weir* influencia diretamente na eficiência do prato. A pequena altura do *weir* pode causar maior arraste (*entrainment*) do tipo *spray*, enquanto a maior altura do *weir* causa o acúmulo de espuma na bandeja.

#### **2.4.7 Clearance**

É a distância entre a borda de fundo do *downcomer* e a bandeja abaixo. Se o *clearance* for muito alto, o *downcomer* não estará selado. O vapor subirá pelo *downcomer* e as bandejas acima estarão em estado de inundação. Se, de outro modo, o *clearance* é muito pequeno, então o líquido volta para o *downcomer* e as bandejas acima estarão em estado de inundação (VAN WINKLE, 1967).

Segundo Van Winkle (1967) para que não ocorra os eventos citados acima, a borda de fundo do *downcomer* deve ser de aproximadamente ½ polegada abaixo do topo da borda da saída do *weir*.

#### **2.4.8 Fator de projeto (*over-design factor*)**

O *over-design factor* é aplicado para o projeto de colunas de destilação para contabilizar a incerteza na eficiência do estágio e parâmetros de projeto (LASHMET e SZCZEPANSKI, 1974).

#### 2.4.9 Fator multiplicador de aeração (*aeration factor multiplier*)

O fator multiplicador de aeração é descrito como a média relativa da densidade da espuma (razão de densidade da espuma para a densidade do líquido) no *downcomer*, representado por  $\Phi_{dc}$ .

O valor de  $\Phi_{dc}$  depende da tendência para o gás e líquido para desacoplar (espuma a colapsar) no tubo de descida. Para os casos que favorecem rápida ascensão bolha (baixa densidade do gás, líquido de baixa viscosidade, baixa capacidade de espuma sistema), o colapso é rápido e bastante líquido claro enche o fundo do tubo de descida. Para tais casos, é uma prática usual empregar um valor mais elevado de  $\Phi_{dc}$ . Para os casos que favorecem lenta ascensão da bolha (alta densidade de gás, alta viscosidade do líquido, alta capacidade de espuma do sistema) devem ser utilizados os valores mais baixos de  $\Phi_{dc}$  (KISTER et al., 2008). A Tabela 2.6 lista os valores de  $\Phi_{dc}$  geralmente utilizados pela indústria.

**Tabela 2.6** Classificação do fator de aeração para diferentes componentes e correlações.

Tendência de formação de espuma	Critério de Bolles		Critério de Glitsch		Critério de Fair	
	Exemplos	$\Phi_{dc}$	Exemplos	$\Phi_{dc}$	Exemplos	$\Phi_{dc}$
Baixa	Hidrocarbonetos de baixo peso molecular e alcoóis	0,6	$\rho_G < 16 \text{ kg/m}^3$	0,6	Sistemas com rápida ascensão de bolhas, com baixas densidade do gás e viscosidade do líquido	0,5
Moderada	Destilação de hidrocarbonetos de médio peso molecular	0,5	$16 \text{ kg/m}^3 < \rho_G < 48 \text{ kg/m}^3$	0,5		
Alta	Absorvedores de óleo mineral	0,4	$\rho_G > 48 \text{ kg/m}^3$	0,4	Sistemas com lenta ascensão de bolhas, como alta densidade de gás, de alta viscosidade do líquido, sistemas de espuma	0,2 - 0,3
Muito alta	Aminas e glicóis	0,3				

Fonte: Kister et al. (2008).

#### 2.4.10 Fator de espuma (*derating*) ou *system foaming factor* (SF- *system factor*)

O *system foaming factor* é também chamado de fator de espuma porque há uma relação entre os valores do fator de sistema utilizado na prática e uma tendência para os sistemas de espuma.

A Tabela 2.7 descreve os valores dos fatores de espuma para diferentes sistemas.

**Tabela 2.7** Valores do fator de espuma para diferentes sistemas.

Sistema	Fator de espuma
<b>Sistemas não espumante</b>	1,00
Alta pressão ( $\rho_G > 1,8 \text{ lb/ft}^3$ )	$1,21/\rho_G^{0,32}$
<b>Sistemas de espuma leve</b>	
Strippers de $\text{H}_2\text{S}$	0,85-0,90
Sistema de flúor	0,90
Regeneradores de carbonato	0,90
<b>Sistemas de Espuma moderada</b>	
Absorvedores de óleo	0,85
Regeneradores de amina	0,85
Regeneradores de glicol	0,65-0,85
<b>Sistemas de espuma pesada</b>	
Absorvedora de amina	0,73-0,80
Desidratadores de glicol	0,50-0,73
Recuperadora de óleo	0,70
<b>Sistemas de espuma estável</b>	
Regeneradores de soda cáustica	0,30-0,60
Absorvedores de síntese de álcool	0,35

Fonte: Kister (1992).

## **2.5 Conclusão**

Pela revisão bibliográfica apresentada acima, é possível notar os vários aspectos abordados em um estudo de colunas de destilação extrativa. Sendo assim, notou-se que contribuições desta tese será o estudo da substituição do solvente monoetilenoglicol pelo solvente cloreto de 1-metilimidazólio (líquido iônico) neste mesmo processo, assim como as vantagens e desvantagens, por meio do consumo de vapor, deste solvente no processo de destilação extrativa.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AICHE - AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS. **Bubble tray design manual: prediction of fractionation efficiency**, New York: AIChE, 1958.

ALVAREZ, M. E. T. **Modelagem e simulação do processo de pervaporação na separação de misturas azeotrópicas**. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2005.

ALVAREZ, V. H. A. **Termodinâmica e aplicações de líquidos iônicos**. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2010.

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP Nº 7, de 09/02/2011 - Publicada no Diário Oficial da União em 10/02/2011 – Retificada no Diário Oficial da União 14/04/2011.

ASPEN TECHNOLOGY, Inc. **Aspen Plus User Guide: Rate-Based Distillation**. Acesso em: fevereiro de 2014.

ASPEN TECHNOLOGY, Inc. Aspen Plus V7.3. **Aspen Plus User Guide**. Cambridge, MA, 2011.

BARRETO, T. V. Comunicação pessoal, Velho Barreto Consultoria de Projetos. Junho de 2013.

BARROS, A. A. C. **Desenvolvimento de modelo de estágios de não equilíbrio e proposição de correlações de eficiência para os processos de destilação convencional e extrativa**. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1997.

BARROS, A. A. C., WOLF MACIEL, M. R. Desenvolvimento de uma correlação para o estudo da eficiência das colunas de destilação. In: 11.º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Rio de Janeiro, 271-276, 1996.



BERTHELIN, J.; HUANG, P. M.; BOLLAG, J. M.; ANDREUX, F. **Effect of mineral-organic-microorganism interactions on soil and freshwater environments**. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999.

BIEGLER, L. T.; GROSSMANN, I. E.; WESTERBERG, A. W. **Systematic methods of chemical process design**. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall PTR, 1997. 796 p.

BILLET, R. e SCHULTES, M. Predicting Mass Transfer in Packed Columns. **Chemical Engineering & Technology**, v. 16, n. 01, 1-9, 1993.

BOLTO, B.; HOANG, M.; XIE, Z. A review of membrane selection for the dehydration of aqueous ethanol by pervaporation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 50, p. 227–235, 2011.

BRAVO, J. L. e FAIR, J. R. Generalized correlation for mass transfer in packed distillation columns. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, n. 21, 162-170, 1982.

BRAVO, J. L., ROCHA, J. A. and FAIR, J. R. A comprehensive model for the performance of columns containing structured packings, I. ChemE. Symp. Series, 128, A439, 1992.

BRAVO, J. L.; ROCHA, J. A.; FAIR, J. R. Mass transfer in gauze packings. **Hydrocarbon Processing**, v. 64, n. 01, 1985.

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

CGEE – CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Bioetanol combustível: uma oportunidade para o Brasil**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2009. 536 p.

CHAN, H. e FAIR, J. R. Prediction of point efficiencies on sieve trays. 1. Binary systems, **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 04, n. 23, 814-819, 1984.

CHAPEAUX, A.; SIMONI, L. D.; RONAN, T. S.; STADTHERR, M. A.; BRENNECKE, J. F. Extraction of alcohols from water with 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. **Green Chemistry**, 10, 1301-1306, 2008.

CHEN, G. X. e CHUANG, K. T. Prediction of efficiencies for sieve trays in distillation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, n. 04, 701-708, 1993.

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

DRICKAMER, H. G. e BRADFORD, J. R. Overall plate efficiency of commercial hydrocarbon fractionation columns as a function of viscosity. **Trans. AIChE**, 39, 19-60, 1943.

FERNANDES, M. T. C. A. **Membranas isotrópicas e anisotrópicas densas baseadas em polímeros naturais para desidratação de etanol por pervaporação**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2010.

FIGUEROA, J. E. J **Análise e otimização do processo de obtenção do etanol anidro, empregando líquidos iônicos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2011.

FIGUEROA, J. E. J.; LUNELLI, B. H.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M. R. Improvements on anhydrous ethanol production by extractive distillation using ionic liquid as solvent. **Procedia Engineering**, 42, 1016-1026, 2012.

FONSECA, N. A. A. **Simulação do processo de adsorção PSA para separação da mistura etanol-água**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2011.

GATHERGOOD, N.; SCAMMELLS, P. Design and preparation of room temperature ionic liquids containing biodegradable side-chains. **Australian Journal of Chemistry**, 55, 557-560, 2002.

GERSTER, J.A.; HILL, A. B.; HOCHGRAF, N. N.; ROBINSON, D. G. **Tray Efficiencies in Distillation Columns: final report from the University of Delaware**, , New York: AIChE, 1958. 118p.

GMEHLING, J.; ONKEN, U.; ARLT, W. **Vapor-liquid equilibrium data collection - organic hydroxy compounds: alcohols**. Frankfurt: DECHEMA, 1982.

GRAHAM, J. P.; FULTON, J. W.; KUK, M. S.; HOLLAND, C. D. Predictive methods for the determination of vaporization efficiencies. **Chemical Engineering Science**, v. 28, pp. 473-488, 1973.

GUTIÉRREZ HERNÁNDEZ, J. P. **Extractive distillation with ionic liquids as solvents: selection and conceptual process design**. Dissertação (Doutorado) – Eindhoven University of Technology. Enschede, 2013.

HAAN, A. B.; MEINDERSMA, G. W.; QUIJADA-MALDONADO, E.; JONGMANS, M. T. G.; GUTIÉRREZ HERNANDEZ, J. P.; SCHUUR, B. Ionic Liquids in Extractive Distillation Solvent Selection, Conceptual Process Design, and Pilot Plant Validation. **Chemie Ingenieur Technik**, 85, 1358. 2013.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação com membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006. 180 p.

HOLLAND, C. D. e McMAHON, K. S. Comparison of vaporization efficiencies with Murphree-type efficiencies in distillation - I. **Chemical Engineering Science**, v. 25. pp. 431-436, 1970.

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

HUGHMARK, G. A. Models for vapor phase and liquid phase mass transfer on distillation trays. **AIChE Journal**, v. 17, n. 6, 1295-1299, 1971.

HUGOT, E. **Handbook of cane sugar engineering**, 3° ed. New York: Elsevier Science Publishing Company, 1986.

INVERNICI, P. L. **Avaliação da eficiência de pratos valvulados de dois passes com dowcomer de uma coluna de destilação industrial.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

ITO, V. M. **Otimização de colunas de destilação complexas.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2002.

JACQUES, K. A.; LIONS, T. P.; KELSALL, D. R. **The Alcohol Textbook.** 4 ed. Nottingham, United Kingdom: Nottingham University Press, 2003, 446 p.

JUNQUEIRA, T. L. **Simulação de colunas de destilação convencional, extrativa e azeotrópica no processo de produção de bioetanol através da modelagem de não equilíbrio e da modelagem de estágios de equilíbrio com eficiência.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2010.

KISTER, H. Z. **Distillation design.** New York, NY: McGraw-Hill, 1992. 710 p.

KISTER, H. Z.; MATHIAS, P. M.; STEINMEYER, D.E.; PENNEY, W. R.; CROCKER, B.B.; FAIR, J.R. Section 14: Equipment for Distillation, Gas Absorption, Phase Dispersion, and Phase Separation. In: GREEN, D. W. e PERRY, R. H. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**, 8<sup>o</sup> edição, New York: McGraw-Hill, 2008.

KLEMOLA, K. T.; ILME, J. K. Effect of two-pass trays on distillation efficiencies. **Chemical Engineering & Technology**, n. 20, 478-484, 1997.

KOHL, A. L. e NIELSEN, R. B. **Gas purification.** 5<sup>a</sup> edição. Houston, Texas: Gulf Pub., 1997. 1395 p.

KRISHNA, R. e STANDART, G. L. A multicomponent film model incorporating an exact matrix method of solution to the maxwell-stefan equations," **AIChE Journal.**, 22, 383-389, 1976.

KUJAWSKI, W. Application of pervaporation and vapour permeation in environmental protection. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 9, p. 13–26, 2000.

LASHMET, P. K. and SZCZEPANSKI, S. Z. Efficiency uncertainty and distillation column overdesign factors. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 13, n. 2, 1974.

LOPES FILHO, D. F. Equilíbrio líquido-vapor: estado da arte. **Revista Brasileira de Engenharia Química**, v. 9, n. 3, 1986.

LUDWIG, E. E. **Applied process for design for chemical and petrochemical**. 3ª edição. v. 03. Houston: Gulf, 1995.

MEDINA, A.G.; ASHTON, N. e McDERMOTT, C. Murphree and vaporization efficiencies in multicomponent distillation. **Chemical Engineering Sciences**, v. 33, 331-339, 1978.

MEINDERSMA, G. W. **Extraction of aromatics from naphtha with ionic liquids**. Tese (Doutorado) - Universidade de Twente. Enschede, 2005.

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.

MURPHREE, E. V. Rectifying column calculations. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 17, n. 07, 747-750, 1925.

O'CONNELL, H. E. Plate efficiency of fractionating columns and absorbers. **Trans. AIChE**, 42, 741–755, 1946.

OCP - ORGANIC CHEMISTRY PORTAL. **Special topics: ionic liquids**. Disponível em: <<http://www.organic-chemistry.org/topics/ionic-liquids.shtm>>. Acesso em: março de 2012.

ONDA, K.; TAKEUCHI, H.; OKUMOTO, Y. Mass transfer coefficients between gas and liquid phased in packed columns. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 1, 56-62, 1968.

PACHECO-BASULTO, J. A.; HERNÁNDEZ-MCCONVILLE, D.; BARROSO-MUÑOZ, F. O.; HERNÁNDEZ, S.; SEGOVIA-HERNÁNDEZ, J. G.; CASTRO-MONTOYA, A. J.; BONILLA-PETRICIOLET, A. Purification of bioethanol using extractive batch distillation: Simulation and experimental studies. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 61, 30-35, 2012.

PEREIRO, A. B.; ARAÚJO, J. M. M.; ESPERANÇA, J. M. S. S.; MARRUCHO, I. M.; REBELO, L. P. N. Ionic liquids in separations of azeotropic systems – A review. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 46, 2-28, 2012.

PLECHKOVA, N. V. e SEDDON, K. R. **Ionic liquids uncoiled: critical expert overviews**. New Jersey: John Wiley & Sons. 2012. 438 p.

QUIJADA-MALDONADO, E.; AELMANS, T. A. M.; MEINDERSMA, G.W.; DE HAAN, A.B. Pilot plant validation of a rate-based extractive distillation model for water–ethanol separation with the ionic liquid [emim][DCA] as solvent. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, 287–297, 2013.

RENNER, R., Ionic liquids: an industrial cleanup solution. **Environmental Science & Technology**, v. 35, p. 410A-413A, 2001.

RENUKA DO BRASIL, Tecnologia – Peneira Molecular, Disponível em: <<http://www.renukadobrasil.com.br/br/produtos/etanol>>. Acesso em: janeiro de 2014.

ROGERS, R.; SEDDON, K. Ionic liquids – Solvents of the future? **Science**, v. 302, p. 792-793, 2003.

SCHEFFE, R.D. e WEILAND, R.H., Mass Transfer Characteristics of Valve Trays, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 26, pp. 228-236, 1987.

SEILER, M.; JORK, C.; KAVARNOW, A.; ARLT, W.; HIRSH, R. Separation of azeotropic mixtures using hyperbranched polymers or ionic liquids. **AIChE Journal**, v. 50, p. 2439-2454, 2004.

SMITH, Buford D. **Design of equilibrium stage process**. New York, NY: McGraw-Hill, c1963. 647 p.

SPRINGER, P.A.M.; VAN DER MOLEN, S.; KRISHNA, R. The need for using rigorous rate-based models for simulations of ternary azeotropic distillation. **Computers and Chemical Engineering**, v. 26, 1265–1279, 2002.

STAUDT, P. B. **Modelagem e simulação dinâmica de colunas de destilação**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2007.

TAYLOR R. e KRISHNA R. **Multicomponent mass transfer**. New York, NY: John Wiley, 1993. 616 p.

TSUYOMOTO, 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**, 133, 83–94, 1997.

ULLMANN, F.; ELVERS, B. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. 7 ed., v. 40, Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2011.

VAN WINKLE, Matthew. **Distillation**. New York, NY: McGraw-Hill, 1967. 684p.

VANE, L. M. Separation technologies for the recovery and dehydration of alcohols from fermentation broths. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v.2, p. 553–588, 2008.

WASSERSCHIED, W., P. e WELTON, T. **Ionic liquids in synthesis**. Second, completely revised and enlarged edition. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. 721 p.

WEST, F.B.; GILBERT, W. D.; SHIMIZU, T. Mechanism of mass transfer on bubble plates. **Engineering and Process Development**, v. 44, n. 10, pp. 2470 – 2478, 1952.

ZHAO, D., LIAO, Y. AND ZHANG, Z. Toxicity of ionic liquids. **Clean Soil Air Water**, 35, 42–48, 2007.





## ***CAPÍTULO 3***

### **SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA**

Neste capítulo será realizada a simulação do processo de destilação extrativa por meio do simulador Aspen Plus®, versão 7.3, com utilização do solvente monoetilenoglicol. Este capítulo teve como meta cumprir o objetivo 1 desta tese.

Os cálculos realizados para esta tese são representados pelo modelo termodinâmico NRTL (*Non-Random Two-Liquid*) – RK (*Redlich-Kwong*) entre as fases.

Foi realizada a otimização do processo de destilação extrativa, por meio do simulador Aspen Plus®, analisando o impacto operacional do número de estágios teóricos da coluna de destilação, da posição de alimentação na coluna de destilação, da razão solvente/alimentação (S/F) na alimentação da coluna de destilação, da variação de pressão na corrente de alimentação do solvente.

Foi realizado também o cálculo da eficiência por meio das correlações de O’Connell e de Barros e Wolf.

#### **3.1. Aspen Plus**

Aspen Plus é um sistema completo de modelagem de processos químicos, utilizados pelas principais indústrias químicas do mundo (ASPEN, 2014), sendo utilizado como um simulador comercial de processos.

Aspen Plus contém um dos principais conjuntos de produtos do mercado com foco em engenharia de processos e otimização (ASPEN, 2014).

Aspen Plus tem muitas funcionalidades avançadas, tais como *links* para uma variedade de softwares especializados, como o *design* detalhado de trocador de calor, simulação dinâmica, modelagem de processos em batelada e muitas funções adicionais. Ele também tem uma facilidade para a utilização de uma abordagem baseada em equação em alguns de seus modelos, o que permite o uso conveniente de especificações de projeto em modelagem de processos (SCHEFFLAN, 2011).

O simulador Aspen Plus® apresenta outras características, como:

- Resolução de fluxogramas (blocos) de processos industriais;
- Permite integração com outras ferramentas do pacote AspenTech, Inc;
- Possibilita que o usuário insira sub-rotinas de Fortran para cálculos de modelos, de propriedades e de operações unitárias.

### **3.2. Processo de destilação extrativa**

Os dados deste trabalho foram baseados em uma usina sucroalcooleira, como verificado no Anuário da Cana (2012) que tem capacidade de moagem de 15000 toneladas de cana por dia, resultando em 625 toneladas de cana por hora. CGEE (2009) relatou que o fator de conversão é de 85 litros de etanol por tonelada de cana. Neste caso, para a moagem de cana, o fator de conversão assumido por CGEE (2009) e densidade de 0,8 g/ml (SINDPETROLEO, 2014), tem-se que a produção é igual a 42500 kg de etanol hidratado por hora, sendo utilizado para alimentação da coluna de destilação extrativa desta tese.

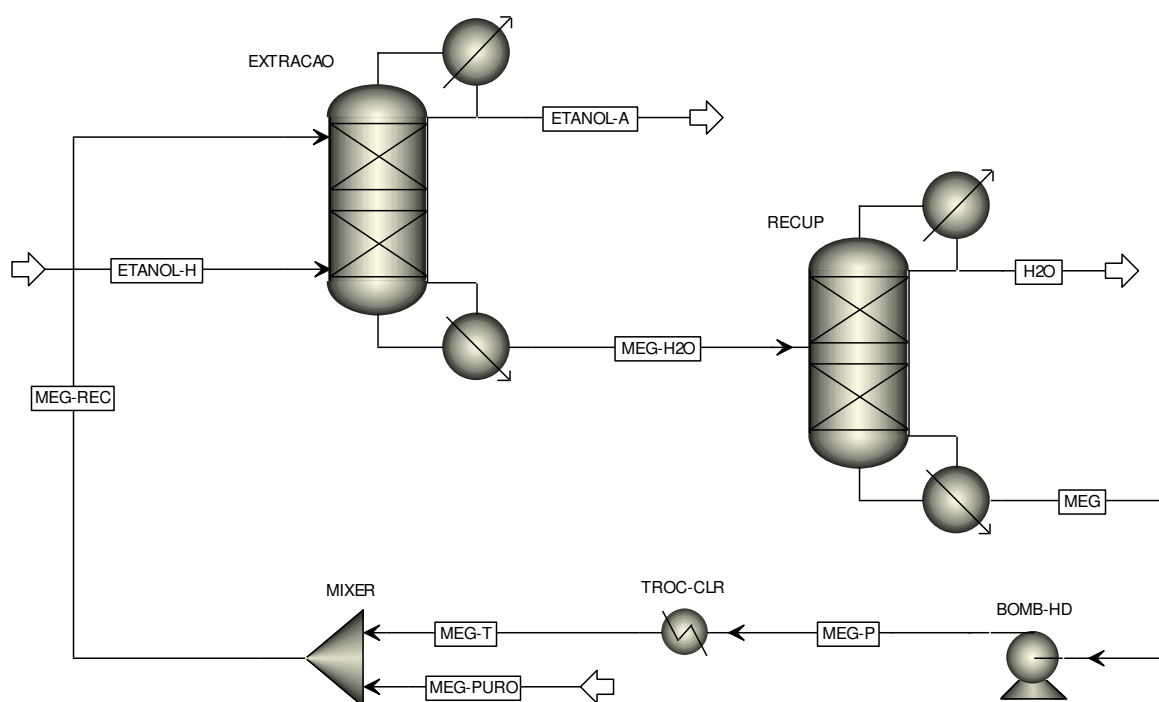
Foi utilizada, nas simulações, concentração de 93,0%, em massa, de etanol hidratado na alimentação da coluna de desidratação e concentração de 99,7%, em massa, de etanol anidro produzido no topo da coluna de desidratação. As concentrações de etanol hidratado e anidro, utilizadas nesta tese, se encontram dentro das especificações da ANP (2011).

Barreto (2013) relata que as usinas sucroalcooleiras brasileiras produzem etanol anidro à concentração mínima de 99,5%, em massa, mas o ideal é produzir etanol anidro a uma

concentração de 99,7%, em massa, pois essa concentração permite a estocagem de etanol por alguns meses sem ficar abaixo do padrão mínimo de 99,3%.

Para a separação de componentes em mistura ternária na destilação extrativa são utilizadas duas colunas de destilação. Uma coluna é chamada é a coluna extrativa e a outra coluna é a de recuperação do solvente. A primeira coluna tem a função de mudar a volatilidade relativa dos componentes, enquanto que a segunda coluna tem a função de recuperar o solvente usado no processo (BRITO, 1997).

Além das colunas de extração e de recuperação, o processo de destilação extrativa apresenta, em sua corrente de reciclo, uma bomba hidráulica e um *mixer* ligado à fonte de *make-up* de solvente do sistema, conforme descrito na Figura 3.1.



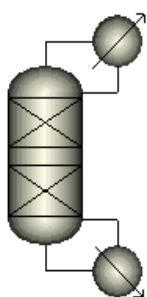
**Figura 3.1** Representação da simulação do processo de destilação extrativa realizada pelo simulador Aspen Plus.

### 3.3. Descrição das simulações

As simulações foram iniciadas ao se utilizar o módulo de simulação de processos *Aspen Plus User Interface* do pacote *Aspen Plus/Process Modeling V7.3*.

Na área de trabalho do simulador Aspen Plus foram inseridos os equipamentos comuns da área de destilação extrativa do setor sucroalcooleiro.

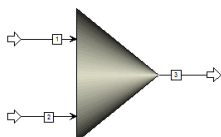
Os equipamentos utilizados em todas as simulações são descritos a seguir:



*RadFrac block*: Esse ícone representa as colunas de destilação do sistema (colunas de desidratação e de recuperação) usadas nesta simulação. RadFrac é um modelo rigoroso de destilação multiestágios para simular todos os tipos de operações de fracionamento de líquidos de vapor. Os dados de entrada específicos referentes às colunas de destilação encontram-se na Figura 3.1.



*Pump block*: Este ícone representa a bomba utilizada nesta simulação, com função de alterar a pressão de um fluxo. Este bloco representa uma bomba real, ou pode ser usado para representar o aumento de pressão devido à altura de líquido em tubos verticais. Os dados de entrada específicos referentes à bomba de destilação encontram-se na Figura 3.1.



*Mixer*: Esse ícone combina diferentes correntes em uma única corrente de fluxo, sendo utilizado na forma de um misturador. Pode ser utilizado para adicionar uma nova corrente no sistema, na forma de *makeup*.



*Material Streams*: Esse ícone conecta modelos de unidade de operação (blocos) e de fluxo de transferência de massa. *Material Streams* pode conectar diferentes seções do mesmo modelo de unidade de operação por meio das correntes de produto, sendo utilizada, também, como fonte de alimentação ou energia.



*Run*: Esse ícone é usado quando são completadas as especificações de entrada para a execução na interface do usuário. Quando o indicador de status na barra de ferramentas da janela principal relata que os dados obrigatórios de entrada estão completos, ou os dados de entrada mudaram, pode-se executar a simulação.

As Tabelas 3.1 e 3.2 descrevem os principais dados referentes aos equipamentos simulados no processo de destilação extrativa para concentração do produto etanol anidro igual a 99,7%, em massa.

**Tabela 3.1** Dados referentes aos parâmetros de operação das colunas de destilação do processo de desidratação do etanol.

Especificações	Coluna Extrativa	Coluna de Recuperação
Número de estágios	35 <sup>[a]</sup>	15
Pressão da coluna (kPa)	101,3 <sup>[a, b]</sup>	101,3
Vazão de alimentação (kg/h)	Etanol hidratado 42500	-
	Solvente 25500	
Posição de alimentação	Etanol hidratado 33	4
	Solvente 3 <sup>[b]</sup>	
Tipo de condensador	Total	Total
Razão de refluxo	1,1	0,3
Vazão de destilado (kg/hr)	39630	-
Vazão de produto de fundo (kg/hr)	-	25495

Fonte: Dias (2008)<sup>[a]</sup> e Junqueira (2010)<sup>[b]</sup>.

**Tabela 3.2** Dados referentes aos parâmetros de operação dos demais equipamentos no processo de destilação extrativa.

Equipamento	
<b>Bomba hidráulica</b>	
Eficiência da bomba	0,75
Eficiência mecânica da bomba	0,99
Pressão de descarga (kPa)	101,3
<b>Condensador</b>	
Temperatura de saída (°C)	100,0
Pressão de operação (kPa)	101,3
<b><i>Make-up</i></b>	
Pressão (kPa)	101,3
Temperatura (°C)	100,0

Os métodos de cálculos utilizados nesta simulação foram baseados nos modelos de equilíbrio e sem perda de carga.

### 3.3.1 *Design Spec*

*Design-Spec* é o bloco de cálculo que permite a definição de uma variável de processo que é calculada durante a simulação. Na especificação dessa variável é necessário identificar qual variável de processo deve ser ajustada para atender a essa especificação. Por esta razão, os blocos *Design-Spec* podem ser utilizados como controladores de realimentação.

Ao se utilizar este bloco é necessário especificar quais variáveis do modelo devem ser fixadas, que valores devem ser fixados e quais variáveis de entrada do modelo podem ser manipuladas. Podem ser incluídas declarações de Fortran em blocos do *Design-Spec*.

### 3.3.2 Análise de Sensibilidade

A análise de sensibilidade foi usada para avaliar o efeito das mudanças nas saídas do processo, ao variar dados de entrada, e para determinar as condições ideais de funcionamento do processo. Essa ferramenta é usada para variar um ou mais parâmetros do fluxograma e estudar o efeito que essas variações causam ao sistema. Nesta tese foi utilizada a análise de sensibilidade após a realização da simulação do processo de desidratação extrativa com monoetilenoglicol (MEG).

É possível utilizar a análise de sensibilidade para verificar se a solução de uma especificação de *design* encontra-se dentro do intervalo da variável manipulada. A análise de sensibilidade também pode ser usada para realizar simples otimização do processo.

No Apêndice, as Figuras A.1 a A.7 descrevem como é utilizada a análise de sensibilidade. No exemplo descrito no Apêndice (Figuras A.1 a A.7) foi realizada esta análise de sensibilidade variando a posição de alimentação na coluna de destilação.

#### 3.3.2.1 Número de estágios

Foi realizada a análise de sensibilidade para verificar a operação das colunas com menos estágios, sem alterações nos parâmetros operacionais da coluna.

Para realizar o cálculo do número de estágios e do consumo de vapor no refeedor da coluna de destilação foi necessário calcular a entalpia e temperatura do vapor que é consumido nesta mesma coluna.

Nolasco Junior (2014) relata que o vapor saturado consumido no refeedor de colunas de destilação extrativa é de 10 bar e que é necessário que a temperatura deste vapor seja, de pelo menos, 15°C acima da temperatura de saída do líquido aquecido no refeedor.

As características físicas do vapor saturado a 10 bar é de 179,88°C e de 663,07 kcal/kg de vapor (ASCO JOUCOMATIC, 2014). Como a temperatura de saída do líquido aquecido no refeedor coluna de destilação extrativa é de 137,3°C, segundo descrito pelo simulador, o vapor

saturado de 10 bar esta acima de 15°C (42,63°C) em relação a temperatura do fundo da coluna, em que este vapor pode ser utilizado sem maiores problemas nesta coluna de destilação extrativa.

A Tabela 3.3 descreveu do consumo de vapor no refeedor para coluna de destilação extrativa com diferentes estágios em seu projeto, considerando a fração mássica de etanol anidro obtido no topo da coluna.

**Tabela 3.3** Resultados da análise de sensibilidade e consumo de vapor no refeedor da coluna de destilação extrativa com diferentes estágios.

Estágios	Potência refeedor (kcal/s)	Fração mássica de etanol anidro	Consumo de vapor (kg/l etanol anidro)
32	2341,97	97,1	0,272
33	2241,73	99,0	0,251
34	2216,88	99,6	0,245
35	2212,65	99,7	0,244

Nota: Esses dados tiveram por base a razão de refluxo de 1,1, temperaturas de alimentação de MEG e etanol hidratado iguais a 100 e 81,7 °C, respectivamente. A fração mássica de MEG no fundo foi de 0,897, com vazão de destilado de 39630 kg/h de etanol anidro e entalpia do vapor de 10 bar igual a 663,07 kcal/kg.

Os resultados na análise de sensibilidade mostram que 35 estágios teóricos apresentaram maior concentração de etanol anidro no topo da coluna extrativa e maior quantidade de etanol anidro produzido em relação aos outros estágios teóricos estudados.

Os resultados mostram que a coluna com 35 estágios apresenta maior vantagem em relação as colunas de destilação extrativa com menos estágios, em que possui também menor consumo de vapor em relação aos outros tipos de colunas.

Para a coluna de recuperação, que opera a pressão atmosférica, solvente monoetilenoglicol sai como produto de fundo da coluna de recuperação na temperatura de 197,3°C. Como o vapor saturado de 10 bar e 179,88°C não atinge a temperatura requerida no refeedor da coluna de recuperação é necessário realizar a alimentação do refeedor da coluna



de recuperação com vapor de pressão e temperatura mais elevados. A pressão e temperatura do vapor saturado alimentado no refeedor da coluna de recuperação foi de 22 bar e 217,24°C (ASCO JOUCOMATIC, 2014), esse vapor apresentou entalpia de 668,54 kcal/kg.

Foi calculado o consumo de vapor na coluna de recuperação considerando a variação de estágios nesta coluna e obtenção de fração de monoetilenoglicol acima de 0,99, conforme descrito na Tabela 3.4.

**Tabela 3.4** Resultados da análise de sensibilidade referentes ao número de estágios teóricos da coluna de recuperação descritos pelo simulador Aspen Plus®.

Estágios	Fração mássica de água no topo	Fração mássica de MEG no fundo	Potência do refeedor (kcal/s)	Consumo de vapor (kg/litro et.)
12	0,991	0,99	826,9	0,090
13	0,994	0,99	833,3	0,091
14	0,994	0,99	834,5	0,091
15	0,995	0,99	834,7	0,091

Nota: A alimentação foi realizada no prato 8, com produção de etanol anidro de 39630 kg/hora e vapor de 20 bar à 212,37°C (668,54 kcal/kg de vapor).

A coluna de recuperação com 15 estágios apresentou valor de concentração de monoetilenoglicol no fundo da coluna próxima à pureza, pureza de água no topo da coluna maior do que em colunas com menos estágios e aproximadamente o mesmo consumo de vapor em relação a colunas com menos estágios, sendo considerado este o número de estágios para a coluna de recuperação.

### 3.3.2.2 Posição de alimentação

Foi realizada a análise de sensibilidade para verificar qual a melhor posição de alimentação, tanto de monoetilenoglicol quanto de etanol hidratado, da coluna de desidratação.

A análise de sensibilidade para a coluna extrativa foi realizada com as correntes de alimentação de monoetilenoglicol no estágio 3 e de etanol hidratado no estágio 33. Os resultados

mostraram que, para as variações das posições de alimentação nos pratos citados acima, as concentrações de etanol anidro no topo da coluna foram em torno de 99,7%, em massa. Os resultados são descritos na Tabela 3.5.

**Tabela 3.5** Resultados das posições de alimentação no topo (monoetilenoglicol) e fundo (etanol hidratado) para a coluna de destilação extrativa.

Estágio de alimentação de MEG	Fração mássica de etanol no topo	Fração mássica de MEG no fundo	Estágio de alimentação de etanol	Fração mássica de etanol no topo	Fração mássica de MEG no fundo
3	0,99690	0,89715	27	0,99716	0,89871
<b>4</b>	<b>0,99704</b>	<b>0,89823</b>	28	0,99727	0,89871
5	0,99702	0,89832	<b>29</b>	<b>0,99732</b>	<b>0,89871</b>
6	0,99698	0,89833	30	0,99731	0,89871
7	0,99692	0,89833	31	0,99727	0,89871
8	0,99684	0,89833	32	0,99715	0,89871
9	0,99675	0,89833	33	0,99685	0,89871

Nota: Esses dados tiveram por base a razão de refluxo de 1,1, temperaturas de alimentação de MEG e etanol hidratado iguais a 100 e 81,7 °C, respectivamente, com 35 estágios na coluna.

Para a análise de sensibilidade realizada para a corrente de alimentação de monoetilenoglicol, entre os estágios 3 a 9 mostrou que o calor consumido no refeedor foi de 0,243 kg de vapor por litro de etanol (9272,6 kW), com posição de alimentação de etanol no estágio 33.

Para a alimentação da corrente de etanol hidratado, entre os estágios 27 a 32 o consumo de vapor no refeedor foi 0,242 kg de vapor por litro de etanol anidro (9259,9 kW), com alimentação de etanol no estágio 3.

Os resultados mostraram que, para as variações das posições de alimentação nos pratos da coluna extrativa, a alimentação de monoetilenoglicol no prato 4 e de etanol hidratado no prato 29

se obteve as maiores concentrações de etanol anidro no topo da coluna extrativa, conforme mostrado na Tabela 3.5.

Ao realizar a simulação para as posições de alimentação de monoetilenoglicol no estágio 4 e de etanol hidratado no estágio 29 obteve como resultado o consumo de vapor no processo igual a 0,218 kg de vapor por litro de etanol anidro (8331,0 kW).

Foi, também, realizada a análise de sensibilidade para verificar qual a melhor posição de alimentação da coluna de recuperação de monoetilenoglicol. A corrente que alimenta a coluna de recuperação provém do fundo da coluna de desidratação.

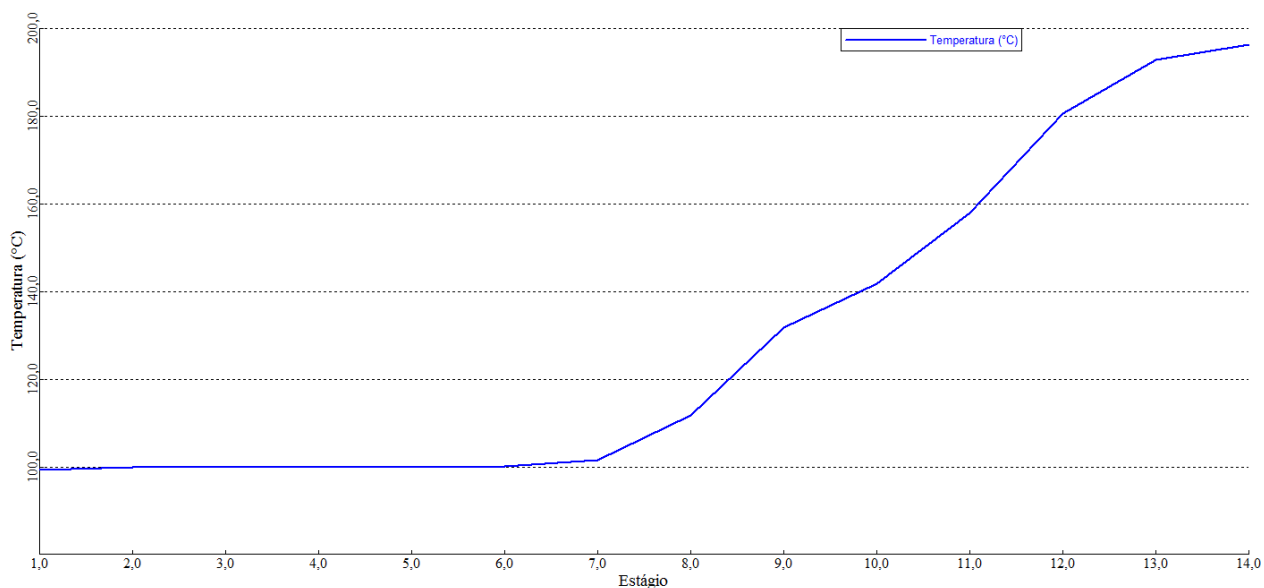
Foi realizada a análise de sensibilidade para a coluna de recuperação de monoetilenoglicol com a variação na posição de alimentação entre os pratos 4 a 12, com base em uma coluna de 14 estágios. Os resultados estão descritos na Tabela 3.6.

**Tabela 3.6** Resultado da análise da sensibilidade das posições de alimentação da mistura água/moetilenoglicol na coluna de recuperação.

Estágio de alimentação na coluna de recuperação	Fração mássica de água no topo	Fração mássica de MEG no fundo	Fração mássica de MEG no topo	Consumo de vapor na coluna (kg/l etanol anidro)
4	0,9871	0,998	6,8E-03	0,09
6	0,9954	0,999	6,2E-05	0,09
8	0,9954	0,999	4,8E-07	0,09
10	0,9954	0,999	2,0E-08	0,09
12	0,9385	0,995	3,7E-02	0,09

Os resultados mostraram que, para as variações das posições de alimentação nos estágios da coluna de recuperação, a alimentação entre os estágios 6 a 10 obtiveram a mesma e maiores frações de água no topo da coluna para o mesmo consumo de vapor no refeedor.

A temperatura da mistura MEG/água que alimenta a coluna extrativa, que é de 137,3°C, influencia na melhor posição de alimentação a ser adotada para a separação dessa mistura. A Figura 3.2 apresenta o perfil de temperatura para a coluna de recuperação.



**Figura 3.2** Perfil de temperatura da coluna de recuperação, com posição de alimentação no estágio 10.

A temperatura no estágio foi de 142,0°C, sendo próxima a temperatura de alimentação da mistura MEG/água (137,3°C). Como a temperatura da corrente de alimentação é próxima ou igual a temperatura de um estágio específico faz com que a separação da mistura seja facilitada. Para temperatura de corrente de alimentação diferentes para um estágio específico pode fazer com que a separação seja dificultada como, por exemplo, se a alimentação da mistura MEG/água sendo no estágio 3 ou estágio 13, apresentando diferença acentuada de temperatura do estágio em relação a temperatura da mistura.

### 3.3.2.3 Razão S/F

A razão S/F para o caso do etanol com monoetilenoglicol (MEG) foi de 0,6, com alimentação na coluna extrativa de 42.500 kg/h de etanol hidratado e 25.500 kg/h de monoetilenoglicol.

O valor obtido de 0,6 da razão S/F teve como objetivo avaliar a quantidade necessária de MEG para que o etanol anidro produzido possua concentração mássica de 99,7%.

#### 3.3.2.4 Razão de refluxo (RR)

Foi realizada a análise de sensibilidade para a variação da razão de refluxo para a coluna de destilação. Os dados obtidos estão relatados na Tabela 3.7:

**Tabela 3.7** Descrição dos resultados da análise de sensibilidade para a variação da razão de refluxo na coluna de destilação extrativa.

Razão de refluxo na coluna de destilação	Fração mássica de etanol anidro produzido	Fração mássica MEG no fundo	Calor consumido pelo refeedor (kcal/s)	Consumo de vapor no refeedor (kg/l etanol)
0,8	0,9957	0,90	1544,62	0,17
0,9	0,9965	0,90	1765,96	0,19
1,0	0,9969	0,90	1988,17	0,22
<b>1,1</b>	<b>0,9971</b>	<b>0,90</b>	<b>2210,78</b>	<b>0,24</b>
1,2	0,9972	0,90	2433,62	0,27
1,3	0,9972	0,90	2656,58	0,29
1,4	0,9973	0,90	2879,60	0,32

Nota: Esses dados tiveram por base temperaturas de alimentação de MEG e etanol hidratado iguais a 100 e 81,7 °C, respectivamente.

Os resultados obtidos mostram que a razão de refluxo igual a 1,1 apresentou concentração acima de 99,7% em massa. Para cada aumento da razão de refluxo em intervalos de 0,1 ocorre acréscimo do consumo da energia no refeedor de aproximadamente 0,025 kg vapor/litro de etanol anidro.

Na coluna de recuperação foi também realizada a análise de sensibilidade. Os resultados obtidos são descritos na Tabela 3.8.

**Tabela 3.8** Descrição dos resultados da análise de sensibilidade para a variação da razão de refluxo na coluna de recuperação.

Razão de refluxo na coluna de recuperação	Fração mássica de água no topo	Fração mássica de MEG no fundo	Calor consumido pelo refeedor (kW)	Vapor consumido pela coluna (kg/l etanol anidro)
0,20	0,972	0,999	3307,3	0,087
0,30	0,983	0,999	3558,8	0,093
0,40	0,987	0,999	3726,3	0,098
0,50	0,990	0,999	3893,7	0,102
0,60	0,994	0,999	4061,2	0,106

A Tabela 3.8 descreve que os resultados para as diferentes razões de refluxo apresentaram o mesmo valor para a fração mássica de monoetilenoglicol no fundo da coluna.

A Tabela 3.8 mostra que com o aumento da razão de refluxo ocorreu aumento na fração mássica do topo e no consumo de vapor no refeedor, considerando que a vazão mássica de MEG foi de 25495,0 kg/hora na saída da coluna, com temperatura de 195,2°C.

### 3.3.2.5 Variação de temperatura na alimentação (monoetilenoglicol)

Foi realizada a simulação da influência da variação da temperatura da corrente de alimentação analisando a concentração de saída do etanol anidro e energia consumida no refeedor.

Para a análise de sensibilidade foi considerado que a corrente do monoetilenoglicol que provém da coluna de recuperação, por meio de reciclo, apresenta temperatura de 195,3°C, passando por um trocador de calor para diminuição de sua temperatura para ser alimentado na coluna extrativa.

Os resultados descritos na Tabela 3.9 mostram também a redução de energia no refeedor quando se utiliza maior temperatura na corrente de MEG na alimentação da coluna extrativa.

**Tabela 3.9** Descrição dos resultados da análise de sensibilidade para a variação da temperatura na corrente de alimentação de solvente (MEG).

°C	Fração mássica de etanol no topo	Calor retirado pelo trocador de calor (kcal/s)	Calor retirado pelo trocador de calor (kg /l etanol anidro)	Calor consumido no refeedor (kcal/s)	Consumo de vapor no refeedor (kg /l etanol anidro)
80	0,9971	552,3	0,06	2301,0	0,25
100	0,9971	463,7	0,05	2212,5	0,24
120	0,9970	372,0	0,04	2121,0	0,23
140	0,9969	277,3	0,03	2026,4	0,22
160	0,9968	179,5	0,02	1928,8	0,21

Nota: Esses dados tiveram por base a razão de refluxo de 1,1, as concentrações de MEG e de água no fundo da coluna foram de 90,0% e 10%, respectivamente.

As colunas que representam o calor retirado pelo trocador de calor descrevem a retirada de calor necessário para redução de temperatura da corrente de monoetilenoglicol que é alimentada na coluna extrativa. Para a redução de temperatura de 197,3°C de monoetilenoglicol que sai no fundo da coluna extrativa para 80,0°C é necessário que o trocador de calor transfira 552,3 kcal/s, ou 0,06 kg/l de etanol anidro, de energia para um fluído refrigerante para redução dessa temperatura.

A Tabela 3.9 mostra que quanto menor a temperatura da corrente de monoetilenoglicol alimentada na coluna extrativa, maior deverá ser a energia transferida para o fluido refrigerante realizada pelo trocador de calor. Os resultados da Tabela 3.9 também mostram que quanto menor a temperatura desejada para a corrente de monoetilenoglicol, maior será o consumo de energia do refeedor para elevar a temperatura do monoetilenoglicol no fundo da coluna.

A Tabela 3.9 mostra a vantagem em operar a coluna de destilação extrativa em temperaturas mais altas possíveis, nestas temperaturas é necessário menos energia para elevar a temperatura do monoetilenoglicol pelo refeedor.

Para aumento de temperatura de alimentação da coluna de recuperação com monoetilenoglicol, de 100°C para 160°C, ocorreu redução do consumo de vapor em 12,5%, mostrando a vantagem em utilizar temperaturas mais altas na corrente de alimentação do solvente. É importante ressaltar que a elevadas temperaturas o monoetilenoglicol sofre considerável degradação, sendo necessário um estudo experimental para avaliar até qual temperatura o monoetilenoglicol opera em destilação extrativa sem sofrer degradação.

### 3.3.2.6 Variação de temperatura na alimentação (etanol hidratado)

Foi realizada a análise de sensibilidade, por meio da Tabela 3.10, descrevendo os resultados obtidos pela variação da temperatura, concentração de etanol e o gasto energético no refeedor, considerando a temperatura de alimentação de etanol hidratado igual a 20°C.

**Tabela 3.10** Descrição dos resultados da análise de sensibilidade para a variação da temperatura na corrente de alimentação de etanol.

°C	Concentração de etanol no topo (% , massa)	Consumo de vapor no aquecedor (kg/l etanol)	Consumo de vapor no refeedor (kg/l etanol)	Energia do refeedor (kg/l etanol)
<b>70,0</b>	<b>99,71</b>	<b>0,05</b>	<b>0,55</b>	<b>0,60</b>
80,0	99,73	0,35	0,24	0,59
100,0	99,73	0,36	0,23	0,59
120,0	99,73	0,37	0,22	0,59

Nota: Esses dados tiveram por base a razão de refluxo de 1,1, temperatura de alimentação de MEG igual a 100°C.

Algumas análises podem ser realizadas por meios dos resultados da Tabela 3.10, tomando por base em que as maiores concentrações do etanol anidro produzido e menor consumo de vapor se encontram em temperaturas de alimentação de etanol hidratado acima de 80°C.

A alimentação da coluna extrativa com etanol hidratado com temperatura de 70°C, que é menor que a temperatura de vaporização do etanol (77°C) (PETROBRAS, 2014), apresenta



consumo de vapor no refeedor mais do que o dobro do que em temperaturas acima da temperatura de vaporização do etanol (77°C).

Considerando que a alimentação de etanol hidratado na coluna de destilação extrativa seja acima de 80°C, ocorre elevado consumo de vapor no trocador de calor necessário para aquecer o etanol hidratado em temperaturas superiores a de sua vaporização, chegando a ser necessário um consumo de vapor superior a sete vezes.

Mesmo que utilize como líquido de aquecimento do etanol hidratado o monoetilenoglicol através de um trocador de calor, como mostrado na Tabela 3.9, é necessário o fornecimento de mais de 80% de vapor no trocador de calor, além da energia de troca térmica disponível no monoetilenoglicol.

Nolasco Junior (2014) recomendou que seja utilizado na alimentação da coluna de destilação extrativa o etanol hidratado com temperatura de 81,7°C, que é produzido nas colunas de destilação convencionais. O etanol hidratado sendo utilizado de forma contínua, sem que seja armazenado em um tanque de estocagem que faria sua temperatura reduzir, faz com que não seja utilizado vapor para aquecimento do etanol hidratado e economizando o processo em mais de 30 kg vapor por litro de etanol.

### ***3.3.2.9 Valores otimizados da simulação do processo de destilação extrativa***

Os valores dos parâmetros otimizados para a coluna de desidratação e recuperação estão descritos na Tabela 3.13. Para a coluna extrativa, os valores descritos na Tabela 3.10 fazem referência à concentração de saída de etanol anidro igual a 99,7%, em massa, enquanto que para a coluna de recuperação faz referência à concentração de saída de MEG superior a 99,8%, em massa.

**Tabela 3.11** Descrição dos valores otimizados das análises de sensibilidade realizadas neste capítulo.

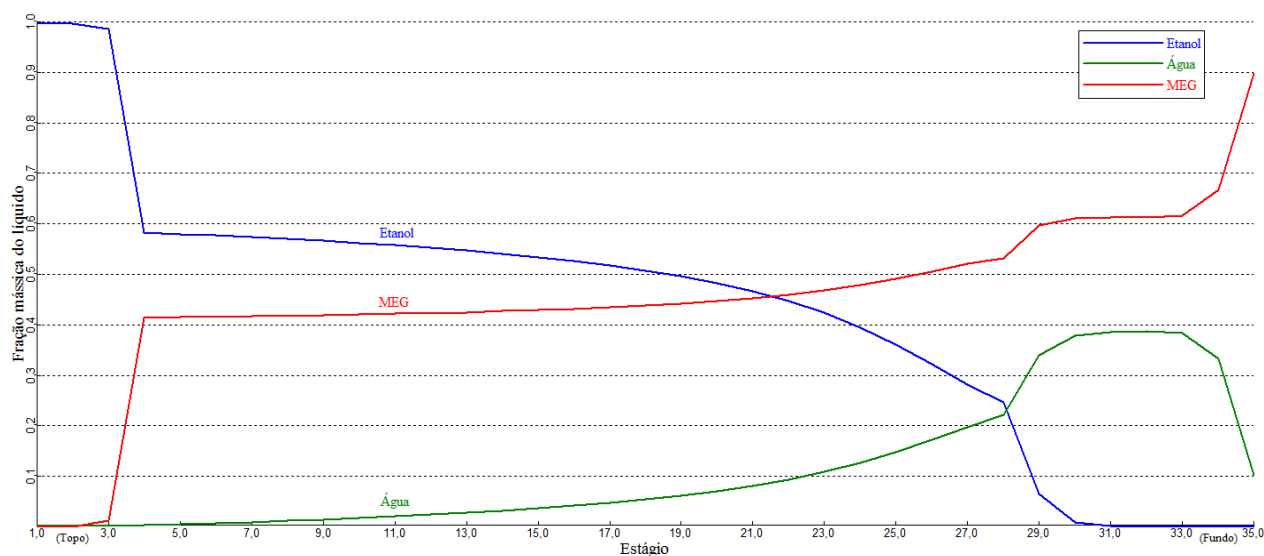
Coluna de Desidratação	
Número de estágios teóricos	35 estágios
Posição de alimentação de etanol	prato 29
Posição de alimentação de monoetilenoglicol	prato 4
Calor no retervedor	9268,0 kW
Razão de refluxo	1,1
Temperatura de alimentação de etanol	81,7 °C
Coluna de Recuperação	
Número de estágios teóricos	14 estágios
Posição de alimentação	prato 6
Calor no retervedor	3493,4 kW
Razão de refluxo	0,4
Temperatura de alimentação de etanol	137,1 °C

As perdas de monoetilenoglicol no processo foram de 5,0 kg/h, em que 1,380 kg/h saiu como produto de topo, juntamente com o etanol anidro na coluna extrativa, e 3,620 kg/h saiu como produto de topo juntamente com a água, na coluna de recuperação, com pureza de 99,0%.

### ***3.3.2.10 Composição mássica do líquido na coluna extrativa***

Foi realizada a análise gráfica da composição da fase líquida dos componentes para a variação da razão de refluxo, energia no retervedor e posição de alimentação para a coluna extrativa.

A Figura 3.4 apresenta o caso inicial da composição da fase líquida através da coluna extrativa, representados pelo etanol, água e monoetilenoglicol. A posição de alimentação de etanol hidratado está no prato 29 e a posição do solvente está no prato 4.



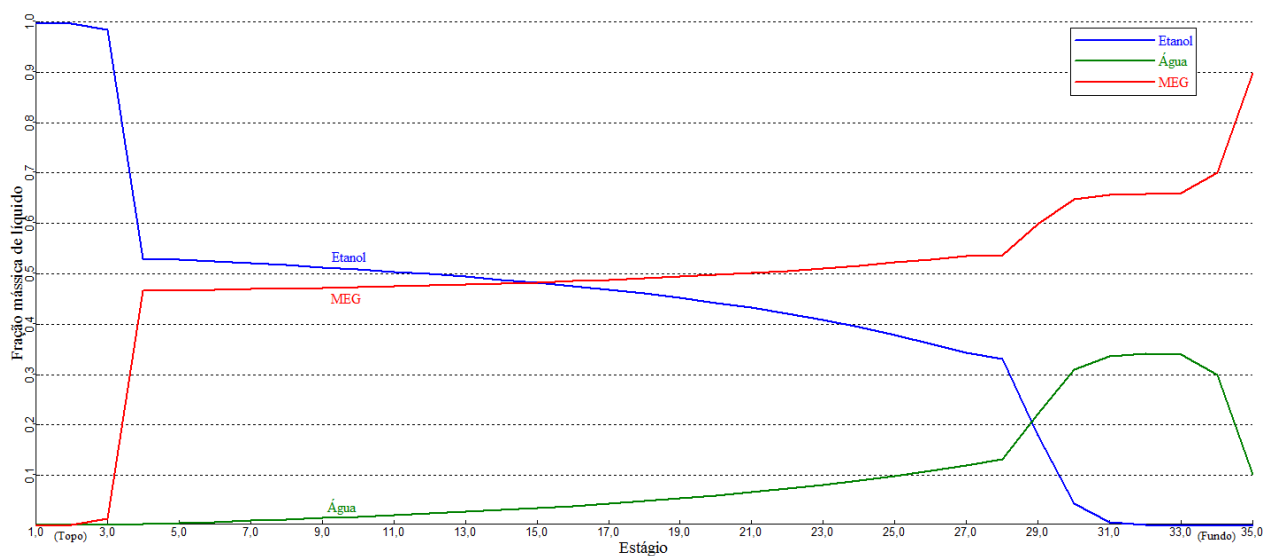
**Figura 3.3** Variação da composição da fase líquida através da coluna de destilação extrativa, segundo dados da Tabela 3.10. Nota: A energia do refeedor, para os parâmetros apresentados nesta figura foi de 18,54 kWh/t cana (9268,0 kW) e razão de refluxo de 1,1.

Observa-se que as mudanças de perfis de concentrações dos componentes etanol, monoetilenoglicol e água encontram-se nos estágios 4 e 29.

A partir do ponto de introdução do solvente (estágio 4) até o estágio 21, onde a composição de etanol e monoetilenoglicol são iguais, nota-se que não há significativa mudança de composição do solvente na fase líquida.

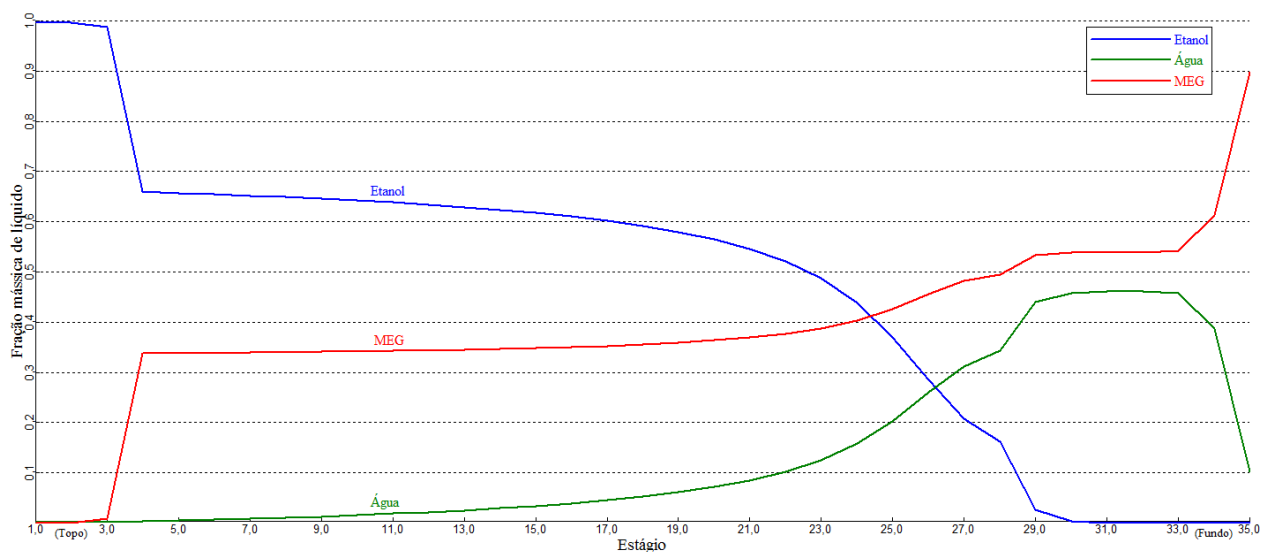
A concentração de etanol alcança os menores níveis de concentração a partir do estágio 30, devido principalmente à sua alta volatilidade e à temperatura do fundo da coluna extrativa que chega a aproximadamente 135°C (1 atm).

As Figuras 3.5 e 3.6 representam a variação da composição da fase líquida dos componentes pela razão de refluxo de 0,9 e 1,5, respectivamente.



**Figura 3.4** Variação da composição líquida através da coluna de destilação extrativa, para razão de refluxo igual a 0,9. Nota: O consumo de vapor no processo foi de 0,242 kg de vapor por litro de etanol anidro produzido (9268,0 kW).

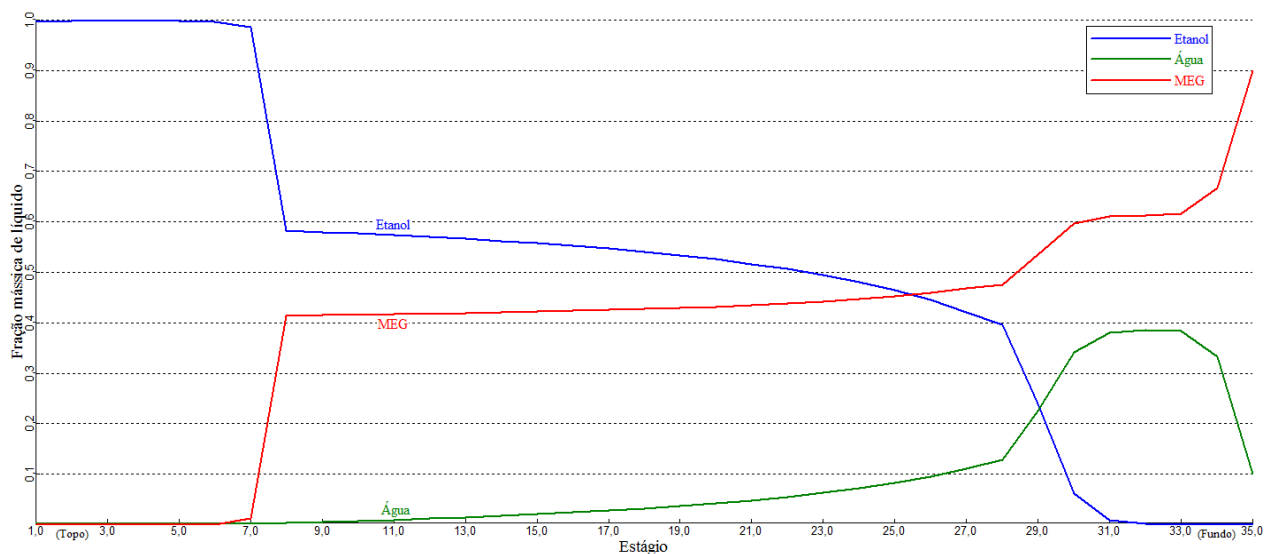
A Figura 3.5 mostra que em menor razão de refluxo, a concentração líquida de etanol e monoetilenoglicol, no estágio 4, são próximas. Como a razão de refluxo é menor, logo menos etanol retorna à coluna extrativa e a concentração de etanol nos primeiros estágios é menor se comparado com razões de refluxos maiores, como se pode observar na Figura 3.6.



**Figura 3.5** Variação da composição líquida através da coluna de destilação extrativa, para razão de refluxo igual a 1,5. Nota: O consumo de vapor no processo foi de 0,34 kg de vapor por litro de etanol anidro produzido (13005,7 kW).

Para razão de refluxo de 1,5 na coluna extrativa, observa-se que nos estágios do fundo da coluna, a composição mássica líquida de água e monoetilenoglicol são maiores do que para os demais casos, assim como a maior é a energia consumida no refeedor.

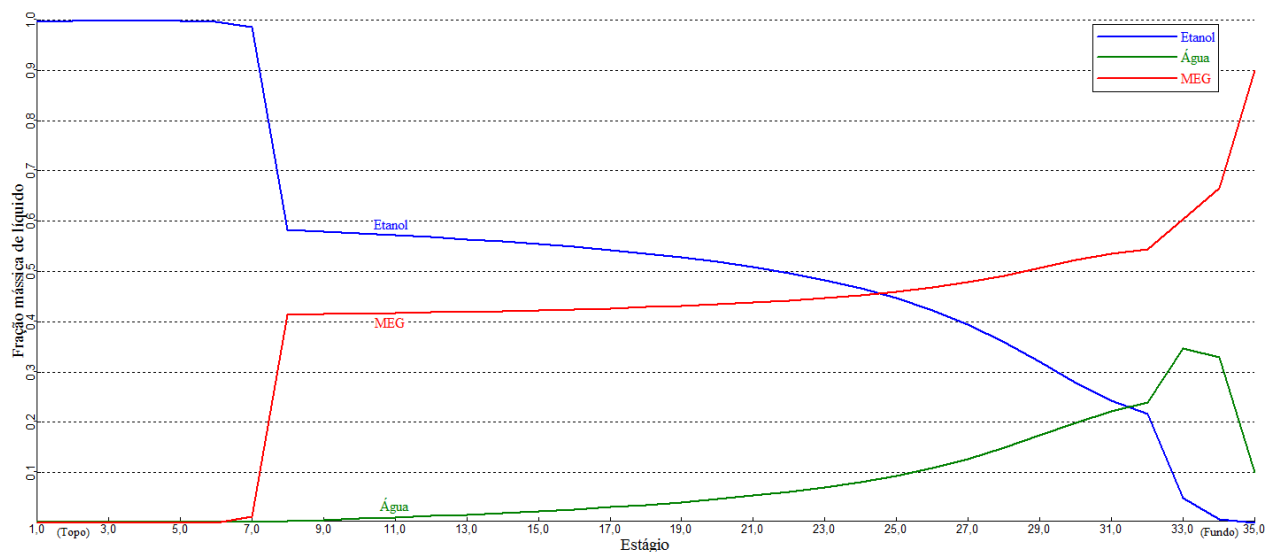
A Figura 3.7 descreve o perfil mássico dos componentes através da coluna extrativa por meio da variação da posição de alimentação de solvente, do estágio 4 para 8, e mesma posição de alimentação de etanol hidratado, no estágio 29.



**Figura 3.6** Variação da composição líquida através da coluna de destilação extrativa, para posição de alimentação de MEG no estágio 8. Nota: O consumo de vapor no processo foi de 0,242 kg de vapor por litro de etanol anidro produzido (9268,0 kW).

A Figura 3.7 mostra a desvantagem que se tem ao utilizar a posição de alimentação de solvente em estágios mais afastados do topo da coluna. Devido à posição de alimentação ser no estágio 8, observa-se uma área de transferência de massa não utilizada na coluna extrativa, entre os estágios 3 a 6.

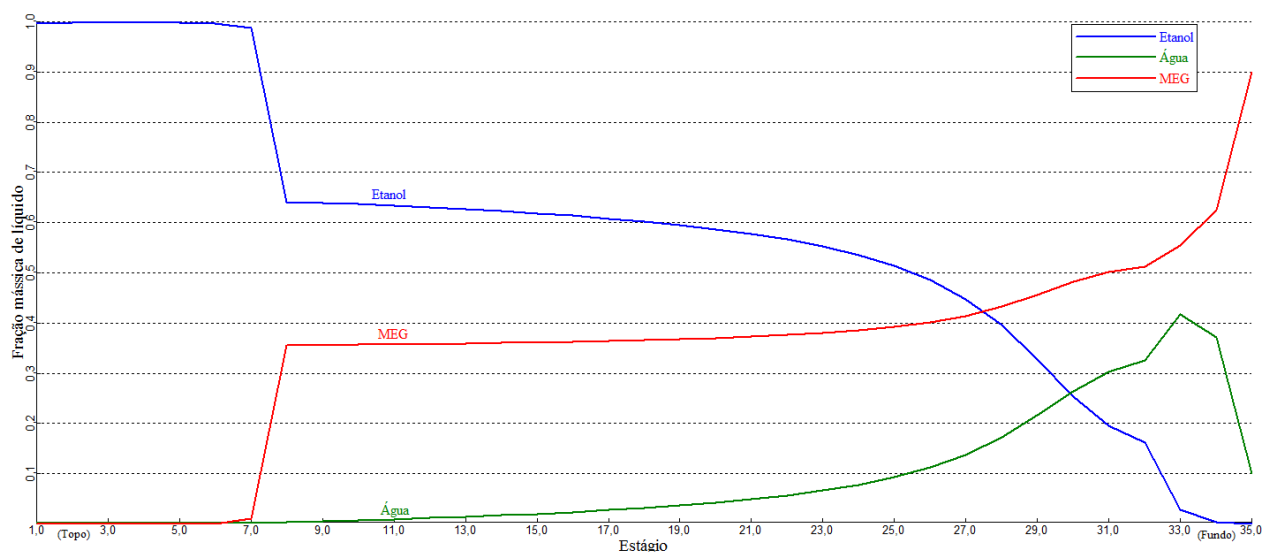
A Figura 3.8 descreve o perfil mássico dos componentes através da coluna extrativa por meio da variação da posição de alimentação de monoetilenoglicol, do estágio 4 para 8, e de etanol hidratado, do estágio 29 para o estágio 33.



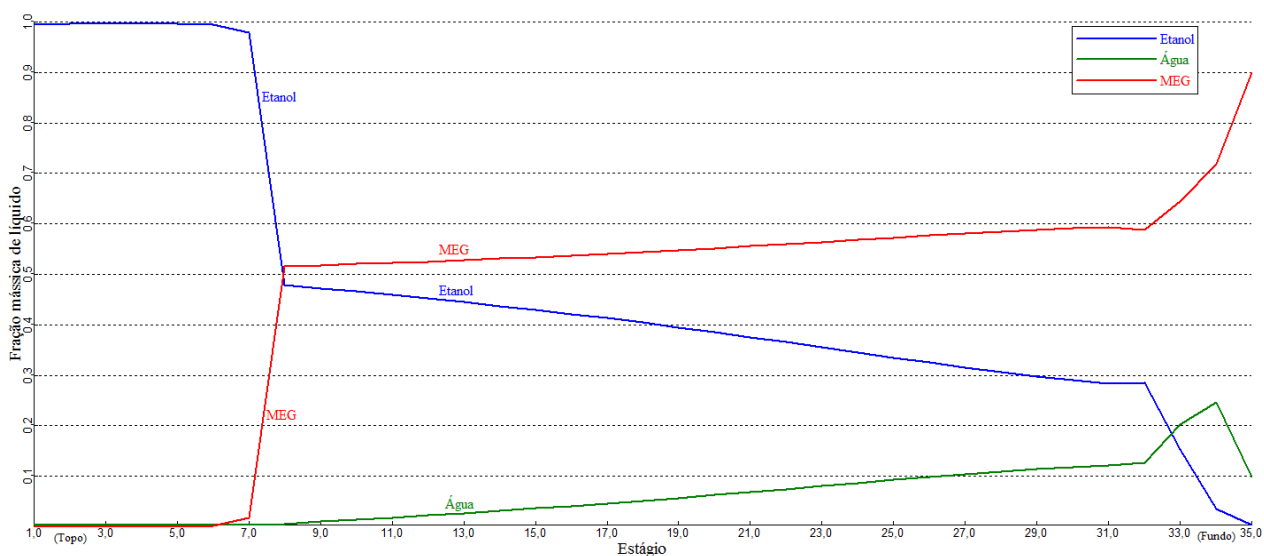
**Figura 3.7** Variação da composição líquida através da coluna de destilação extrativa, para posição de etanol hidratado no estágio 8. Nota: O consumo de vapor no processo foi de 0,243 kg de vapor por litro de etanol anidro produzido (9272,0 kW).

Na Figura 3.8 observa-se o mesmo efeito mostrado na Figura 3.7 que é uma área de não troca térmica entre os pratos iniciais da coluna extrativa. Outro problema observado na Figura 3.8 é em relação aos estágios finais da coluna extrativa, após a alimentação de etanol hidratado no estágio 33, onde existe um perfil de concentração mássica de água e monoetilenoglicol, com menor transferência de massa entre os componentes.

As Figuras 3.9 e 3.10 representam a variação da energia do refeedor, para alimentação de monoetilenoglicol e etanol hidratado nos estágios 8 e 33, respectivamente. Para a Figura 3.9 usou-se a energia (ou potência) de 12000 kW, e para a Figura 3.10 usou-se a energia (ou potência) de 6000 kW.



**Figura 3.8** Variação da composição líquida através da coluna de destilação extrativa, com consumo de vapor no processo de 0,314 kg de vapor por litro de etanol anidro produzido (12000 kW). Nota: a razão de refluxo para esse caso foi de 1,39.



**Figura 3.9** Variação da composição líquida através da coluna de destilação extrativa, com consumo de vapor no processo de 0,157 kg de vapor por litro de etanol anidro produzido (6000 kW). Nota: a razão de refluxo para esse caso foi de 0,75.



A Figura 3.9 mostra que com maior consumo de energia no refeedor, a concentração mássica na fase líquida de etanol na maioria dos estágios da coluna é maior que a de monoetilenoglicol, facilitando a transferência de massa na coluna extrativa.

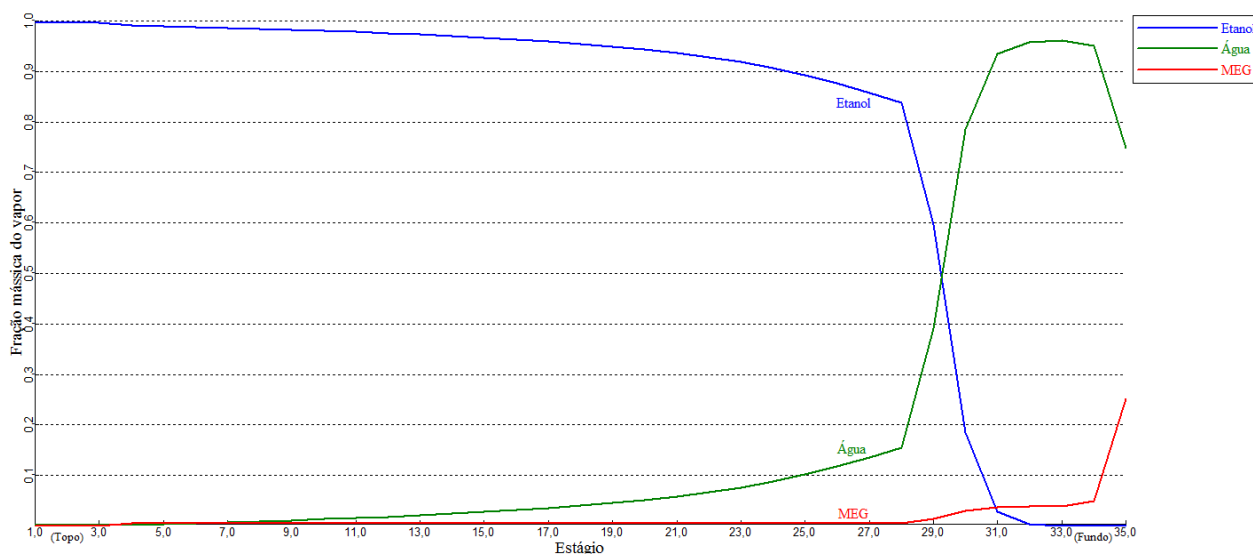
O perfil mássico de etanol da Figura 3.9 mostrou fração mássica dos estágios intermediários da coluna entre 0,63 e 0,50, devido a alta razão de refluxo. Esse fato mostra a necessidade de estudos em colunas de destilação, com ideais razões de refluxo e energia do refeedor, para que apresentem o menor consumo de energia no refeedor e concentrações mássicas na fase líquida próximas entre soluto e solvente.

A Figura 3.10 mostra que o perfil mássico da fase líquida através da coluna extrativa apresentou concentração de etanol menor que a de monoetilenoglicol por quase toda a coluna. A razão de refluxo de 0,75 contribuiu para menor concentração de etanol na coluna extrativa.

#### ***3.3.2.11 Composição mássica do vapor na coluna extrativa***

Foi realizada a análise gráfica da composição do vapor dos componentes para a variação da razão de refluxo, energia no refeedor e posição de alimentação para a coluna extrativa.

A Figura 3.11 apresenta o caso da composição mássica da fase vapor através da coluna extrativa, representados pelo etanol, água e monoetilenoglicol.

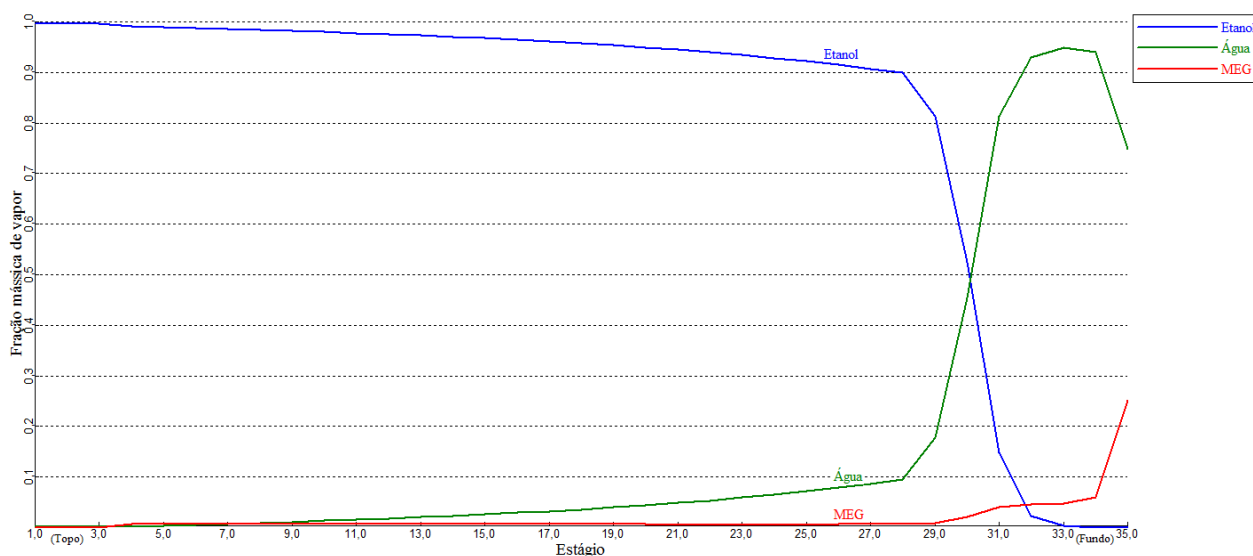


**Figura 3.10** Variação da composição do vapor através da coluna de destilação extrativa, segundo dados da Tabela 3.10. Nota: O consumo de vapor no processo foi de 0,242 kg de vapor por litro de etanol anidro produzido (9268,0 kW).

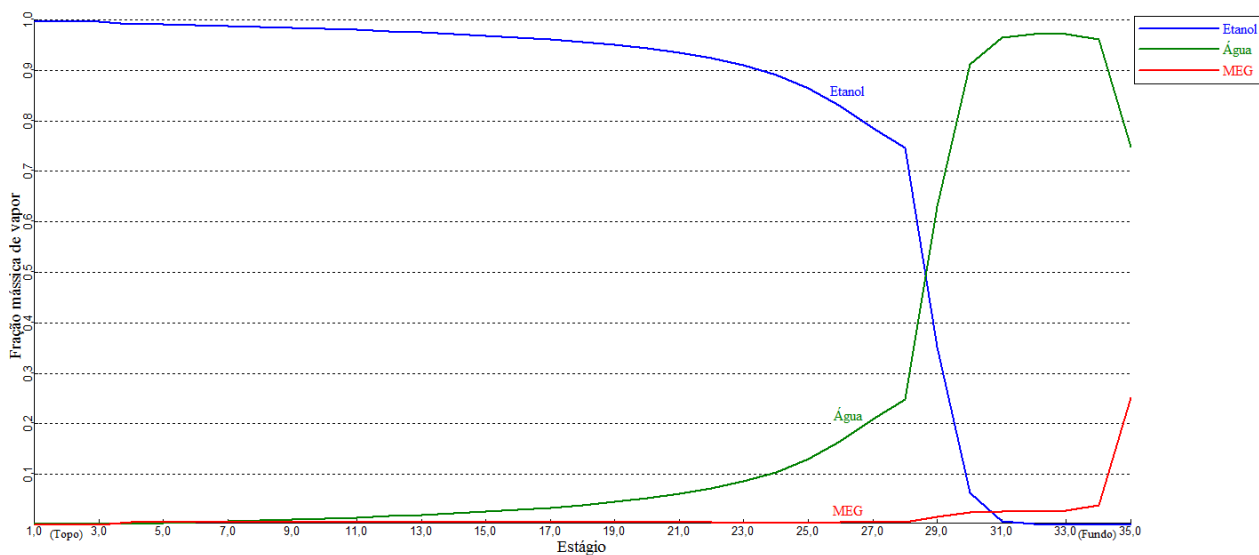
A posição de alimentação de etanol hidratado está no prato 29 e a posição do solvente está no prato 4. As mudanças de perfis de concentrações dos componentes etanol, monoetilenoglicol e água acontecem somente próximas do estágio 29, na alimentação de etanol hidratado e ao fundo da coluna extrativa, onde se encontra o refeedor.

A Figura 3.11 mostra que a composição mássica de vapor do etanol predomina, em relação aos outros componentes, em maior parte da coluna extrativa, em que a temperatura dos estágios 3 a 29 varia de 82 a 86 °C.

As Figuras 3.12 e 3.13 representam a variação da composição do vapor pela razão de refluxo de 0,9 e 1,5, respectivamente.



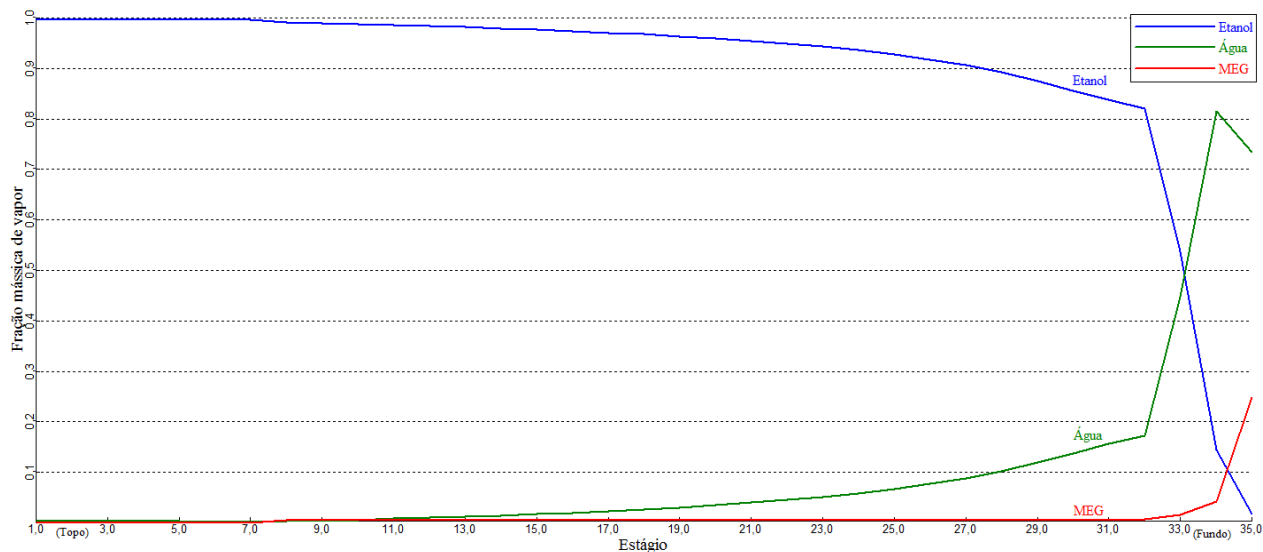
**Figura 3.11** Variação da composição de vapor através da coluna de destilação extrativa para razão de refluxo igual a 0,9. Nota: O consumo de vapor no processo foi de 0,194 kg de vapor por litro de etanol anidro produzido (7398,5 kW).



**Figura 3.12** Variação da composição de vapor através da coluna de destilação extrativa, para razão de refluxo igual a 1,5. Nota: O consumo de vapor no processo foi de 0,34 kg de vapor por litro de etanol anidro produzido (13005,7 kW).

As Figuras 3.12 e 3.13 apresentam semelhanças entre os perfis de concentração mássica de vapor dos componentes. Essa semelhança se dá pela maior volatilidade do etanol e da água em relação ao monoetilenoglicol através da coluna extrativa.

A Figura 3.14 representa a variação da posição de alimentação de monoetilenoglicol do estágio 4 para 8 e de alimentação de etanol hidratado do estágio 29 para o estágio 33.

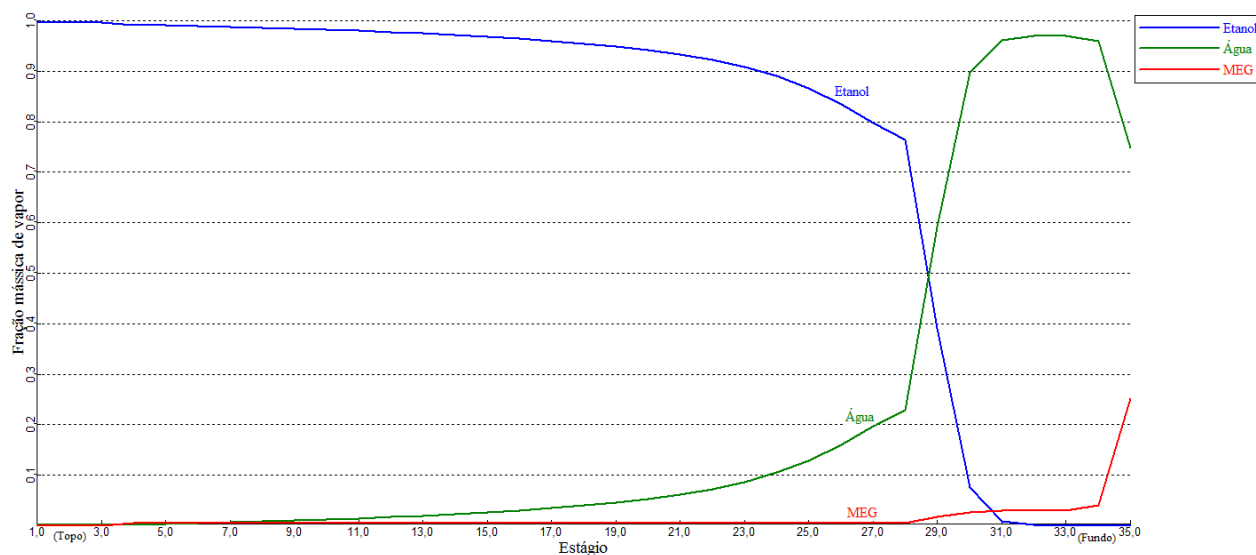


**Figura 3.13** Variação da composição de vapor através da coluna de destilação extrativa, para posição de etanol hidratado no estágio 8. Nota: O consumo de vapor no processo foi de 0,243 kg de vapor por litro de etanol anidro produzido (9272,0 kW).

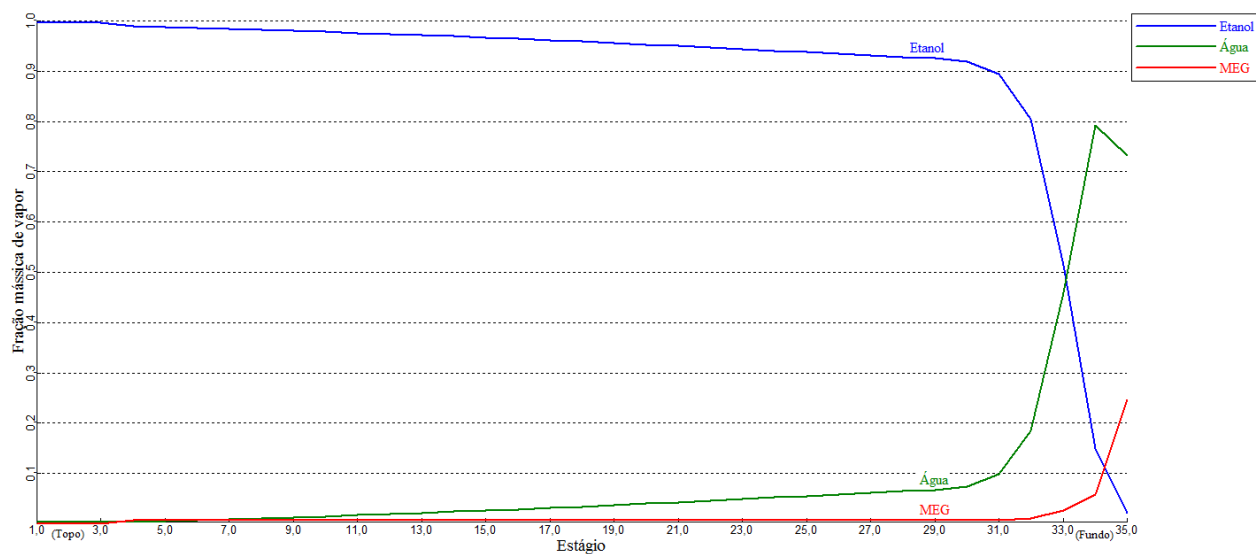
A Figura 3.14 mostra que não houve alteração no perfil mássico dos componentes ao alterar a posição de alimentação de solvente do estágio 4 para o estágio 8. Para a alimentação de etanol hidratado, que alterou do estágio 29 para o estágio 33, ocorreu rápida alteração na concentração de etanol e de água, sem que houvesse estabilização da concentração nos estágios finais.

As Figuras 3.15 e 3.16 representam o perfil de concentração mássico de componentes através da coluna extrativa com variação da energia do refeedor, para a alimentação de monoetilenoglicol no estágio 4 e alimentação de etanol hidratado no estágio 29. Para a Figura

3.15 variou-se a energia (ou potência) de 9000 kW para 12000 kW, e para a Figura 3.16 variou-se a energia (ou potência) de 9000 kW para 6000 kW.



**Figura 3.14** Variação da composição de vapor através da coluna de destilação extrativa, com energia do refeedor igual a 12000 kW. Nota: a razão de refluxo para esse caso foi de 1,39.



**Figura 3.15** Variação da composição de vapor através da coluna de destilação extrativa, com consumo de vapor no processo de 0,157 kg de vapor por litro de etanol anidro produzido (6000 kW). Nota: a razão de refluxo para esse caso foi de 0,75.

A Figura 3.15 mostra que a alta energia (calor) cedida do refeedor a coluna extrativa faz com que ocorra grande separação entre os compostos envolvidos no processo de destilação extrativa. Entre os estágios 30 a 34 observa-se alta composição de vapor de água nesses estágios, assim como reduzida composição de etanol.

A Figura 3.16 mostra que, em menor consumo de energia no refeedor, o último estágio da coluna (fundo da coluna) mostra, por meio do perfil de etanol, composição mássica de vapor de etanol acima de 1%. A composição de etanol no último estágio da Figura 3.16 demonstra a necessidade de aumento energia no refeedor para que não ocorra perda de etanol no processo.

### 3.3.3 Eficiência de pratos

#### 3.3.3.1.1 Método de cálculo da correlação de O'Connell(1946)

O cálculo da eficiência das colunas de destilação extrativa e de recuperação realizado por meio da correlação de O'Connell requereu a viscosidade líquida e a volatilidade relativa no estágio em que se encontra a temperatura média entre o topo e o fundo da coluna.

A correlação de O'Connell foi discutida no *Capítulo 2* e ela é dada por:

$$E_{OC} = 0,492(\mu_L \alpha)^{-0,245} \quad (2.3)$$

Para a coluna destilação extrativa e de recuperação a temperatura média entre a temperatura do topo e do fundo se encontrou no estágio 30 e 10, respectivamente. Para os estágios escolhidos das colunas de destilação extrativa e de recuperação, a viscosidade líquida e a volatilidade relativa são descritas na Tabela 3.12.

**Tabela 3.12** Descrição dos resultados de eficiência das colunas extrativas e de recuperação por meio da correlação de O'Connell.

	Coluna extrativa	Coluna de recuperação
Viscosidade líquida da mistura (cP)	0,471	0,698
Volatilidade relativa	0,457	0,482
Eficiência (%)	71,68	64,25

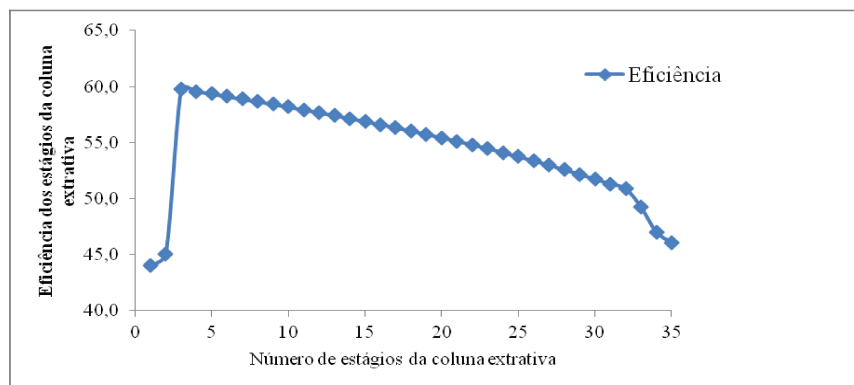
A coluna de destilação extrativa apresentou eficiência global de 71,68%, enquanto que a coluna de recuperação apresentou eficiência global de 64,25%.

#### *3.3.3.2.1 Método de cálculo da correlação de Barros e Wolf (1996)*

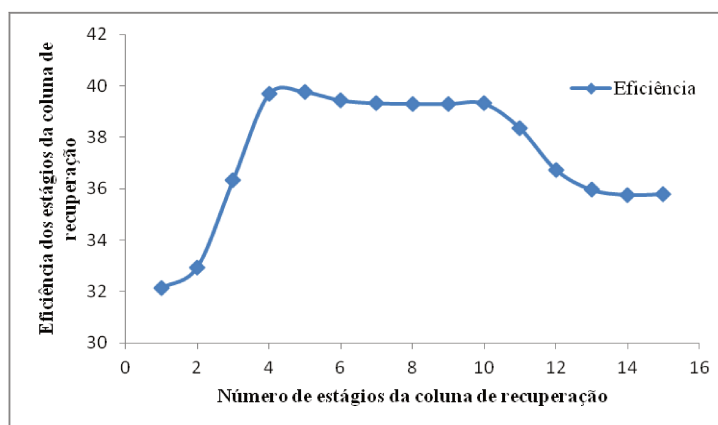
O cálculo da eficiência das colunas de destilação extrativa e de recuperação foi realizado por meio de método iterativo. Os resultados obtidos dos perfis de condutividade térmica, massa específica, difusividade, massa molar, capacidade calorífica e viscosidade do modelo de equilíbrio (eficiência de 100%), por meio do simulador Aspen Plus, foram substituídos na correlação de Barros e Wolf (1996). A eficiência de cada prato obtida por meio da correlação foi inserida no simulador para gerar novos dados dos parâmetros citados anteriormente.

O processo iterativo para o cálculo da eficiência de colunas de destilação por meio da correlação do Barros e Wolf (1996) alcançou convergência na décima iteração.

As Figuras 3.16 e 3.17 mostram o perfil da eficiência do prato para as colunas extrativas e de recuperação calculadas por meio da correlação de Barros e Wolf.



**Figura 3.16** Perfil da eficiência do prato para a coluna extrativa calculada por meio da correlação de Barros e Wolf.



**Figura 3.17** Perfil da eficiência do prato para a coluna de recuperação calculada por meio da correlação de Barros e Wolf.

#### 3.3.3.1.1 Eficiência de Murphree

Foram calculadas as purezas dos produtos das colunas de destilação extrativa e de recuperação, como também a recuperação desses produtos, considerando o método de eficiência de Murphree. A Tabela 3.13 descreve os resultados da pureza e recuperação dos produtos para diferentes eficiências.



**Tabela 3.13** Descrição dos valores de pureza e de recuperação dos componentes estudados para diferentes valores de eficiências *Murphree* para as colunas de destilação.

	Eficiência de 100%	Eficiência de 70%	Eficiência de 50%	Eficiência de 30%
<b>Coluna Extrativa</b>				
Pureza do etanol	99,7%	99,2%	96,8%	94,1%
Recuperação do etanol (D/F)	99,9%	99,4%	97,0%	94,6%
<b>Coluna de Recuperação</b>				
Pureza de Monoetilenoglicol	99,9%	99,4%	95,0%	90,2%
Pureza da água	99,4%	90,2%	59,0%	28,0%
Recuperação de Monoetilenoglicol	99,9%	99,4%	95,9%	90,2%
Recuperação de Água	99,9%	91,9%	60,1%	28,0%

A Tabela 3.13 relata a diminuição dos valores dos parâmetros analisados com a respectiva diminuição na eficiência das colunas de destilação, com destaque para a pureza e recuperação da água que apresentou redução de pureza acima de 71,0%.

### 3.4 Conclusão

Este capítulo cumpriu o *objetivo 1* desta tese, que foi o de realizar a otimização do processo de destilação extrativa utilizando como solvente o monoetilenoglicol para uma usina sucroalcooleira.

Este capítulo serve de base para os capítulos seguintes desta tese, servindo de fator comparativo para os diferentes casos que serão utilizados posteriormente, como o uso de pressão inferior a atmosférica nas colunas de destilação e uso de líquido iônico no processo.

As correlação de O'Connell e a correlação de Barros e Wolf indicaram os valores das eficiências das colunas de destilação, sendo menor que 60%.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP Nº 7, de 09/02/2011 - Publicada no Diário Oficial da União em 10/02/2011 – Retificada no Diário Oficial da União 14/04/2011.

ANUÁRIO DA CANA 2012. **Brazilian Sugar and Ethanol Guide – ProCana**. Ribeirão Preto, 2012. 456 p.

ASCO JOUCOMATIC. **Informações técnicas**. Disponível em: < [http://www.asconumatics.eu/images/site/upload/\\_pt/pdf1/00099pt.pdf](http://www.asconumatics.eu/images/site/upload/_pt/pdf1/00099pt.pdf) >. Acesso em: novembro de 2014.

ASPEN TECHNOLOGY, Inc. **Optimize chemical process with Aspen Plus**. Disponível em: < <http://www.aspentech.com/products/aspen-plus.aspx> >. Acesso em: janeiro de 2014.

BARROS, A. A. C., WOLF MACIEL, M. R. Desenvolvimento de uma correlação para o estudo da eficiência das colunas de destilação. In: 11.º Congresso de Engenharia Química, Rio de Janeiro, 271-276, 1996.

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

CGEE – CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Bioetanol combustível: uma oportunidade para o Brasil**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2009. 536 p.

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

NOLASCO JUNIOR, J. Comunicação pessoal, Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE), Novembro de 2014.

JUNQUEIRA, T. L. **Simulação de colunas de destilação convencional, extrativa e azeotrópica no processo de produção de bioetanol através da modelagem de não equilíbrio e da modelagem de estágios de equilíbrio com eficiência.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2010.

O'CONNELL, H. E. Plate efficiency of fractionating columns and absorbers. **Trans. AIChE**, 42, 741–755, 1946.

PETROBRAS – Petróleo Brasileiro S. A. **Ficha de informação de segurança de produto químico.** Disponível em: <[www.br.com.br/wps/wcm/connect/3b33fe8043a79941b531bfec2d0136c/fispq-auto-alcool-alcool-etilico-hidratado-combustivel.pdf?MOD=AJPERES](http://www.br.com.br/wps/wcm/connect/3b33fe8043a79941b531bfec2d0136c/fispq-auto-alcool-alcool-etilico-hidratado-combustivel.pdf?MOD=AJPERES)>. Acesso em: novembro de 2014.

SCHEFFLAN, R. **Teach yourself the basics of Aspen Plus.** New Jersey: John Wiley & Sons, 2011. 211p.

SINDIPETRÓLEO - Sindicato do Comercio Varejista de Derivados De Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis do Estado do Mato Grosso. **Tabelas de densidade dos combustíveis.** Disponível em: < <http://sindipetroleo.com.br/wp-content/uploads/2013/03/Tabelas-de-Densidade2.pdf>> . Acesso em: novembro de 2014.



## ***CAPÍTULO 4***

### **COMPARAÇÃO DA ENERGIA CONSUMIDA ENTRE COLUNAS ATMOSFÉRICAS E DE BAIXA PRESSÃO**

Neste capítulo foi estudada a influência da pressão da coluna de destilação no processo de destilação extrativa. O foco deste capítulo foi comparar a energia consumida em colunas de destilação atmosféricas e de baixa pressão. A meta deste capítulo foi cumprir os *objetivos 2 e 3* desta tese.

Mesmo havendo trabalhos na literatura que descrevem o processo de destilação extrativa, como os de Junqueira (2010), Figueroa (2011), Gutiérrez Hernández (2013) e Figueiredo (2009), pouco se discute sobre qual a pressão de operação ideal e os gastos energéticos do processo de baixa pressão envolvidos no processo de destilação extrativa.

Os quatro autores citados anteriormente utilizaram em seus estudos a destilação extrativa com diferentes pressões na coluna de destilação. A seguir, será estudada a influência da baixa pressão em colunas de destilação extrativas.

Foi realizada a simulação do processo de destilação extrativa com variação da pressão das colunas extrativa e de recuperação deste processo, usando como solvente o monoetilenoglicol, com o objetivo de avaliar qual a melhor pressão de operação de cada coluna e os efeitos dos diferentes tipos de pressão de operação de cada coluna.

#### **4.1 Vantagens da destilação de baixa pressão.**

Uma das vantagens da operação em baixa pressão para o sistema etanol/água é o deslocamento do azeótropo para esse sistema, como consequência da variação da pressão ocorre a variação da concentração do etanol no azeótropo etanol/água (BLACK e DITSLER, 1972).

O princípio básico da destilação não é alterado pela operação do sistema de baixa pressão (RYANS; ROPER, 1986).

As correntes de líquido e vapor operam em contracorrente e estão em equilíbrio de estágios, o líquido é “esgotado” do componente volátil e o vapor é enriquecido (KISTER, 1992).

Na destilação de baixa pressão têm-se o condensador que tem a função de separar os gases condensáveis e não condensáveis (ar) do processo de destilação, ao mesmo tempo a retirada dos gases não condensáveis do processo, por meio de uma bomba hidráulica, mantém a pressão do sistema abaixo da atmosférica.

Ryans e Roper (1986) descreveram as vantagens da operação do sistema de baixa pressão no processo de destilação; essas vantagens são:

- Alta temperatura na destilação deve ser evitada em alguns processos para prevenir reações indesejadas, degradações térmicas ou a polimerização de materiais do processo. Destilação de baixa pressão é o meio tecnicamente viável de purificar materiais sensíveis ao calor.
- Operações abaixo da pressão atmosférica aumentam a diferença de temperatura disponível para a transferência de calor. A baixa temperatura, no processo de destilação, tem a vantagem adicional de aumentar a separabilidade da mistura. Como regra, a razão da pressão de vapor para dois componentes aumentará com o decréscimo da temperatura.
- Quando a operação em baixa facilita a separação da mistura pela destilação, os custos operacionais e de capital podem ser reduzidos diminuindo a razão de refluxo requerida ou o número de estágios de equilíbrio requeridos.

- A destilação de baixa pressão pode ser utilizada quando um material tóxico é destilado, isso é requerido por razões de segurança.

Ryans e Roper (1986) também afirmaram que a destilação de baixa pressão pode gerar menores razões de refluxo gerando menores fluxos de líquido e vapor dentro da coluna, como também, melhoria na separação pela redução da temperatura da coluna.

#### **4.2 Desvantagens da operação em baixa pressão**

A principal desvantagem da destilação extrativa com pressão reduzida é a necessidade de colunas com diâmetros maiores porque o vapor é menos denso em baixas pressões (RYANS e ROPER, 1986).

A formação de baixa pressão, no processo de destilação extrativa, requer a compra, a operação e a manutenção de um sistema bombas a vácuo, sendo um processo acoplado ao processo de destilação extrativa.

Black (1980) estudou o processo de destilação extrativa de baixa pressão do sistema binário etanol/água. Ele concluiu que a produção de etanol anidro, voltada para a destilação extrativa de baixa pressão, não é atrativa porque requer um número elevado de estágios, grande razões de refluxo e alto consumo de vapor, contrário ao relatado por Ryans e Roper (1986).

Em colunas de destilação de baixa pressão, o volume específico dos vapores que ascendem a coluna é maior do que em colunas de destilação pressurizadas. O aumento do volume específico leva à necessidade de diâmetros maiores nas colunas de destilação de baixa pressão para a mesma capacidade (MOURA, 2014).

Ao utilizar o sistema de baixa pressão, o projeto do condensador do sistema de destilação extrativa pode alcançar o dobro da área de troca térmica, devido à perda de carga do condensador e menor diferença de temperatura (as colunas de destilação de baixa pressão trabalham mais frias) (MOURA, 2014).

### 4.3 Bomba de Anel Líquido

Brakling (2014) recomenda o uso da bomba de anel líquido para o processo de destilação extrativa, a qual pode ser usada como alternativa ao uso de ejetores de vapor, que permitem a entrada de líquidos e sólidos, sendo ideal para processos úmidos como filtração, secagem e destilação (RYANS; ROPER, 1986).

A pressão final de sucção de uma bomba de anel líquido é limitada pela pressão de vapor do líquido selante, em que a água é geralmente usada como agente selador de bombas para pressões acima de 0,07 atm (RYANS; ROPER, 1986).

### 4.4 Cálculos do consumo energético do modelo de baixa pressão na destilação extrativa

A base dos dados utilizados para os cálculos do gasto energético da coluna de destilação do processo de destilação extrativa foi dada por meio da Tabela 4.1. Alguns desses dados são os mesmos utilizados no *Capítulo 3* para os cálculos referentes à otimização das colunas no processo de destilação extrativa.

**Tabela 4.1** Dados referentes aos parâmetros de operação das colunas de destilação do processo de desidratação do etanol.

Especificações	Coluna Extrativa		Coluna de Recuperação
Número de estágios	35		12
Posição de alimentação	Etanol hidratado	29	8
	Solvente	4	
Tipo de condensador	Total		Total
Razão de refluxo	1,1		0,4
Vazão de destilado (kg/hr)	39630		-
Vazão de produto de fundo (kg/hr)	-		25495

Na sequência, foi realizada a variação de pressão nas colunas de destilação extrativa e de recuperação, em colunas de destilação que operam a 1,0 atm, 0,7 atm, 0,5 atm e 0,3 atm.



Foi realizado esse estudo com diferentes pressões, com colunas de um passe, com o objetivo de avaliar em qual pressão se obtém a maior redução no consumo de vapor.

As Tabelas 4.2 e 4.3 mostram os resultados das simulações para o cálculo do diâmetro da coluna, volume específico de vapor, razão de refluxo e consumo de vapor no processo para colunas de destilação de um passe.

**Tabela 4.2** Descrição dos resultados da energia consumida no refeedor e cálculo do diâmetro da coluna para estágios de um passe e variação da pressão na coluna extrativa.

	Diâmetro da coluna (m)	Volume específico de vapor (m <sup>3</sup> /kg)	Razão de refluxo	Consumo de vapor na coluna (kg vapor/l etanol)
1,0 atm	3,39	0,62	1,10	0,53
0,7 atm	2,76	0,91	0,24	0,32
0,5 atm	3,15	1,23	0,30	0,33
0,3 atm	3,74	1,98	0,36	0,33

Nota: A vazão de destilado foi de 39630 kg/h com fração mássica de etanol anidro de 0,997.

**Tabela 4.3** Descrição dos resultados da energia consumida no refeedor e cálculo do diâmetro da coluna para estágios de um passe e variação da pressão na coluna de recuperação.

	Diâmetro da coluna (m)	Volume específico de vapor (m <sup>3</sup> /kg)	Consumo de vapor na coluna (kg vapor/l etanol)
1,0 atm	1,70	1,69	0,09
0,7 atm	1,79	1,88	0,09
0,5 atm	1,84	2,43	0,08
0,3 atm	2,12	4,00	0,08

A Tabela 4.2 mostra como resultados que o aumento do diâmetro da coluna extrativa em relação à diminuição da pressão na coluna, para as pressões menores que a atmosférica. Esse aumento do diâmetro em colunas de baixa pressão teve por base o aumento do volume específico

do vapor em menores pressões de operação da coluna extrativa. É interessante notar que os resultados para pressões de 0,7 e 0,5 atm apresentaram diâmetro da coluna extrativa menor que para coluna extrativa que opera a pressão atmosférica. Essa diminuição no diâmetro da coluna teve como base a redução da razão de refluxo para pressões menores que a pressão atmosférica, mas que apresentou aumento no diâmetro da coluna, razão de refluxo e volume específico quanto menor foi a pressão abaixo de 1,0 atm.

A Tabela 4.2 também mostrou que a redução do consumo de vapor de quase a metade em colunas de destilação extrativas que operam a pressões menores que 1,0 atm em comparação com colunas de destilação extrativas atmosféricas, fator esse evidenciado pela diminuição da razão de refluxo.

A Tabela 4.3 mostrou o aumento do diâmetro da coluna de recuperação, em menores pressões, diretamente proporcional ao aumento do volume específico do vapor em colunas de recuperação. O consumo de vapor da coluna de recuperação apresentou pequena variação para os níveis de pressões apresentados.

#### **4.5 Cálculos do gasto de energia em colunas de destilação que operam a 1,0 atm e 0,3 atm.**

Foi realizado um estudo comparativo sobre o consumo de energia, no processo de destilação extrativa, entre as colunas de destilação deste processo considerando que operam a 1,0 atm e 0,3 atm. Nesse estudo foi calculado o consumo de vapor necessário requerido pelos refeedores para aquecimento da solução no fundo das colunas e a energia gerada pelas turbinas a vapor que disponibilizam o vapor consumido nos refeedores.

Foi considerado que o vapor utilizado pelos refeedores provém numa caldeira a vapor e esse vapor alimenta, primeiramente, uma turbina de contrapressão a que opera a 65 bar e 480°C e, posteriormente, o vapor de escape dessa turbina alimenta os refeedores das colunas de destilação do processo de destilação extrativa.

A temperatura no fundo das colunas, fornecida pelos resultados das simulações no Aspen Plus®, são dadas pela Tabela 4.4:

**Tabela 4.4** Temperaturas do líquido no fundo da coluna extrativa e de recuperação para diferentes pressões, dadas pelo simulador Aspen Plus®.

	Coluna Extrativa	Coluna de Recuperação
1,0 atm	141°C	198°C
0,3 atm	96°C	164°C

Os dados da Tabela 4.4 são confirmados por meio da curva de equilíbrio da mistura monoetilenoglicol/água mostrados no Apêndice por meio da Figura A.8.

Nolasco Junior (2014) recomendou que a temperatura do vapor de alimentação do refeedor deve ser acima de 15°C em relação à temperatura da solução no fundo da coluna de destilação. A Tabela 4.5 utilizou parâmetros de vapor saturado na alimentação do refeedor, considerando que a temperatura do vapor fosse 15°C acima do que o valor do líquido no fundo da coluna (Tabela 4.4). A Tabela 4.5 mostra os valores da temperatura e pressão de vapor saturado que terá como objetivo de calcular o consumo de vapor no processo.

**Tabela 4.5** Temperatura do vapor saturado alimentado no refeedor com sua respectiva pressão.

	Coluna Extrativa	Coluna de Recuperação
1,0 atm	179°C/10 bar	217°C/22 bar
0,3 atm	127°C/2,5 bar	179°C/10 bar

Fonte: Asco Joucomatic (2014).

Nesse estudo para o cálculo do consumo de vapor no processo foram utilizados os dados descrito nas Tabelas 4.2 e 4.3 para as pressões de 1,0 atm e 0,3 atm, assim como, a vazão de etanol produzido, que foi de 49537,5 litros de etanol anidro por hora. A Tabela 4.6 descreve os resultados para o consumo de vapor nas colunas de destilação.

**Tabela 4.6** Descrição do consumo de vapor em cada coluna que opera a diferentes pressões.

	Consumo de vapor na coluna extrativa (kg vapor/h)	Consumo de vapor na coluna de recuperação (kg vapor/h)	Total do processo (kg vapor/h)
1,0 atm	26254,9	4458,4	30713,3
0,3 atm	16347,4	3963,0	20310,4

A Tabela 4.6 mostra que ao utilizar 0,3 atm, ao invés de 1,0 atm, houve redução no consumo de vapor igual a 33,7% ao comparar o consumo total das colunas do processo de destilação extrativa, com diferença de 10402,9 kg de vapor/h.

Para calcular a potência gerada pelas turbinas do processo de destilação extrativa foi utilizado o software Turbine Steam - Consumption Calculator®. Esse software realizou o cálculo do consumo específico de vapor considerando a temperatura e pressão de entrada do vapor (65 bar/480 °C), a pressão de saída (Tabela 4.5) e a eficiência da turbina (85%, dadas por Alves (2011)). Os dados do consumo específico do vapor são dados pela Tabela 4.7.

**Tabela 4.7** Consumo específico de vapor para as colunas extrativas e de recuperação em diferentes pressões.

	Consumo de vapor na coluna extrativa (kg vapor/kW.h)	Consumo de vapor na coluna de recuperação (kg vapor/kW.h)
1,0 atm	8,45	13,42
0,3 atm	5,55	8,45

Com os dados das Tabelas 4.6 e 4.7 temos que a potência gerada pela turbina é representada pela Tabela 4.8.

**Tabela 4.8** Descrição dos resultados para a potencia gerada pelas turbinas do processo de destilação extrativa.

	Potência gerada pela turbina cujo vapor alimenta a coluna extrativa (kW)	Potência gerada pela turbina cujo vapor alimenta a coluna de recuperação (kW)	Potência total gerada pelas duas turbinas do processo de destilação (kW)
1,0 atm	3108,2	332,2	3440,4
0,3 atm	2943,0	469,2	3412,2

Como existe o excedente de vapor de 10402,9 kg de vapor/h não consumidos no processo que opera a 0,3 atm, foi então realizado o cálculo desse excedente considerando que a pressão de exaustão da turbina seja de 2,5 atm.

A potência gerada pela turbina pelo o excedente de vapor, que apresentou consumo específico de vapor de 5,55 kg vapor/kW.h a 2,5 bar, foi de 1873,1 kW. Assim, a potência total gerada pelas turbinas no processo de destilação extrativa em colunas que operam a 0,3 atm passou de 3412,2 para 5285,3 kW.

O processo de destilação extrativa apresentou um aumento de 53,62% ao utilizar o processo com colunas que operam a 0,3 atm em relação as colunas que operam a 1,0 atm.

Como o excedente de energia ao utilizar colunas de baixa pressão foi de 1844,9 kW ou 1,845 MW, é possível realizar o cálculo do ganho financeiro ao utilizar esse tipo de coluna. Para realização desse cálculo foi considerado que:

- A usina sucroalcooleira opera durante o dia inteiro.
- O período de operação desta usina, ou o período de safra, é de 186 dias (*Larson et al.*, 2001).
- O custo de 1 MW.h gerado é de 132,4 reais (Ministério de Minas e Energia, 2014).

Com os valores acima apresentados e considerando o excedente de vapor em colunas de baixa pressão foi constatado que o ganho financeiro foi próximo de 1,1 milhão de reais.

#### 4.6 Cálculos de potência de bombas hidráulicas para sistemas de baixa pressão no setor sucroalcooleiro

Para o cálculo da potência da bomba de vácuo de anel líquido foi necessário prever os dados referentes ao volume total das colunas e as vazões de entrada e saída dos produtos, sendo estimados por Cartianu (2014) (comunicação pessoal). A estimação da potência da bomba vácuo de anel líquido realizada por Cartinu (2014) teve por finalidade a realização de cálculos como é realizado para um projeto industrial.

A Tabela 4.6 descreve os dados necessários utilizados para estimar a potência da bomba da hidráulica de anel líquido.

**Tabela 4.9** Dados referentes aos parâmetros de operação dos equipamentos no processo de destilação extrativa necessários para o cálculo da potência da bomba.

Equipamento	Coluna Extrativa	Coluna de recuperação
Diâmetro da coluna (m)	3,4	1,8
Altura da coluna (m)	21,0	9,0
Volume da coluna (m <sup>3</sup> )	190,7	22,9
<b>Entrada</b>		
MEG (m <sup>3</sup> /h // kg/h)	23,00 // 25.500	-
Etanol hidratado (m <sup>3</sup> /h // kg/h)	52,86 // 42.500	-
Mistura MEG/água (m <sup>3</sup> /h // kg/h)	-	25,80 // 28.300
<b>Saída</b>		
Etanol anidro (m <sup>3</sup> /h // kg/h)	44,40 // 39.630	-
Mistura MEG/água (m <sup>3</sup> /h // kg/h)	25,80 // 28.300	-
Água (m <sup>3</sup> /h // kg/h)	-	2,90 // 2.900
MEG (m <sup>3</sup> /h // kg/h)	-	23,00 // 25.495

Os cálculos referentes à potência das bombas de vácuo de anel líquido foram estimados por Cartianu (2014). Foi considerado para estabilização da pressão na coluna o tempo de 15 minutos na coluna extrativa, e de 10 minutos na coluna de recuperação. A faixa de segurança adotada foi de 10%.

A Tabela 4.7 descreve os dados referentes ao cálculo da bomba de anel líquido realizada por Cartianu (2014).

**Tabela 4.10** Descrição dos resultados da vazão de gases não condensáveis succionados pela bomba de anel líquido e a respectiva potência da bomba necessária para manter a baixa pressão na coluna.

Equipamento	Coluna Extrativa		Coluna de recuperação	
	Vazão (m <sup>3</sup> /h // CFM <sup>2</sup> )	Potência (hp // kW)	Vazão (m <sup>3</sup> /h // CFM)	Potência (hp // kW)
0,7 atm	978,0 // 576,6	40,0 // 29,8	118,0 // 69,4	10,0 // 7,5
0,5 atm	1157,0 // 680,0	60,0 // 44,7	209,0 // 123,0	15,0 // 11,2
0,3 atm	1304,0 // 767,5	75,0 // 55,9	550,0 // 323,7	40,0 // 29,8

Segundo Iwakabe et al. (2006), o fator de (1:3) é assumido para converter o trabalho requerido pela bomba em equivalência de trabalho térmico.

A Tabela 4.8 converte os dados da potência da bomba hidráulica, descritos pela Tabela 4.7 em “kW”, em equivalente potência e energia térmica, segundo relatado por Iwakabe et al. (2006).

<sup>2</sup> CFM significa pés cúbicos por minuto.

**Tabela 4.11** Descrição dos resultados da potência e respectiva energia consumida pela bomba de anel líquido.

	Coluna Extrativa		Coluna de recuperação	
	Potência convertida (1:3 kW)	Energia consumida pela bomba (kg vapor/litro de etanol)	Potência convertida (1:3 kW)	Energia consumida pela bomba (kg vapor/litro de etanol)
0,7 atm	29,8//89,4	0,002	7,5//22,5	0,001
0,5 atm	44,7//134,1	0,004	11,2//33,6	0,001
0,3 atm	55,9//167,7	0,004	29,8//89,4	0,002

A Tabela 4.8 mostra que a energia consumida pela bomba hidráulica é menor que 2% em relação à energia consumida no refeedor, como descrito nas Tabelas 4.2 e 4.3. Isso evidencia que a energia para a produção de baixa pressão é pouco relevante em comparação com a energia consumida no refeedor.

#### 4.6 Conclusão

Os resultados mostram que com a diminuição da pressão na coluna extrativa, utilizando como solvente o monoetilenoglicol, houve o decréscimo de etanol anidro produzido, isso mostra que para produzir a mesma quantidade de etanol anidro da coluna atmosférica são necessárias colunas maiores.

Os dados revelam que a energia consumida pela bomba hidráulica é pequena em relação ao gasto energético no refeedor da coluna de destilação. O gasto da energia consumida pela bomba hidráulica corresponde a menos de 1% da energia consumida no refeedor para o caso da coluna extrativa, e alcança até 3% em relação à energia consumida no refeedor para o caso da coluna de recuperação.

Os resultados obtidos neste capítulo corroboraram os relatos de Moura (2014) de que os custos de projeto de colunas de baixa pressão são o maior empecilho na implementação deste



processo. Com o aumento de diâmetro e com a baixa pressão, ambos os fatores necessitam de paredes de aço inox mais espessas (maiores que 0,5 polegadas) e anéis de vácuo a cada 0,5-1,0 metro, esses são os maiores problemas do processo de destilação de baixa pressão, como foi demonstrado neste capítulo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, M. **Estudo de sistemas de cogeração em usinas de açúcar e álcool, com utilização do bagaço e palha da cana.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2011.

ASCO JOUCOMATIC. **Informações técnicas.** Disponível em: < [http://www.asconumatics.eu/images/site/upload/\\_pt/pdf1/00099pt.pdf](http://www.asconumatics.eu/images/site/upload/_pt/pdf1/00099pt.pdf) >. Acesso em: novembro de 2014.

BLACK, C. Distillation modeling of ethanol recovery and dehydration process for ethanol and gasohol". **Chemical Engineering Progress**, 76(9), 78-85, 1980.

BLACK, C.; DITSLER, D. Dehydration of aqueous ethanol mixtures by extractive distillation. **Advances in Chemistry Series**, v. 115, p. 1-15, 1972.

BRAKLING, P. Comunicação pessoal, Vácuo Industrial Engenharia e Comércio, Março de 2014.

CARTIANU, D. P. N. Comunicação pessoal, ND Vácuo, Março de 2014.

FIGUEIREDO, M. F. **Obtenção de etanol anidro via destilação extrativa: simulação e otimização.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2009.

FIGUEROA, J. E. J **Análise e otimização do processo de obtenção de etanol anidro, empregando líquidos iônicos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2011.

GUTIÉRREZ HERNÁNDEZ, J. P. **Extractive distillation with ionic liquids as solvents: selection and conceptual process design.** Dissertação (Doutorado) – Eindhoven University of Technology. Enschede, 2013.

IWAKABE, K.; NAKAIWA, M.; HUNAG, K.; NAKANISHI, T.; ROSJORDE, A.; OHMORI, T. Energy saving in multicomponent separation using an internally heat integrated distillation column (HIDiC). **Applied Thermal Engineering**, v. 26, p. 1362-1370, 2006.

JUNQUEIRA, T. L. **Simulação de colunas de destilação convencional, extrativa e azeotrópica no processo de produção de bioetanol através da modelagem de não equilíbrio e da modelagem de estágios de equilíbrio com eficiência.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2010.

KISTER, H. Z. **Distillation design.** New York, NY: McGraw-Hill, 1992. 710 p.

LARSON, E. D.; WILLIAMS R. H.; LEAL, M R. L. V. A review of biomass integrated-gasifier/gas turbine combined cycle technology and its application in sugarcane industries, with an analysis for Cuba. **Energy for Sustainable Development**, v. 05, n. 01, pp. 54-76. 2001.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Leilões de energia elétrica. Disponível em: <[http://www.mme.gov.br/programas/leiloes\\_de\\_energia/menu/leiloes\\_realizados/leiloes\\_de\\_energia\\_nova.html](http://www.mme.gov.br/programas/leiloes_de_energia/menu/leiloes_realizados/leiloes_de_energia_nova.html)>. Acesso em: novembro de 2014.

MOURA, A. G. Comunicação pessoal, Raízen Energia S/A, Março de 2014.

NOLASCO JUNIOR, J. Comunicação pessoal, Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE), Novembro de 2014.

RYANS, J. L.; ROPER, D. L. **Process vacuum system design and operation.** New York: McGraw-Hill, 1986. 356p.



## ***CAPÍTULO 5***

### **SIMULAÇÃO DA DESTILAÇÃO EXTRATIVA USANDO O SOLVENTE CLORETO DE 1-METILIMIDAZÓLIO (LÍQUIDO IÔNICO)**

Neste capítulo foi realizada a simulação do processo de destilação extrativa utilizando como solvente um líquido iônico (LI). Este capítulo teve por meta cumprir os objetivos *quatro e cinco* desta tese.

#### **5.1 Parâmetros para a simulação do processo de destilação extrativa com líquido iônico**

O processo de destilação extrativa, como já descrito no Capítulo III, é formado por duas colunas de destilação. A primeira coluna é chamada de coluna extrativa, onde é alimentado o solvente (líquido iônico) e o etanol hidratado. A segunda coluna é denominada de coluna de recuperação, em que é realizada a recuperação do solvente. O modelo usado para essa simulação foi o NRTL-RK (*Non-Random Two-Liquid - Redlich-Kwong*), ou seja, para os cálculos dos coeficientes de atividade e de fugacidade.

O líquido iônico (solvente) utilizado nesta tese foi o cloreto de 1-metilimidazólio, pois ainda não havia sido usado e também foi encontrados dados de pressão de vapor para vários sistemas ao ser utilizado um ebulliômetro quasi-estático. O experimento realizado com o ebulliômetro quase-estático gerou dados de pressão de vapor contendo sistemas binários, que foram correlacionados com o modelo NRTL, segundo descrito por Shen et al. (2011). Os dados descritos por Shen et al. (2011) serão apresentados neste capítulo.

Os dados operacionais referentes à simulação são descritos por meio da Tabela 5.1, utilizando dados otimizados do processo de destilação extrativa com o solvente monoetilenoglicol da Tabela 3.11.

**Tabela 5.1** Dados referentes aos parâmetros de operação das colunas de destilação do processo de desidratação do etanol.

Especificações	Coluna Extrativa	Coluna de Recuperação
Número de estágios	35	12
Pressão da coluna (kPa)	101,3	101,3
Posição de alimentação	Etanol hidratado	29
	Solvente	4
Tipo de condensador	Total	Total
Razão de refluxo	1,1	0,3
Concentração de etanol anidro no destilado (% , em massa)	99,7	4,0
Vazão de destilado (kg/hr)	39630	-
Vazão de produto de fundo (kg/hr)	-	25495

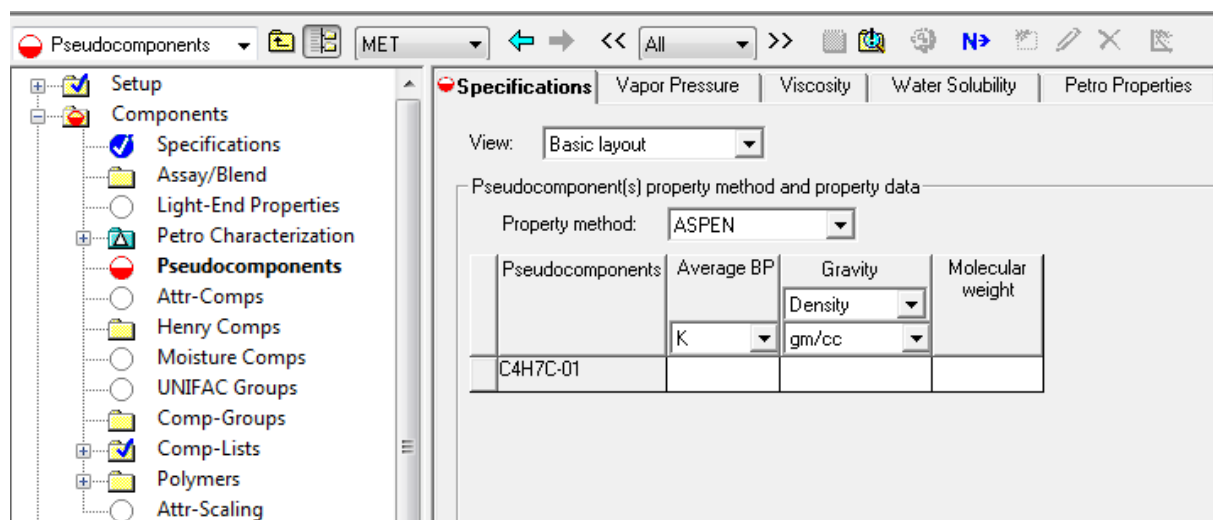
Outro passo necessário foi escolher o líquido iônico (LI) a ser utilizado nas simulações, já que o processo de destilação extrativa já foi estudado com o uso do solvente monoetilenoglicol.

O banco de dados do Aspen Plus apresenta mais de 24 mil componentes, entre eles vários líquidos iônicos. Ao inserir um dos líquidos iônicos do banco de dados do simulador (*Components > Specifications > Component ID (LI) > Type (Conventional)*) e compilar o programa, este apresentou erro de convergência.

Esse erro de convergência estava relacionado à falta de parâmetros no modelo de pressão de vapor do líquido iônico cloreto de 1- metilimidazólio ([MIm]Cl). Esses parâmetros estão relacionados aos coeficientes da equação da pressão de vapor da equação de Antoine, em que o simulador utilizou os valores que estavam no *default*. O banco de dados do Aspen Plus, versão 7.3, não possui banco de dados completo referente aos componentes chamados líquidos iônicos.

A alternativa, em relação ao caso anterior, para que pudesse ser realizada a simulação foi considerar o cloreto de 1- metilimidazólio como pseudocomponente. O pseudocomponente é

utilizado para representar componentes no qual uma composição não é conhecida, sendo representada pela Figura 5.1.



**Figura 5.1** Representação da simulação realizada pelo simulador Aspen Plus.

Os dados do cloreto de 1- metilimidazólio inseridos no simulador, coletados na literatura, para opção de pseudocomponente são de densidade de  $1,183 \text{ g/cm}^3$  (LOPES e PADUA, 2006), temperatura de ebulição de 504,85 K e massa molar de 118,565 g/mol (GUIDECHEM, 2014).

O outro passo foi inserir no simulador os parâmetros de interação binária, do ternário etanol/água/cloreto de 1- metilimidazólio para que fosse realizada a compilação da simulação (*Components > Specifications > Component ID (LI) > Type (Pseudocomponent)*).

A caixa de diálogo DECHEMA (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen - Sociedade para Engenharia Química e Biotecnologia), em *Properties > Parameters > Binary Interaction > NRTL-1 > DECHEMA*, é utilizada para inserir parâmetros binários para os modelos NRTL, Wilson e UNIQUAC retirados diretamente da coleta de dados DECHEMA. Os valores inseridos são convertidos em unidades apropriadas e formas funcionais para uso no *Aspen Physical Property System*.

O simulador possui a opção de inserir os valores de interação binária conforme descrito na Figura 5.2:

DECHEMA NRTL Binary Parameters

Enter NRTL parameters in DECHEMA format

Component I: WATER Component J: ETHANOL

Parameters source

☒ VLE ☐ LLE

A1J: 1341,32 cal/mol

A2J: -122,086 cal/mol

ALPHA: 0,3008

R = 1.98721 cal/mol · K

OK Cancel

**Figura 5.2** Representação dos dados de interação binária realizada pelo simulador Aspen Plus.

Shen et al. (2011) estudaram o efeito do líquido iônico cloreto de 1- metilimidazólio ([MIm]Cl) no equilíbrio líquido-vapor da água, etanol, metanol e da mistura etanol/água. Shen et al. (2011) previram pelo modelo NRTL a pressão de vapor para o sistema ternário, com base em parâmetros de interação binária, mostrados na Tabela 5.2.

**Tabela 5.2** Coeficientes de interação binária para a mistura etanol/água e cloreto de 1- metilimidazólio.

Sistema binário	$A_{ij}$ (J/mol)	$A_{ij}$ (cal/mol)	$A_{ji}$ (J/mol)	$A_{ji}$ (cal/mol)	$\alpha_{ij}$
{ Água (i) + Etanol (j) }	5615,84	1341,32	-511,16	-122,09	0,30
{ Água (i) + [MIm]Cl (j) }	362,36	86,55	-6692,57	-1598,49	0,43
{ Etanol (i) + [MIm]Cl (j) }	3332,73	796,01	-3602,46	-860,43	0,30

Fonte: Shen et al. (2011). Em que  $A_{ij}$  é o parâmetro de interação binária e  $\alpha_{ij}$  é o fator de não-aleatoriedade.

Os valores de cada parâmetro binário descrito na Tabela 5.2 foram inseridos na caixa de diálogo representado pela Figura 5.2.

Com a inserção dos parâmetros do pseudocomponente e de interação binária, no simulador Aspen Plus, a simulação foi realizada sem erros de convergência.



Os dados deste capítulo, assim como do Capítulo III, foram baseados em uma usina sucroalcooleira que tem capacidade de moagem de 15000 toneladas de cana moídas por dia. Com o fator de conversão de 85 litros de etanol por tonelada de cana (CGEE, 2009) e densidade de 0,8 g/ml têm-se uma produção igual a 42.500 kg de etanol hidratado por hora. O etanol hidratado é utilizado para alimentação da coluna de destilação extrativa para produção de etanol anidro.

Foi utilizada nas simulações concentração de 93,0% de etanol hidratado na alimentação e 99,7%, em massa, de etanol anidro como produto da coluna de desidratação. As concentrações de etanol hidratado e anidro, utilizadas nesta simulação, se encontram dentro das especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2011).

## **5.2 Resultados da simulação de destilação extrativa com líquido iônico**

Os resultados obtidos da destilação extrativa com o solvente cloreto de 1- metilimidazólio (líquido iônico) foi comparado com os resultados obtidos da destilação com o solvente monoetilenoglicol. A seguir, encontra-se a descrição destes resultados.

### **5.2.1 Razão S/F**

Com as especificações da simulação, para que fosse produzido o etanol anidro à concentração de 99,7%, em massa, foi necessária a alimentação igual a 15.000 kg/h de cloreto de 1- metilimidazólio. A razão S/F para o caso do etanol com cloreto de 1- metilimidazólio foi de 0,353 (15.000 kg/h de cloreto de 1- metilimidazólio e 42.500 kg/h de etanol alimentados).

Este valor está dentro do valor recomendado por Ullmann e Elvers (2011), em que os autores relataram que para que se tenha uma suficiente separação, na destilação, deve haver uma razão de 30 a 50%, ou 0,3 a 0,5 em massa, de líquido iônico e soluto.

A razão (S/F) de massa de líquido iônico em relação à massa de soluto (etanol hidratado) foi de 35,3%, enquanto que para o monoetilenoglicol foi de 60,0%, ou 0,60.

### **5.2.2 Número de estágios teóricos**

Foi realizada a análise de sensibilidade para verificar o número mínimo de estágios das colunas de desidratação e de recuperação, usando como solvente líquido iônico no processo de desidratação do etanol.

Para a coluna extrativa, a análise de sensibilidade mostrou que o número de estágios necessários para obter concentração de etanol anidro acima de 99,7% em massa foi de 35.

Para a coluna de recuperação, o número de estágios calculados para obter no fundo a concentração de cloreto de 1- metilimidazólio, acima de 99,8%, variou de 12 a 15 estágios.

A coluna de recuperação com 12 estágios apresentou valor de concentração de cloreto de 1- metilimidazólio no fundo da coluna de 99,99%, em massa.

A alimentação da coluna extrativa apresentou convergência e fração mássica de etanol acima de 0,997 de etanol anidro, com alimentação no estágio 4 e 29 do líquido iônico e etanol hidratado, respectivamente, conforme descrito na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3** Resultados das posições de alimentação no topo (cloreto de 1- metilimidazólio) e fundo (etanol hidratado) para a coluna de destilação extrativa.

Estágio de alimentação de MEG	Fração mássica de etanol no topo	Fração mássica de LI no fundo	Estágio de alimentação de etanol	Fração mássica de etanol no topo	Fração mássica de LI no fundo
2	0,96388	0,99544	27	0,99709	0,8398
3	0,99896	0,99998	28	0,99709	0,8398
<b>4</b>	<b>0,99897</b>	<b>0,99998</b>	<b>29</b>	<b>0,99709</b>	<b>0,8398</b>
5	0,99897	0,99998	30	0,99709	0,8398
6	0,99897	0,99998	31	0,99708	0,8398
7	0,99893	0,99997	32	0,99702	0,8398

A Figura 5.3 mostra a variação da posição de alimentação na coluna extrativa e a fração mássica dos produtos de topo de e fundo desta mesma coluna.

**Tabela 5.4** Resultado da análise da sensibilidade das posições de alimentação da mistura água/líquido iônico na coluna de recuperação.

Estágio de alimentação de MEG	Fração mássica de água no topo	Fração mássica de etanol no topo	Fração mássica de LI no topo	Fração mássica de LI no fundo
2	0,96385	0,013	0,02	0,995
3	0,99896	0,001	4,51E-06	1,000
4	0,99897	0,001	5,45E-10	1,000
5	0,99897	0,001	1,71E-13	1,000
6	0,99897	0,001	6,50E-15	1,000
7	0,99895	0,001	2,71E-05	0,999

A Tabela 5.4 mostra que os estágios 04 a 06 apresentaram valores de fração de água no topo de mesma ordem, mas apresentou como vantagem no estágio 06 o menor valor de líquido iônico como produto de topo da coluna de recuperação.

### 5.2.3 Razão de refluxo

As colunas de destilação extrativa e de recuperação apresentaram 0,7 e 0,4 entre as menores razões de refluxo, respectivamente, ao utilizar como solvente o cloreto de 1-metilimidazólio.

Ao comparar os resultados para a coluna de destilação extrativa, o solvente monoetilenoglicol apresentou razão de refluxo de 1,1, enquanto que o cloreto de 1-metilimidazólio apresentou razão de refluxo de 0,7, mostrando a vantagem da utilização deste solvente.

A Tabela 5.5 descreve os resultados da energia consumida no refeedor ao variar a razão de refluxo na coluna de destilação extrativa.

**Tabela 5.5** Descrição dos resultados da análise de sensibilidade para a variação da razão de refluxo na coluna de destilação extrativa, utilizando como solvente o líquido iônico.

Razão de refluxo na coluna de destilação	Fração mássica de etanol anidro produzido	Fração mássica de água no topo	Fração mássica LI no fundo	Calor consumido pelo refeedor (kW)	Consumo de vapor na coluna (kg vapor/l etanol)
0,6	0,9961	3,86E-3	0,84	3913,48	0,10
<b>0,7</b>	<b>0,9971</b>	<b>3,19E-03</b>	<b>0,84</b>	<b>4851,89</b>	<b>0,13</b>
0,8	0,9971	3,01E-03	0,84	5783,55	0,15
0,9	0,9972	2,97E-03	0,84	6717,73	0,18
1,0	0,9972	2,96E-03	0,84	7652,70	0,20
1,1	0,9972	2,98E-03	0,84	8588,28	0,22

Ao comparar a razão de refluxo, com utilização dos solventes monoetilenoglicol e cloreto de 1- metilimidazólio, verificou-se que o consumo de vapor no processo reduziu em aproximadamente 46,0% ao se utilizar o líquido iônico na coluna extrativa.

Foi também realizado um estudo para variação da razão de refluxo na coluna de recuperação e apresentou como resultado fração mássica de água no topo igual a 0,99 da coluna de recuperação e consumo de vapor de 0,11 kg de vapor/litro de etanol anidro para razão de refluxo de 0,9.

#### 5.2.4 Variação na temperatura na alimentação do líquido iônico

Foi realizada a análise de sensibilidade para a variação da temperatura na corrente de líquido iônico.

Com a redução de 20 °C na temperatura da corrente de entrada no líquido iônico houve o aumento na carga térmica do refeedor de apenas 2,3% e média de consumo de energia no refeedor igual a 9,77 kWh/t cana. A Tabela 5.5 mostra os valores referentes à análise de sensibilidade realizada para a coluna extrativa, com variação na temperatura da corrente de alimentação de solvente.

**Tabela 5.6** Descrição dos resultados da análise de sensibilidade para a variação da temperatura na corrente de alimentação de solvente líquido iônico, para razão de refluxo igual a 0,7.

Temperatura (°C)	Concentração de etanol no topo (% , massa)	Concentração de LI no fundo (% , massa)	Concentração de água no fundo (% , massa)	Carga térmica do retervedor (kW)	Consumo de vapor na coluna (kg vapor/l etanol)
90	0,997	0,84	0,16	4944,14	0,129
95	0,997	0,84	0,16	4916,61	0,129
<b>100</b>	<b>0,997</b>	<b>0,84</b>	<b>0,16</b>	<b>4888,75</b>	<b>0,128</b>
105	0,997	0,84	0,16	4860,53	0,127
110	0,997	0,84	0,16	4831,98	0,126

Observou-se que a variação da energia com a mudança de temperatura não sofreu significativas alterações com a corrente de alimentação do líquido iônico, fazendo a mesma comparação com a variação da temperatura da corrente de etanol hidratado que sofreu significativa alteração.

Para o líquido iônico, a perda de massa no processo foi de 0,001 kg/h na coluna extrativa e 3,4 kg/h na coluna de recuperação.

### 5.2.5 Variação na temperatura do etanol hidratado

Foi realizada a análise de sensibilidade para a variação da temperatura na corrente de etanol hidratado. A análise de sensibilidade mostrou que, para a variação de temperatura de etanol hidratado de 80 a 120 °C, houve decréscimo de energia igual 10,5%.

Os resultados mostraram que houve variação na carga térmica do retervedor devido à mudança da temperatura do etanol. Para a mesma temperatura na corrente de etanol hidratado (81,7 °C), usando como solvente monoetilenoglicol e líquido iônico, a energia no retervedor foi de 9,74 e 8,13 kWh/t cana, respectivamente. Esses valores apresentam um decréscimo de 47,8%,

na temperatura de 81,7 °C de etanol, quando utilizado o cloreto de 1- metilimidazólio ao invés do monoetilenoglicol.

A Tabela 5.6 mostra os valores referentes à análise de sensibilidade realizada para a coluna extrativa, com variação na temperatura da corrente de alimentação de etanol.

**Tabela 5.7** Descrição dos resultados da análise de sensibilidade para a variação da temperatura na corrente de alimentação de etanol, para razão de refluxo igual a 0,7.

Temperatura (°C)	Concentração de etanol no topo (% , massa)	Concentração de LI no fundo (% , massa)	Concentração de água no fundo (% , massa)	Carga térmica do refeedor (kW)	Consumo de vapor na coluna (kg vapor/l etanol)
80	99,7	84,0	16,0	4871,31	0,128
81,7	99,7	84,0	16,0	4838,35	0,127
90	99,7	84,0	16,0	4675,86	0,122
100	99,7	84,0	16,0	4476,67	0,117
110	99,7	84,0	16,0	4273,78	0,112
120	99,7	84,0	16,0	4067,31	0,106

### 5.2.6 Refevedor

Foi realizada a simulação com o líquido iônico cloreto de 1- metilimidazólio, usado como solvente no processo de destilação extrativa, e realizada a comparação com os dados simulados do processo de destilação com monoetilenoglicol (MEG).

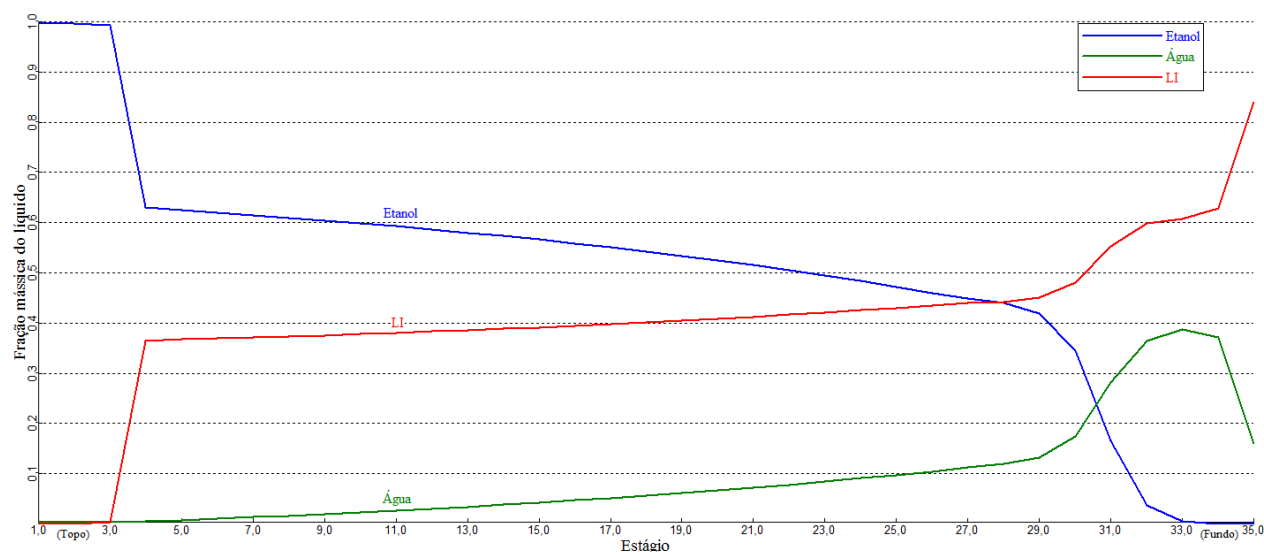
O processo de destilação extrativa com LI apresentou energia consumida no refeedor (coluna extrativa) igual a 15,27 kWh/t cana, ficando abaixo do valor relatado para o caso com MEG que foi de 16,30 kWh/ t cana, para as mesmas posições de alimentações. Esse resultado apresentou a diminuição de 26,4% de energia, além da separação etanol/água com menor quantidade de solvente.

Para a coluna de recuperação, com operação a pressão atmosférica, o refeedor atingiu valor igual a 8,56 kWh/t cana, para o caso com LI, enquanto que a coluna de recuperação, que usa como solvente o MEG, apresentou energia consumida no refeedor igual a 8,00 kWh/t cana, representando um aumento de 7,0% a utilização do LI.

### 5.2.7 Composição mássica do líquido na coluna extrativa

Foi realizada a análise gráfica da composição líquida dos componentes para a variação da razão de refluxo, energia no refeedor e posição de alimentação para a coluna extrativa, usando como solvente o líquido iônico cloreto de 1- metilimidazólio.

A Figura 5.4 apresenta o caso inicial da composição líquida através da coluna extrativa, representados pelo etanol, água e líquido iônico. A posição de alimentação de etanol hidratado está no prato 29 e a posição do solvente está no prato 4, com razão de refluxo igual a 0,7.

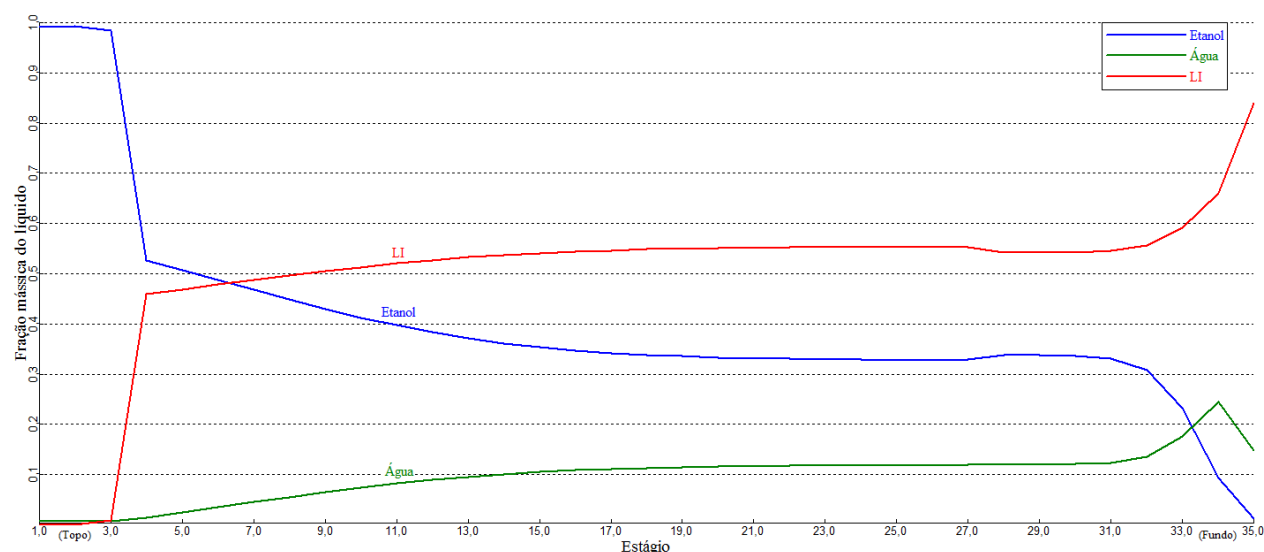


**Figura 5.3** Variação da composição líquida através da coluna de destilação extrativa, segundo dados da Tabela 5.1. Nota: A energia do refeedor, para os parâmetros apresentados nesta figura foi de 9,70 kWh/t cana (4851,89 kW).

Ao comparar a Figura 5.4 com a Figura 3.8 (processo com utilização do solvente MEG) observa-se que a concentração de solvente (líquido iônico) apresenta pouca variação ao longo de

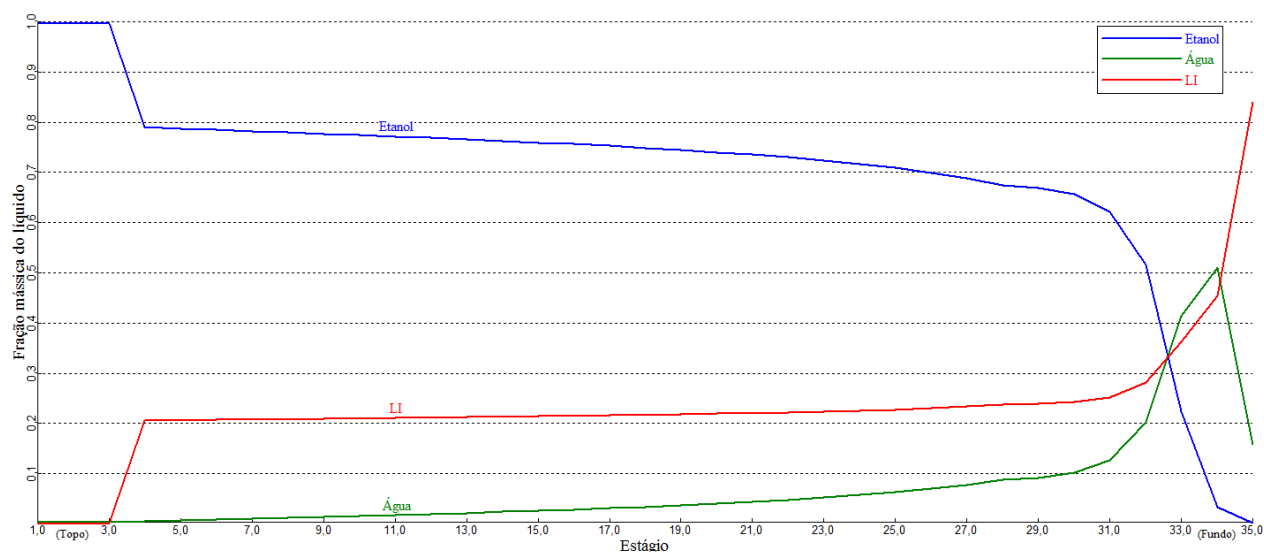
toda a coluna extrativa. A Figura 5.4 mostra que a concentração de líquido iônico é estável na maior parte da coluna extrativa, em média de 40,0% (entre os estágios 4 a 27), mostrando que é um material menos volátil e que sofre menos alterações com a variação da temperatura ao longo da coluna extrativa.

As Figuras 5.5 e 5.6 descrevem a variação da composição líquida com variação da razão de refluxo de 0,5 e 1,5.



**Figura 5.4** Variação da composição líquida através da coluna de destilação extrativa, para razão de refluxo igual a 0,5. Nota: A energia do refeedor para os parâmetros apresentados nesta figura foi de 6,10 kWh/t cana (3053,19 kW).

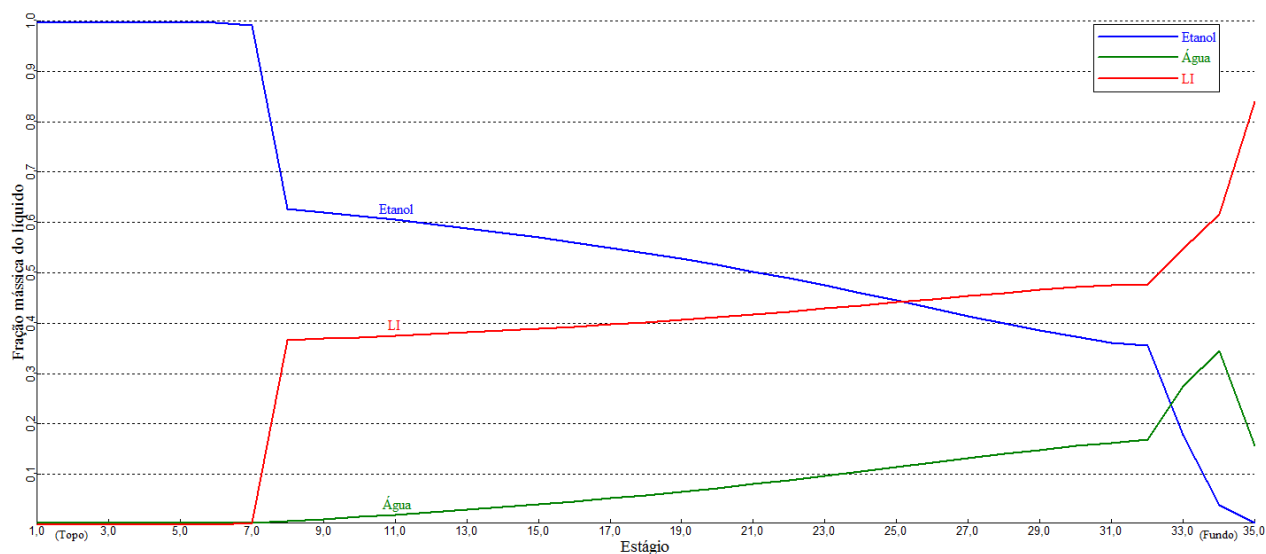




**Figura 5.5** Variação da composição líquida através da coluna de destilação extrativa, para razão de refluxo igual a 1,5. Nota: A energia do refeedor, para os parâmetros apresentados nesta figura foi de 24,67 kWh/t cana (12334,1 kW).

O etanol, na Figura 5.5, apresenta menor composição e estabilidade ao se comparar com a Figura 3.6, fator causado pelo menor retorno de etanol à coluna (razão de refluxo) e menor energia consumida no refeedor.

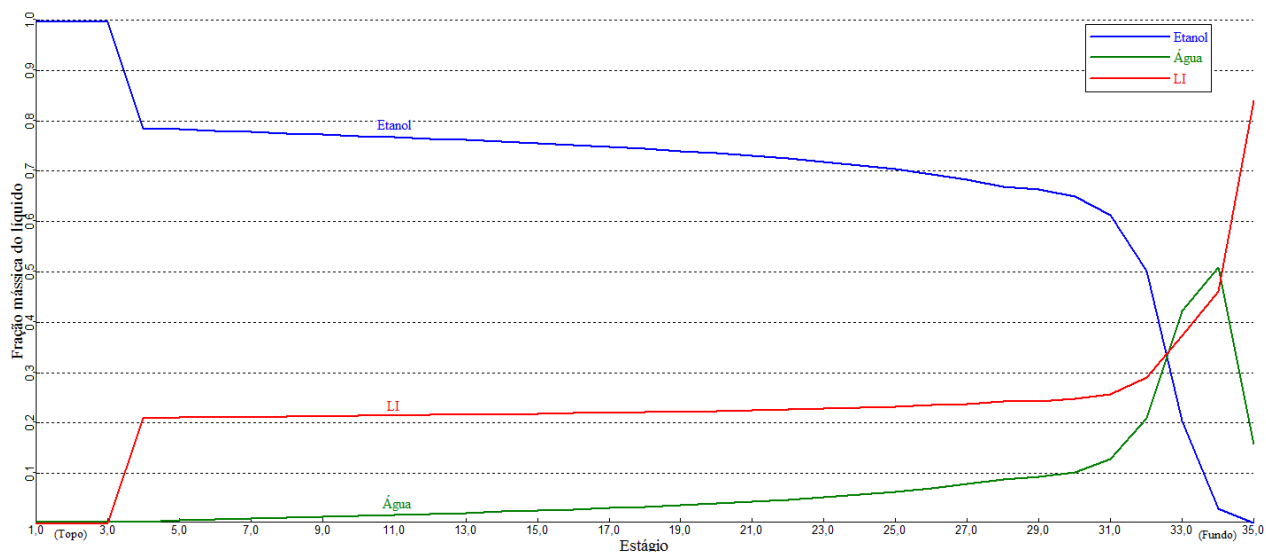
A Figura 5.7 descreve o perfil mássico da fase líquida através da coluna extrativa, com alimentação de líquido iônico no estágio 8 e alimentação de etanol hidratado no estágio 33.



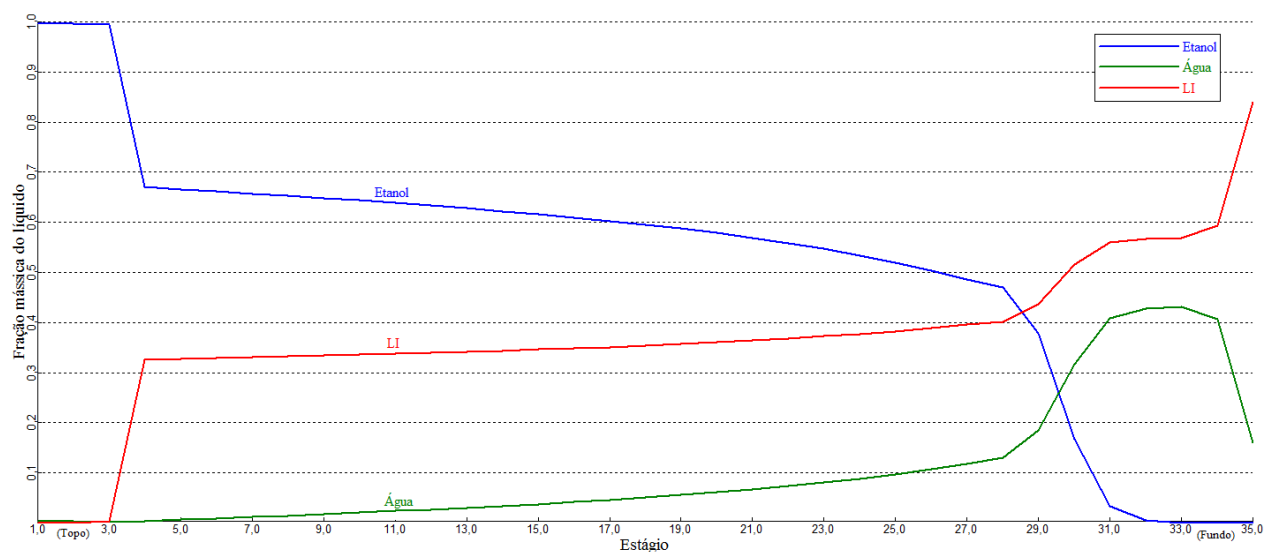
**Figura 5.6** Variação da composição líquida através da coluna de destilação extrativa, para posição de etanol hidratado no estágio 33 e alimentação de solvente no estágio 8, para razão de refluxo igual a 0,7. Nota: A energia do refeedor, para os parâmetros apresentados nesta figura foi de 9,71 kWh/t cana (4858,29 kW).

A Figura 5.7 mostra a existência de uma área com pouca transferência de calor e de massa na coluna extrativa, entre os estágios 1 a 7, mostrando a desvantagem em se utilizar a posição de alimentação de solvente em estágios mais afastados do topo da coluna.

As Figuras 5.8 e 5.9 representam a variação da energia do refeedor, para alimentação de líquido iônico e etanol hidratado nos estágios 4 e 29, respectivamente. Para a Figura 5.8 usou-se a energia (ou potência) de 12000 kW, e para a Figura 5.9 usou-se a energia (ou potência) de 6000 kW.



**Figura 5.7** Variação da composição líquida através da coluna de destilação extrativa, para a potência do refeedor igual a 12000 kW. Nota: a razão de refluxo para esse caso foi de 1,46.



**Figura 5.8** Variação da composição líquida através da coluna de destilação extrativa, para a potência do refeedor igual a 6000 kW. Nota: a razão de refluxo para esse caso foi de 0,82.

Na Figura 5.8 observa-se que a alta concentração de etanol ao longo da coluna extrativa e redução abrupta de etanol em apenas três estágios, estágios 31 a 34, estabeleceu redução em torno de 90% de sua composição nesses estágios.

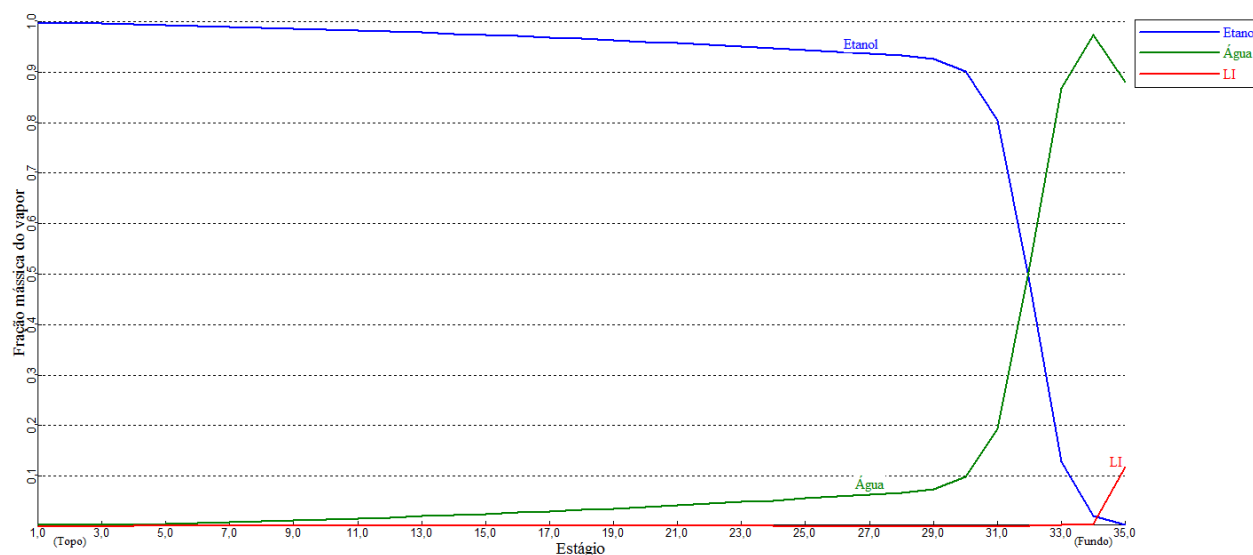
Essa redução repentina fez com que a concentração da água alcançasse valores superiores ao do líquido iônico na coluna extrativa, apresentando desvantagens em se trabalhar com elevados níveis de energia no refeedor.

A Figura 5.9 mostra uma maior composição do etanol ao longo da coluna extrativa, em relação à Figura 5.4, como consequência da menor energia e razão de refluxo desta coluna.

### 5.2.8 Composição mássica do vapor na coluna extrativa

Foi realizada a análise gráfica da composição de vapor dos componentes para a variação da razão de refluxo, energia no refeedor e posição de alimentação para a coluna extrativa, usando como solvente o líquido iônico cloreto de 1- metilimidazólio.

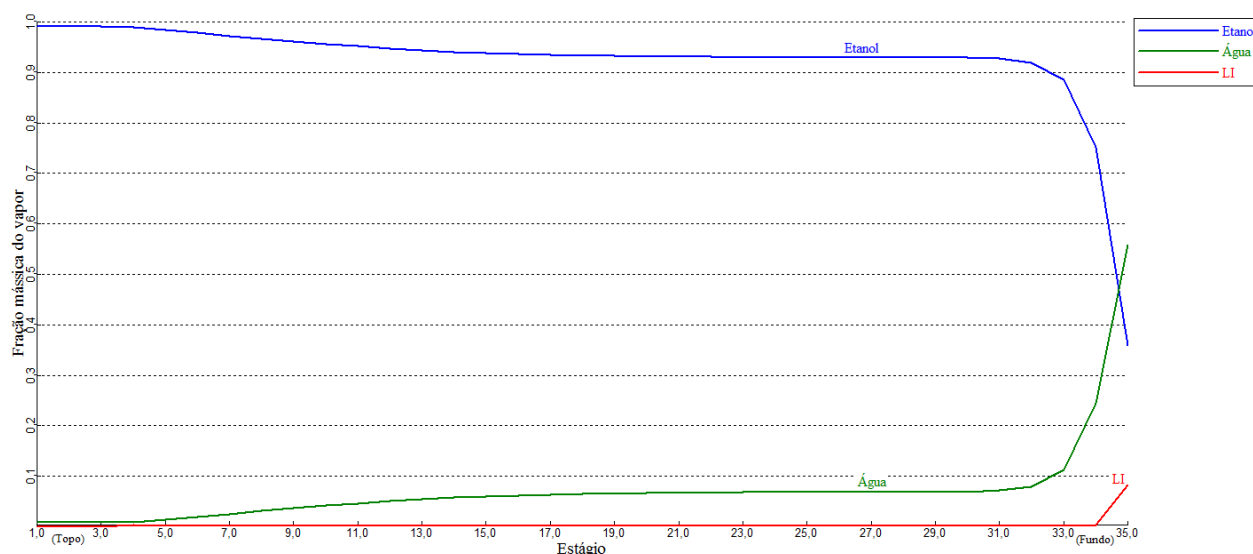
A Figura 5.10 apresenta o caso inicial da composição de vapor através da coluna extrativa, representados pelo etanol, água e líquido iônico. A posição de alimentação de etanol hidratado está no prato 4 e a posição do solvente está no prato 29, com razão de refluxo igual a 0,7.



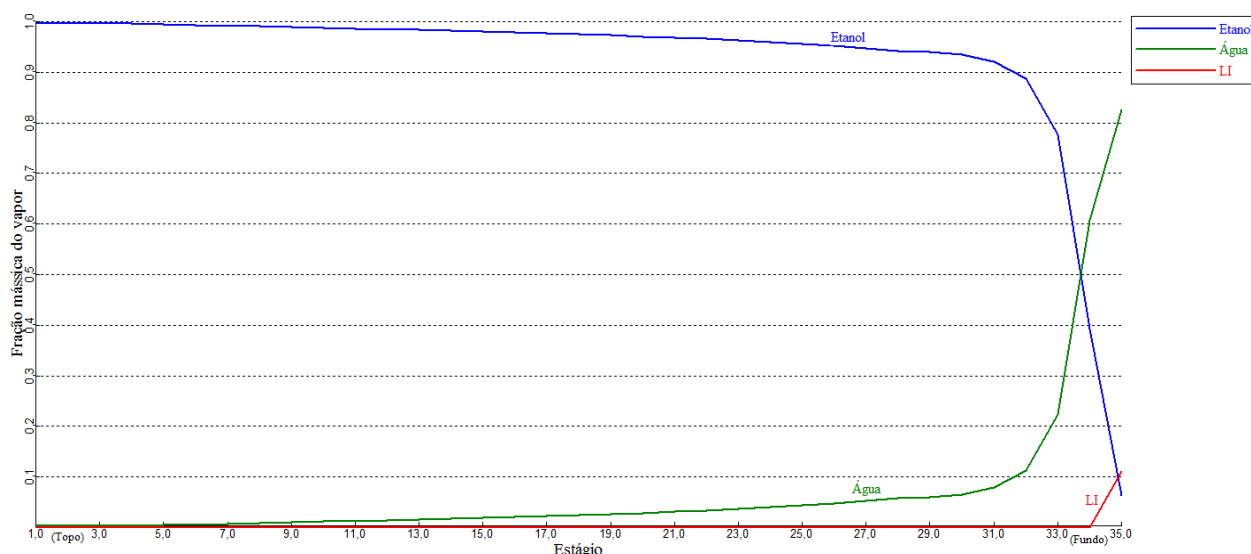
**Figura 5.9** Variação da composição de vapor através da coluna de destilação extrativa, segundo dados da Tabela 5.1. Nota: A energia do refeedor, para os parâmetros apresentados nesta figura foi de 9,70 kWh/t cana (4851,89 kW).

Ao comparar a Figura 5.10 com a Figura 3.11 (processo com utilização do solvente MEG) observa-se que a concentração de solvente (líquido iônico) apresenta variação somente a partir do prato 34, diferente do monoetilenoglicol que apresentou variação a partir do prato 29. A Figura 5.10 mostra que a concentração de líquido iônico é estável na maior parte da coluna extrativa, mostrando que é um material menos volátil que o monoetilenoglicol.

As Figuras 5.11 e 5.12 descrevem a variação da composição do vapor com variação da razão de refluxo de 0,5 e 1,5.



**Figura 5.10** Variação da composição de vapor através da coluna de destilação extrativa, para razão de refluxo igual a 0,5. Nota: A energia do refeedor, para os parâmetros apresentados nesta figura foi de 6,10 kWh/t cana (3053,19 kW).

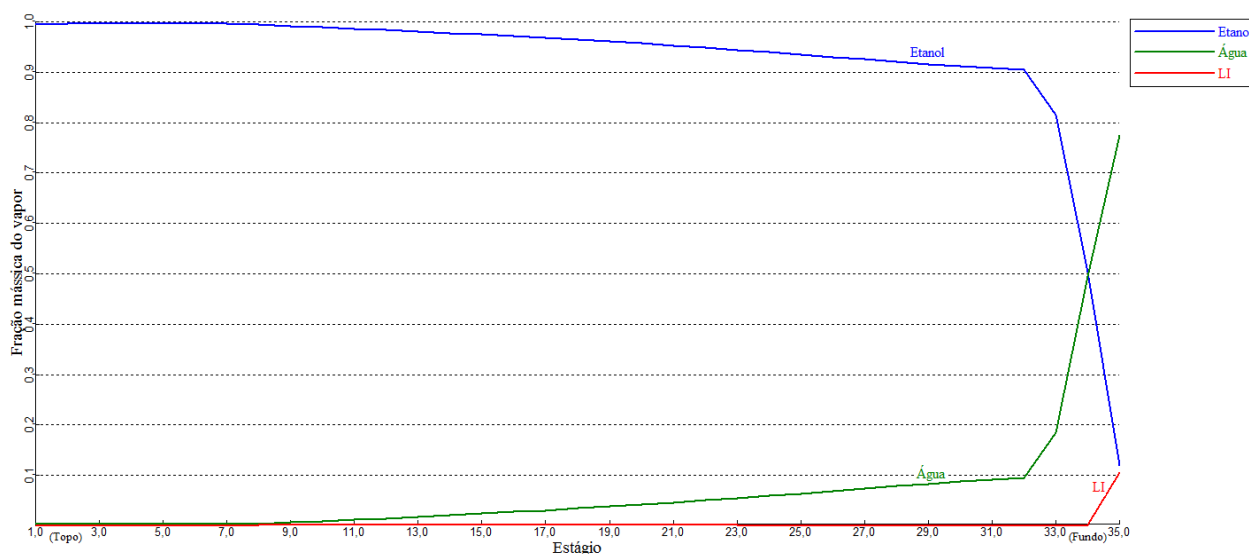


**Figura 5.11** Variação da composição de vapor através da coluna de destilação extrativa, para razão de refluxo igual a 1,5. Nota: A energia do refeedor, para os parâmetros apresentados nesta figura foi de 24,67 kWh/t cana (12334,1 kW).

Na Figura 5.11 que a composição de etanol no fundo da coluna extrativa é de 36%. Essa alta composição de etanol no fundo da coluna extrativa indica que é necessário o aumento da energia térmica no refeedor, fazendo com que o etanol não seja “arrastado” com o produto de fundo.

Ao comparar as Figuras 5.11 e 5.12 com as Figuras 3.12 e 3.13, constata-se a maior estabilidade de concentração do líquido iônico através de toda a coluna, com a formação do platô do etanol, o que evidencia a baixa volatilidade do solvente cloreto de 1- metilimidazólio, o que é muito bom para a realização da tarefa de solvente que o mesmo tem que ter na coluna extrativa.

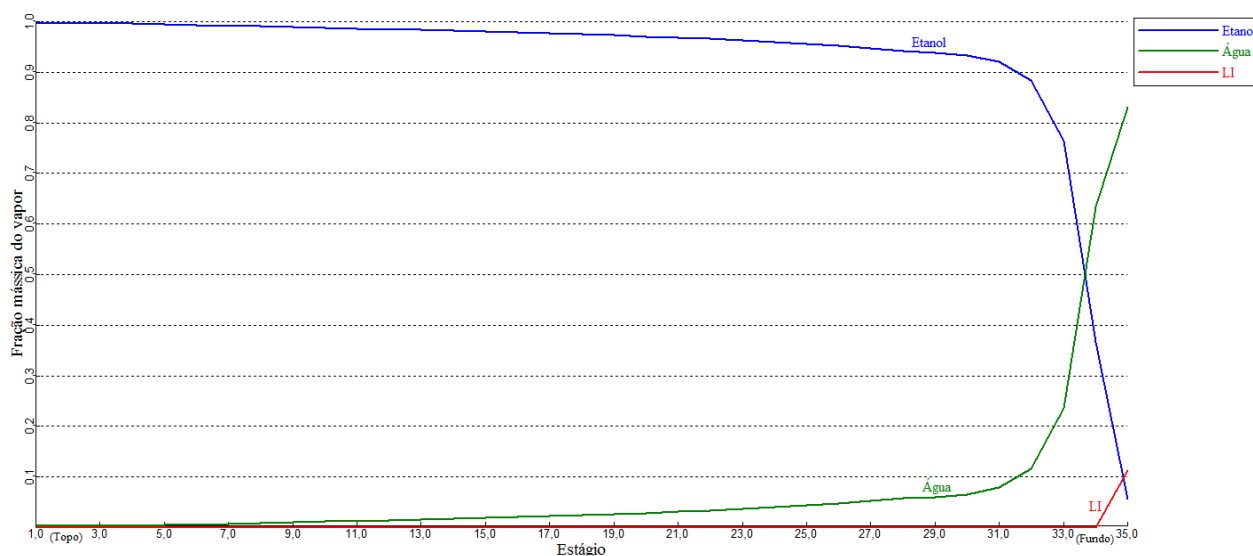
A Figura 5.13 descreve o perfil mássico de vapor através da coluna extrativa, com alimentação de líquido iônico no estágio 8 e alimentação de etanol hidratado no estágio 33.



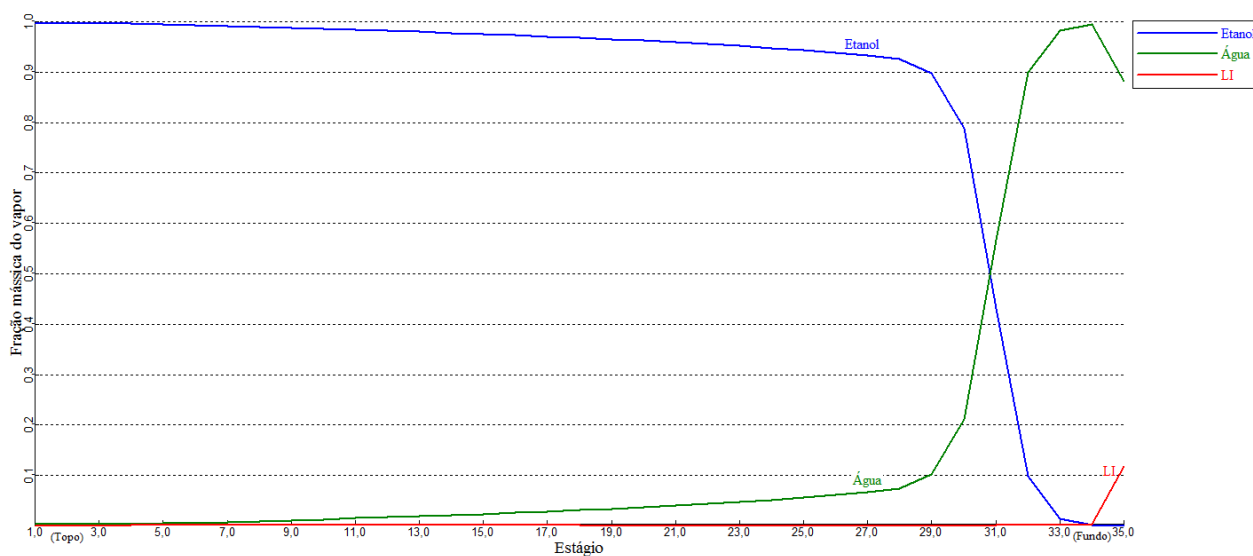
**Figura 5.12** Variação da composição do vapor através da coluna de destilação extrativa, para posição de etanol hidratado no estágio 33 e alimentação de solvente no estágio 8, para razão de refluxo igual a 0,7. Nota: A energia do refeedor, para os parâmetros apresentados nesta figura foi de 9,72 kWh/t cana (4858,29 kW).

A Figura 5.13 mostra que a alimentação de etanol/água próxima ao fundo da coluna extrativa indicou que o etanol não atinge os valores próximos de zero, indicando que, com essa configuração, o etanol hidratado é transportado na corrente de alimentação da coluna de recuperação. Para a concentração de etanol alcance valores mínimos é necessário o aumento de intervalo de estágios entre o estágio de alimentação de etanol/água e o fundo da coluna extrativa (refeedor).

As Figuras 5.14 e 5.15 apresentam a variação da energia do refeedor para alimentação de líquido iônico e etanol hidratado nos estágios 4 e 29, respectivamente. Para a Figura 5.14 usou-se a energia (ou potência) de 12000 kW, e para a Figura 5.15 usou-se a energia (ou potência) de 6000 kW.



**Figura 5.13** Variação da composição de vapor através da coluna de destilação extrativa, para a potência do refeedor igual a 12000 kW. Nota: a razão de refluxo para esse caso foi de 1,46.



**Figura 5.14** Variação da composição de vapor através da coluna de destilação extrativa, para a potência do refeedor igual a 6000 kW. Nota: a razão de refluxo para esse caso foi de 0,82.

A Figura 5.14 mostra que para a energia no refeedor igual a 12000 kW, foi necessária uma maior razão de refluxo para alcançar a fração de 0,997 de etanol no topo da coluna extrativa.



A Figura 5.15 mostra que para a energia no refeedor de 6000 kW, a razão de refluxo foi de 0,82, com destaque para a fração de vapor próxima de zero no fundo da coluna extrativa e fração de água foi de 0,88.

### 5.3 Conclusão

O uso do líquido iônico cloreto de 1- metilimidazólio apresentou significativas vantagens em relação ao monoetilenoglicol. Uma vantagem do cloreto de 1- metilimidazólio é a redução de 41,18% da carga de solvente adicionada na coluna extrativa, em relação ao monoetilenoglicol, gerando menor custo material para o processo.

Outra vantagem foi a redução da razão de refluxo e, conseqüentemente, da carga térmica no refeedor. A redução da carga térmica no refeedor foi de 47,28%, isso torna a destilação extrativa competitiva em relação às peneiras moleculares, do ponto de vista energético.

Os resultados da simulação mostraram que ao se utilizar como solvente o cloreto de 1- metilimidazólio resultou em menor valor de razão de refluxo na coluna extrativa e menor valor de número de estágios teóricos na coluna de recuperação. Isso mostra que o cloreto de 1- metilimidazólio pode ser usado com grande eficácia como solvente substituinte do monoetilenoglicol no processo de destilação extrativa.

Segundo preços de aquisição obtidos da empresa Sigma-Aldrich, o cloreto de 1- metilimidazólio apresenta valores de custo 5,14 vezes maiores em relação ao monoetilenoglicol, para a mesma quantidade de solvente em massa (SIGMA-ALDRICH, 2014). Mesmo com valor de mercado do cloreto de 1- metilimidazólio sendo 5,14 maior que o monoetilenoglicol, o líquido iônico pode apresentar vantagens devido a seu ponto de ebulição (231,7 °C) ser maior que o do monoetilenoglicol (197,3 °C), dessa maneira uma menor reposição de solvente se faz necessária no processo, o que, a longo prazo, traz uma redução de custo ao se utilizar o cloreto de 1- metilimidazólio. Há reciclo do solvente. Além disso, a utilização do líquido iônico propicia uma efetiva diminuição no custo de projeto uma vez que um menor número de estágios teóricos se faz necessário na coluna de recuperação de solvente. Com isso, os itens 4 e 5 desta tese foram cumpridos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP N° 7, de 09/02/2011 - Publicada no Diário Oficial da União em 10/02/2011 – Retificada no Diário Oficial da União 14/04/2011.

CGEE – CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Bioetanol combustível: uma oportunidade para o Brasil**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2009. 536 p.

GUIDECHEM – CHEMICAL TRADING GUIDE. **Chemical Dictionary: CAS n° 35487-17-3**. Disponível em: <[http://www.guidchem.com/dictionary\\_keys\\_35487-17-3-p1.html](http://www.guidchem.com/dictionary_keys_35487-17-3-p1.html)>. Acesso em: janeiro de 2014.

LOPES, J. N. C. e PADUA, A. A. H. Molecular force field for ionic liquids III: imidazolium, pyridinium, and phosphonium cations; chloride, bromide, and dicyanamide anions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 39, 19586-19592, 2006.

SHEN, C.; LI, X.; LU, Y.; LI, C. Effect of ionic liquid 1-methylimidazolium chloride on the vapour liquid equilibrium of water, methanol, ethanol, and {water + ethanol} mixture. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, n. 43, 1748-1753, 2011.

SIGMA-ALDRICH CO. Disponível em: < <http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html> >. Acesso em: junho de 2014.

ULLMANN, F.; ELVERS, B. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. 7 ed., v. 40, Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2011.

## ***CAPÍTULO 6***

### **SIMULAÇÃO DA DESTILAÇÃO EXTRATIVA POR MEIO DO MODELO DE NÃO EQUILÍBRIO (*RATE-BASED*)**

Neste capítulo foi estudado o modelo de estágios de não equilíbrio para o processo de desidratação extrativa do etanol, usando como solvente o monoetilenoglicol. Este capítulo teve como meta cumprir o objetivo 6 desta tese, o qual não inclui o estudo com o líquido iônico que ficará para trabalhos futuros.

Para o estudo do modelo *Rate-Based* foi necessário, anteriormente, a realização da simulação pelo modelo de equilíbrio e o cálculo da perda de carga nas colunas. Como o modelo *Rate-Based* não apresenta modelo de equilíbrio entre os estágios foi requerida a adição de parâmetros operacionais de bandejas de coluna de destilação, conforme descritos no decorrer deste capítulo.

#### **6.1 Perda de carga nas colunas**

O modelo *Rate-Based* é executado juntamente, ou após, o dimensionamento da coluna de bandeja ou empacotada. Nesta tese foi utilizada a coluna de bandeja.

Para especificar a perda de carga, ou perda de pressão na coluna, foi utilizado o módulo *Tray Rating* do simulador Aspen Plus. Para utilização do módulo *Tray Rating* é necessário o conhecimento do diâmetro da coluna, que é calculado por meio do módulo *Tray Sizing*. O módulo *Tray Sizing* calcula o diâmetro da coluna por meio dos seguintes dados: número de passes das bandejas, espaçamento entre as bandejas (*tray spacing*), fator de inundação e mínima área do vertedor (*downcomer*). No módulo *Tray Sizing*, a coluna previamente prefigurada determina o diâmetro da bandeja para satisfazer o fator de inundação para cada estágio. O

simulador escolhe o maior diâmetro da coluna que corresponde ao fator de inundação selecionado. As simulações para os cálculos da perda de carga e diâmetro das colunas foram tomadas por base nos parâmetros descritos nas Tabelas 6.1 e 6.2:

**Tabela 6.1** Parâmetros operacionais de bandejas utilizadas neste capítulo para o modelo *Sizing*.

<b>Coluna de desidratação</b>	
<u>Alimentação no fundo (etanol)</u>	
Vazão mássica (kg/h)	42500,0
Composição mássica de etanol hidratado (%)	93,0
Composição mássica de água (%)	7,0
Temperatura (°C)	81,7
<u>Alimentação no topo da coluna (MEG)</u>	
Vazão mássica (kg/h)	25500,0
Composição mássica de MEG (%)	100,0
Temperatura (°C)	110,0
<u>Dados da coluna de desidratação</u>	
Número de estágios teóricos	35
Prato de alimentação de etanol	32
Prato de alimentação de monoetilenoglicol	3
Pressão na coluna (kPa)	101,325
Razão de refluxo	1,0
Fluxo de destilado (kg/h)	39630,0
<b>Coluna de Recuperação</b>	
Número de estágios teóricos	12
Prato de alimentação	4
Razão de refluxo	0,3
Pressão na coluna (kPa)	50
Fluxo de MEG (kg/h)	25495,0

**Tabela 6.2** Descrição dos dados inseridos no módulo Sizing para a coluna extrativa de desidratação do etanol.

Especificações	
Bandeja que inicia o estágio	2
Bandeja que termina o estágio	34
Tipo de bandeja	<i>Nutter Float Valve</i>
<i>Tray spacing</i> (metros)	0,61
Dados de projeto	
Fator de inundação (%)	80,0
Área mínima do <i>downcomer</i> (%)	10,0
Fator de formação de espuma	1,0
<i>Over-design factor</i>	1,08

O diâmetro da coluna calculado para bandejas de um passe, por meio do *Tray Sizing*, foi de 3,31 e 1,85 metros para as colunas de extração e recuperação, respectivamente.

Com o valor calculado do diâmetro da coluna utilizou-se o módulo *Tray Rating* para o cálculo da perda de carga na coluna de desidratação.

O módulo *Rating*, depois de especificados o diâmetro e outros detalhes da coluna, calcula o desempenho da bandeja e disponibiliza informações hidráulicas, como: fator de inundação, *downcomer* de apoio (*downcomer backup*) e queda de pressão.

Ao utilizar os valores do módulo *Tray Rating* nos dados de entrada das colunas de extração e recuperação, foram gerados resultados de queda de pressão. Ao inserir esses valores da perda de carga no *setup* da coluna, foi gerado novo valor de diâmetro de coluna por meio do modelo *Tray Sizing*. Ao inserir o novo valor do diâmetro da coluna no módulo *Tray Rating* foi calculado um novo valor de perda de carga. Foi realizado esse processo de iteração até que os valores de diâmetro de coluna e perda de pressão não variassem.

A Tabela abaixo descreve os dados utilizados para o cálculo da queda de pressão no módulo *Tray Rating*.

**Tabela 6.3** Parâmetros operacionais de bandejas utilizadas neste capítulo para o modelo *Rating*.

Especificações	
Bandeja que inicia o estágio	2
Bandeja que termina o estágio	34 (coluna de extração) 14 (coluna de recuperação)
Número de passes	1
<i>Weir heights</i> (metros)	0,05
Tipo de bandeja	<i>Nutter Float Valve</i>
<i>Tray spacing</i> (metros)	0,61
Diâmetro da coluna (metros)	3,31
Dados de projeto	
Fator de inundação (%)	80,0
Área mínima do <i>downcomer</i> (%)	10,0
Fator de formação de espuma	1,0
<i>Over-design factor</i>	1,08
<i>Aeration factor multiplier</i>	0,60
<i>Clearance</i> (centímetros)	3,81
<i>Overall section efficiency</i> (%)	100,0

Os dados mostraram que a queda de pressão na coluna foi de 0,15 e 0,04 atm para as colunas de extração e recuperação, respectivamente.

Foi calculada também a perda de carga para colunas com 2 passes e colunas com 1 na parte superior e 2 passes na parte inferior, além das colunas com 1 passe.

A Tabela 6.3 apresenta os valores da pressão corrigidos para os diferentes tipos de passes na coluna extrativa e de recuperação.

**Tabela 6.4** Descrição dos resultados de diâmetro de coluna e perda de carga para as colunas extrativas e de recuperação, em diferentes tipos de passes.

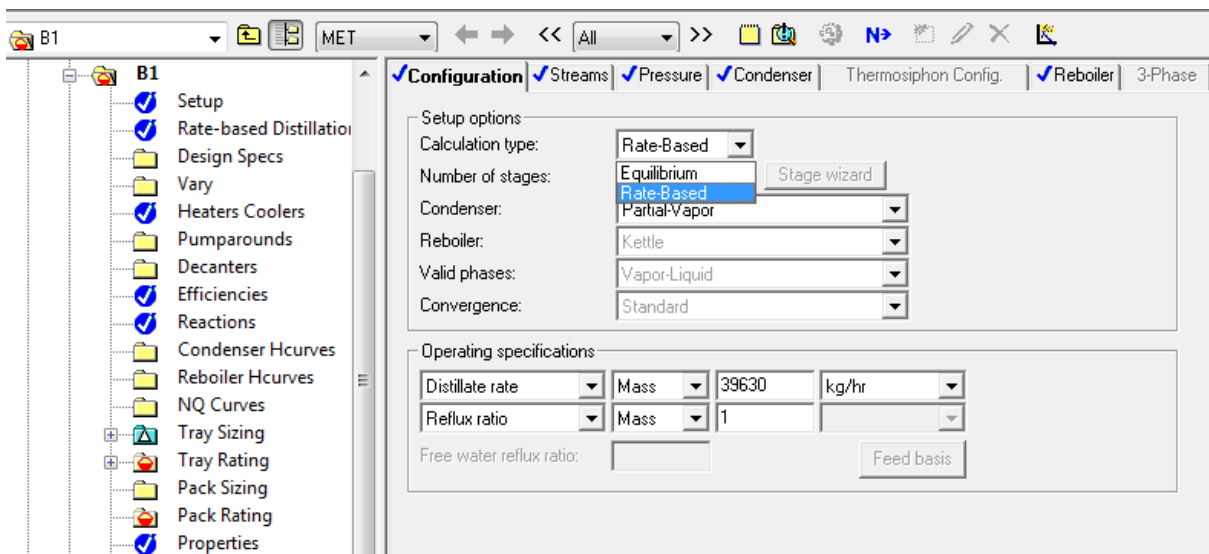
	1 passe	2 passes
Coluna extrativa		
Diâmetro calculado (metros)	3,32	3,40
Perda de carga (atm)	0,15	0,14
Conc. etanol anidro (%)	99,7	99,7
Coluna recuperação		
Diâmetro calculado (metros)	1,86	1,86
Perda de carga (atm)	0,04	0,04

O diâmetro da coluna de extração aumentou quando realizada a mudança de um para dois passes. Nessa mesma comparação entre o aumento de passes na coluna ocorreu a diminuição na perda de carga.

Foi também realizado o cálculo da perda de carga na coluna extrativa que opera com um passe (parte superior) e dois passes (parte inferior), segundo recomendado por Kister (1992). Para essa coluna, a perda de carga foi menor do que a coluna de um passe ou dois passes. Nessa mesma coluna que opera com bandejas de dois tipos de passes, a metade inferior da coluna que opera com dois passes, apresentou redução de 0,5 metro em comparação com a coluna que opera totalmente com 2 passes.

## 6.2 *Rate-Based* (modelo de estágios de não equilíbrio)

Após o cálculo da perda de carga e diâmetro das colunas foi realizada a modificação do modelo de equilíbrio para o modo *Rate-Based* nas colunas de extração e de recuperação. Essa mudança foi realizada conforme indicado na Figura 6.1:



**Figura 6.1** Descrição da mudança de cálculo do sistema de equilíbrio para não equilíbrio (rate-based).

Os parâmetros para o cálculo em *Rate-Based* foram inseridos em *Tray Rating > Rate-Based*. Os dados para este cálculo estão descritos por meio da Tabela 6.5.

**Tabela 6.5** Especificações utilizadas no modelo *rate-based* para as colunas extrativa e de recuperação.

Fluxo do modelo: *mixed* (misto).

Correlação para o cálculo do coeficiente de transferência de massa: Scheffe e Weiland (1987).

Correlação para o cálculo do coeficiente de transferência de calor: Chilton and Colburn.

Correlação para o cálculo da área interfacial: Scheffe e Weiland (1987).

Fator de área interfacial: 1,0

Fator de transferência de calor: 1,0

Resistência do filme: com resistência para líquido e vapor.



## Resultados

Os resultados obtidos com o modelo de estágio de não equilíbrio descreveram o aumento da energia consumida no refeedor, além da diminuição da concentração do etanol anidro produzido no topo da coluna.

Com a mudança do modelo de estágios de equilíbrio para o modelo de estágio de não equilíbrio os valores das frações de etanol anidro ficaram abaixo de 99,0%, em massa. O procedimento adotado para concentrar o etanol anidro para alcançar concentração em massa de 99,7%, variando o menor número possível de parâmetros operacionais, foi diminuir a vazão de etanol anidro produzido. Foi necessário o aumento da energia no refeedor, além dos resultados já obtidos, para alcançar concentração de 99,7%, em massa, de etanol anidro.

A Tabela 6.6 compara os dados obtidos das simulações no modelo de estágio de não equilíbrio com o sistema de equilíbrio, em relação à energia consumida no refeedor, assim como a vazão de etanol anidro produzido para cada modelo.

**Tabela 6.6** Comparação da energia consumida entre os modelos de equilíbrio e não equilíbrio, adicionado ao número de passes.

	Etanol anidro produzido (kg/h)	Coluna Extrativa (kg vapor/l etanol)	Coluna de recuperação (kg vapor/l etanol)	Total (kg vapor/l etanol)
Equilíbrio	39630	0,21	0,09	0,30
Não Equilíbrio				
1 passe	38837	0,49	0,09	0,58
2 passes	38441	0,49	0,10	0,59

A energia total de cada sistema do modelo de não equilíbrio, somadas às energias consumidas nas colunas extrativa e de recuperação, apresentam valores similares.

Nas simulações, as colunas que são divididas em 1 e 2 passes apresentam vantagens em relações às demais colunas do modelo de não equilíbrio, pois apresentam produção de etanol

anidro mais próximo do valor do modelo de equilíbrio e próximos valores de energia consumida nos revedores. As vantagens apresentadas nesta tese para a coluna dividida em 1 e 2 passes corroboram com a indicação de Kister (1992) para o uso desse tipo de coluna.

Os resultados mostraram a vantagem em se trabalhar com coluna dividida em 1 passe, metade superior da coluna, e 2 passes, metade inferior da coluna, é dada pela maior produção de etanol anidro na coluna extrativa, resultando em mínima quantidade de etanol, na mistura etanol/água, como produto de topo da coluna de recuperação. A energia consumida nos revedores foi próxima para os três modelos de colunas com diferentes passes.

### **6.3 Conclusão**

O modelo de estágios de não equilíbrio apresentou valor próximo do dobro do valor da energia total dos revedores do que o modelo de equilíbrio. Isso mostra a influência dos fatores de projetos das colunas na energia do revedores. Este capítulo cumpriu o *objetivo 6* desta tese.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SCHEFFE, R.D. e WEILAND, R.H., Mass Transfer Characteristics of Valve Trays, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 26, pp. 228-236, 1987.

ASPEN TECHNOLOGY, Inc. **Aspen Plus User Guide: Rate-Based Distillation**. Acesso em: fevereiro de 2014.

KISTER, H. Z. **Distillation design**. New York, NY: McGraw-Hill, 1992. 710 p.



## ***CAPÍTULO 7***

### **CONCLUSÕES**

Esta tese mostrou que há necessidade de muita pesquisa científica em processos de destilação para produção de etanol anidro. São raros trabalhos científicos brasileiros disponíveis que pudessem fornecer dados operacionais e de projetos de colunas de destilação.

O software Aspen Plus® apresentou facilidade na inserção de dados de equipamentos e dos componentes obtidos de seu próprio banco de dados, assim como, na criação de novos componentes. O software Aspen Plus® se mostrou uma grande ferramenta para representação de processos industriais, principalmente no processo de destilação extrativa.

Foram realizadas várias análises de parâmetros operacionais como o monoetilenoglicol, com destaque para a maior economia de vapor ao utilizar o monoetilenoglicol a temperaturas mais altas e utilizando o etanol hidratado provindo diretamente da destilaria, sem ser armazenado ou aquecido para alimentação da coluna extrativa.

Foram realizadas simulações de processo para colunas de destilação que operavam a baixas pressões. Os resultados destas simulações para essas colunas a baixa pressão mostraram que houve redução no consumo de vapor em 39,62% para as mesmas condições de produção de etanol.

Foi também realizado um estudo de caso avaliando o potencial de energia elétrica gerada por colunas atmosférica e a baixa pressão (0,3 atm). Nesse estudo de caso foi constatado que ao utilizar colunas de pressão de 0,3 atm houve excedente de energia elétrica de 44,28 kWh, em que no período de uma safra, essa mudança na pressão operacional do processo de destilação extrativa, pode gerar um lucro financeiro de um milhão de reais.

O estudo com colunas de destilação de baixa pressão mostrou que o consumo de energia para geração de baixa pressão, por meio de uma bomba de anel líquido, é menor que 1,5% comparando-se o consumo de energia das colunas de destilação para uma dada pressão.

Esta tese demonstrou que o uso do solvente líquido iônico cloreto de 1- metilimidazólio apresentou significativas vantagens em relação ao monoetilenoglicol. Entre as vantagens do líquido iônico como solvente na destilação extrativa, em relação ao monoetilenoglicol, encontram-se a redução de 41,16% da carga de solvente adicionada na coluna extrativa, gerando menor custo material para o processo. Outro fator de destaque foi a redução na razão de refluxo que passou de 1,1, ao utilizar o monoetilenoglicol, para 0,7 ao utilizar o metilimidazólio, o que representou redução da carga térmica nos refeedores de 27,3%.

Foi realizado nesta tese o estudo do modelo de estágios de não equilíbrio, utilizando parâmetros de projeto necessários para realização dos cálculos do consumo de vapor neste modelo. As simulações mostraram que o modelo de estágios de não equilíbrio apresentou próximo do dobro do valor da energia total dos refeedores ao ser comparado com o modelo de estágios de equilíbrio.

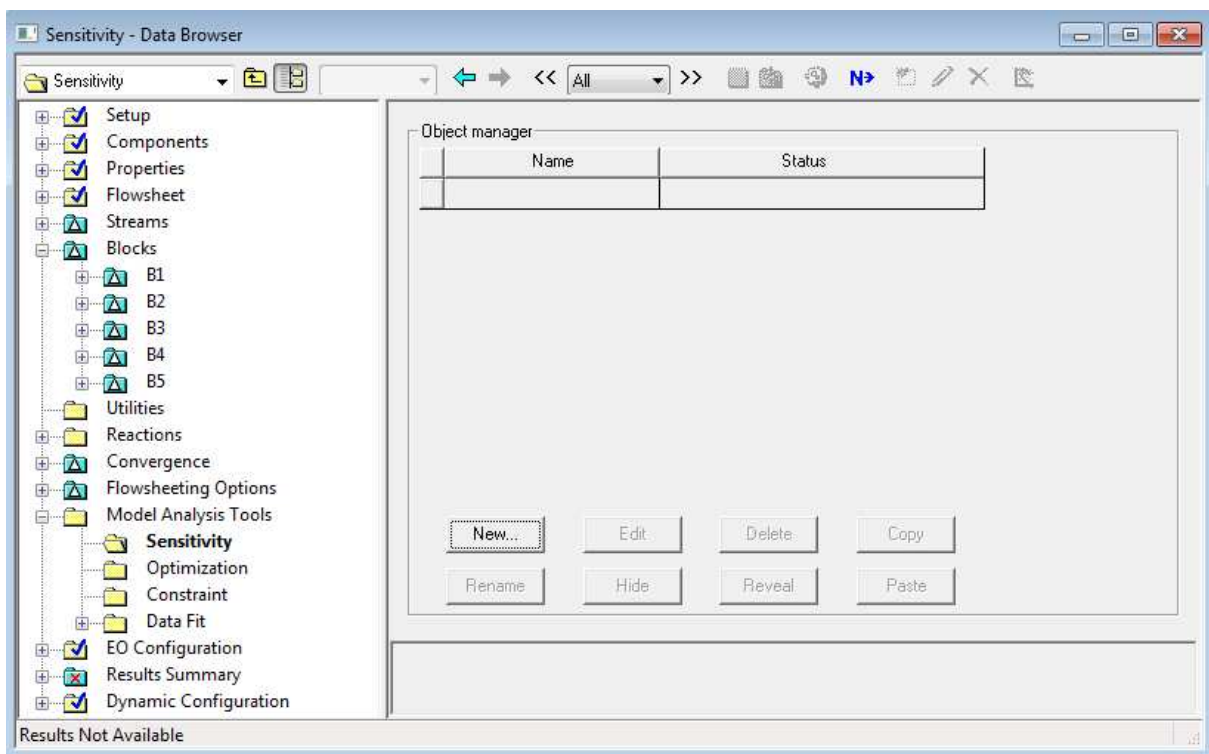
## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1 – Estudo do gasto energético do processo de baixa pressão na desidratação do etanol com peneira molecular e pervaporação, para comparação com o estudo desta tese ao utilizar líquido iônico e monoetilenoglicol.
- 2 – Estudo de outros tipos de líquidos iônicos que apresentem satisfatórios resultados no processo de destilação extrativa, visando à diminuição do gasto energético na destilação.
- 3 – Estudo do tempo de vida útil dos solventes, assim como a temperatura máxima para que não ocorra degradação e quantidade de reposição de solvente no processo de destilação extrativa, comparando o líquido iônico e o monoetilenoglicol.
- 4 – Análise experimental, por meio de uma planta piloto ou de um laboratório, do gasto energético e dos parâmetros principais do processo de destilação extrativa para produção de etanol anidro, sendo realizado para diferentes solventes.
- 5 – Estudos de análise econômica da utilização do líquido iônico em relação ao monoetilenoglicol por um período de tempo. Tomando como referência o estudo que esta tese apresentou para a redução de carga térmica de 27,30% e 41,16% de carga de solvente na coluna extrativa de líquido iônico, em relação ao monoetilenoglicol, mas, segundo a empresa Sigma-Aldrich, o líquido iônico cloreto de 1- metilimidazólio é 5,14 mais caro que o monoetilenoglicol.
- 6 – Estudo do modelo de estágios de não equilíbrio utilizando como solvente o líquido iônico considerado nesta tese, assim como, estudo aprofundado da influência dos parâmetros de projetos e operacionais necessários para utilização do modelo de não equilíbrio.

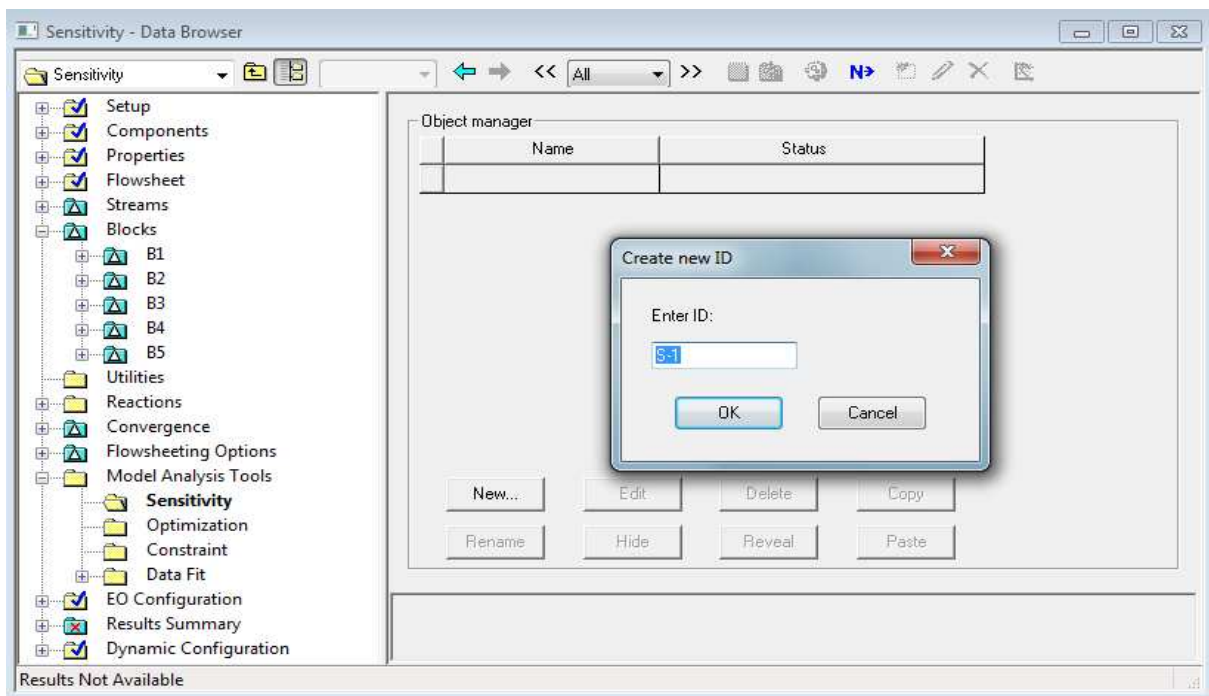




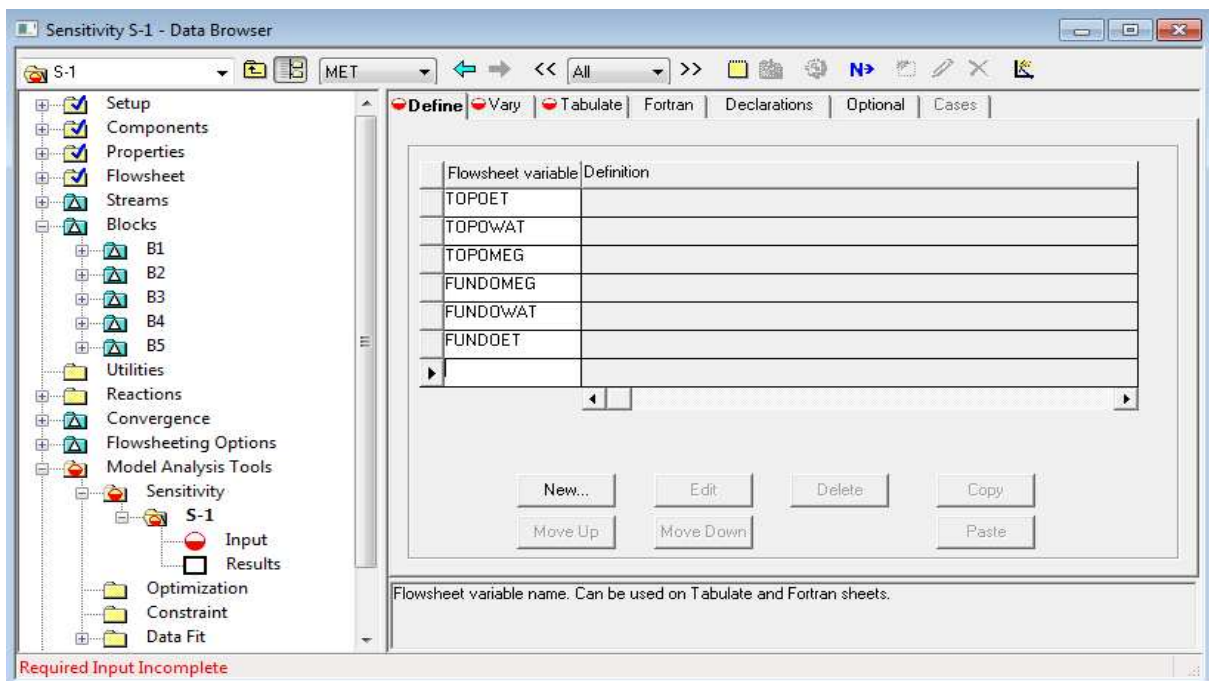
## APÊNDICE



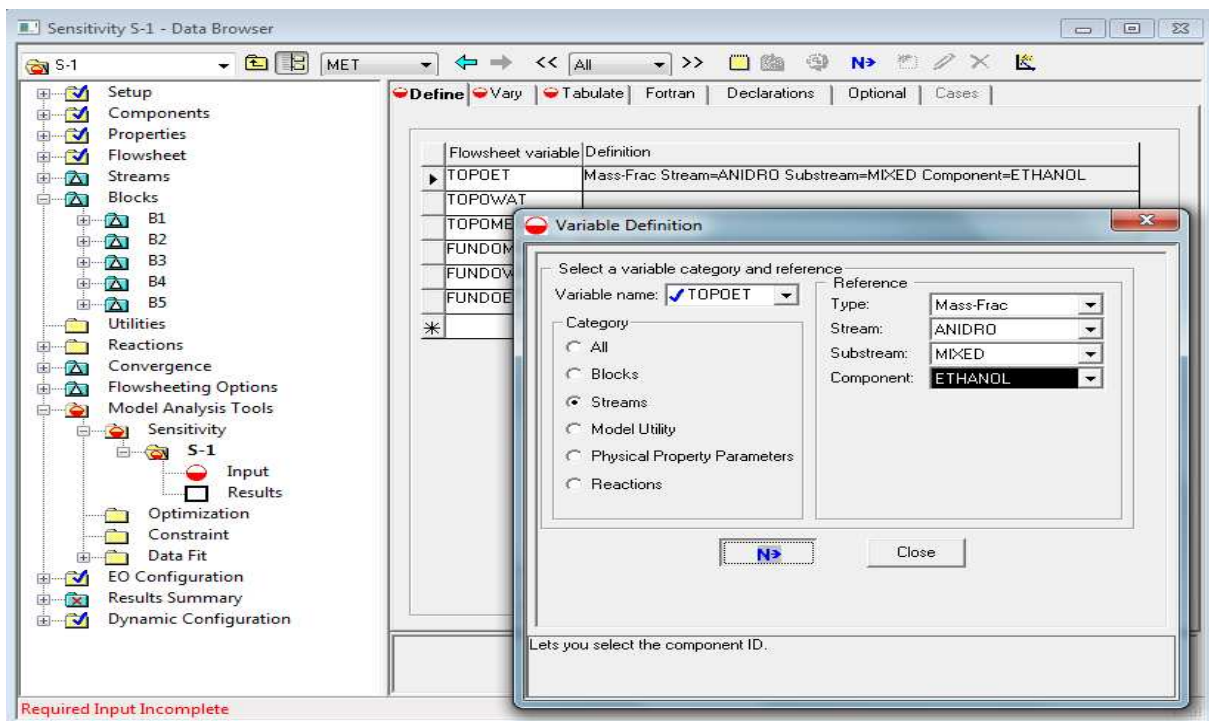
**Figura A.1** Descrição da ferramenta de análise de sensibilidade (*Model Analysis Tools*) por meio do simulador Aspen Plus®.



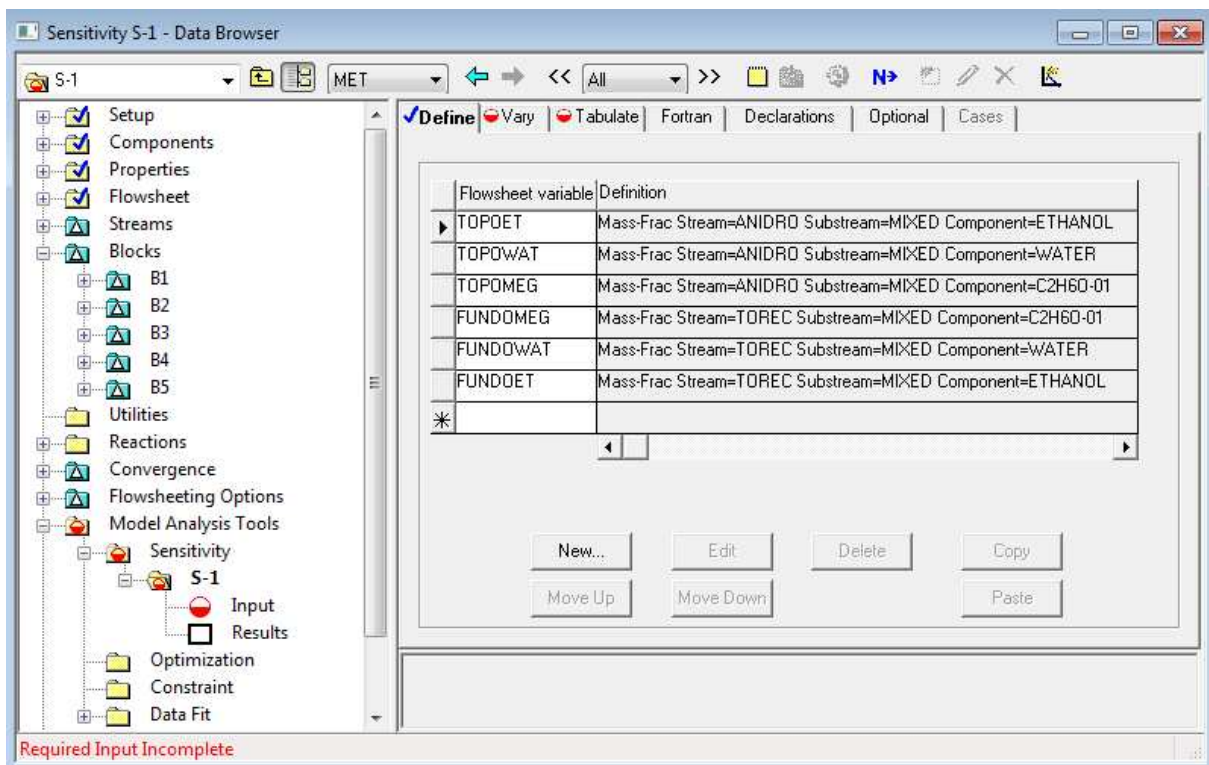
**Figura A.2** Descrição da ferramenta de análise de sensibilidade (Model Analysis Tools) por meio do simulador Aspen Plus®, em que o objeto ID é usado para entrada dos dados a serem analisados.



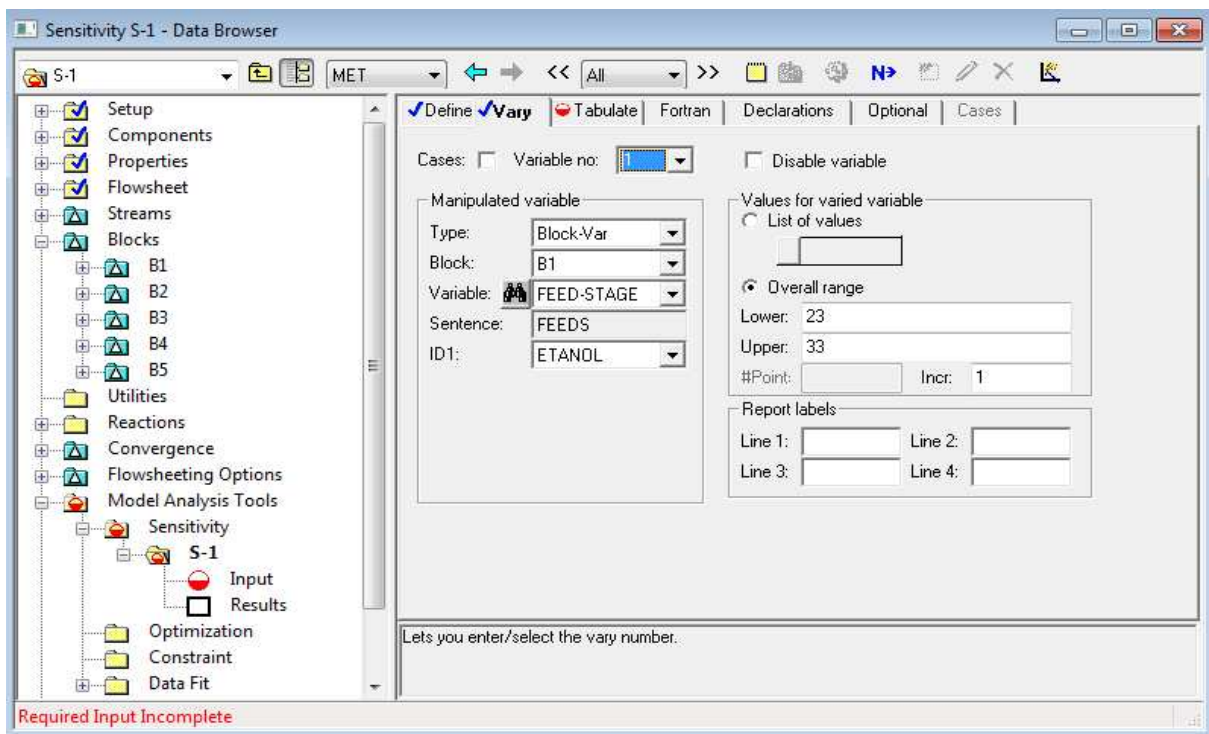
**Figura A.3** Descrição da ferramenta de análise de sensibilidade (Model Analysis Tools) por meio do simulador Aspen Plus®, sendo definido o nome das variáveis a serem estudadas no objeto ID, nomeado S-1.



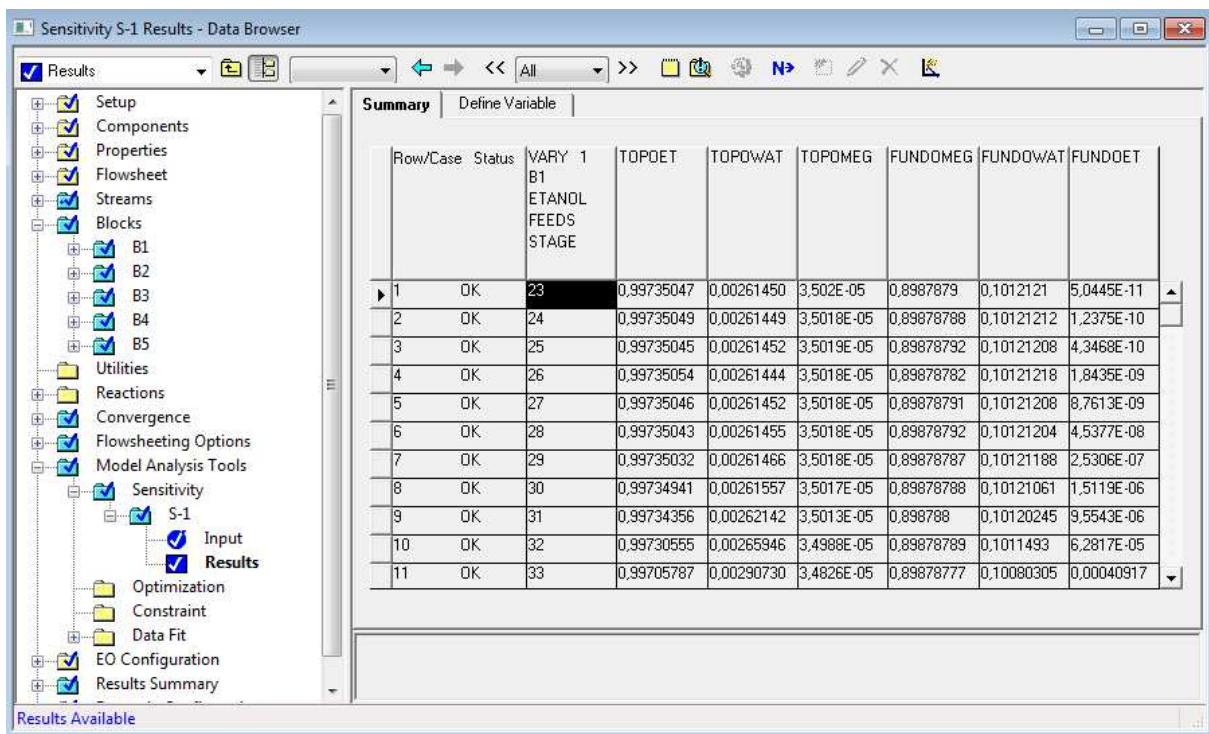
**Figura A.4** Descrição da ferramenta de análise de sensibilidade (Model Analysis Tools) por meio do simulador Aspen Plus®, sendo definida a categoria e a referência da variável a ser estudada. Essa figura indica que os resultados a serem obtidos fazem referência à fração mássica de etanol na corrente de topo da coluna extrativa.



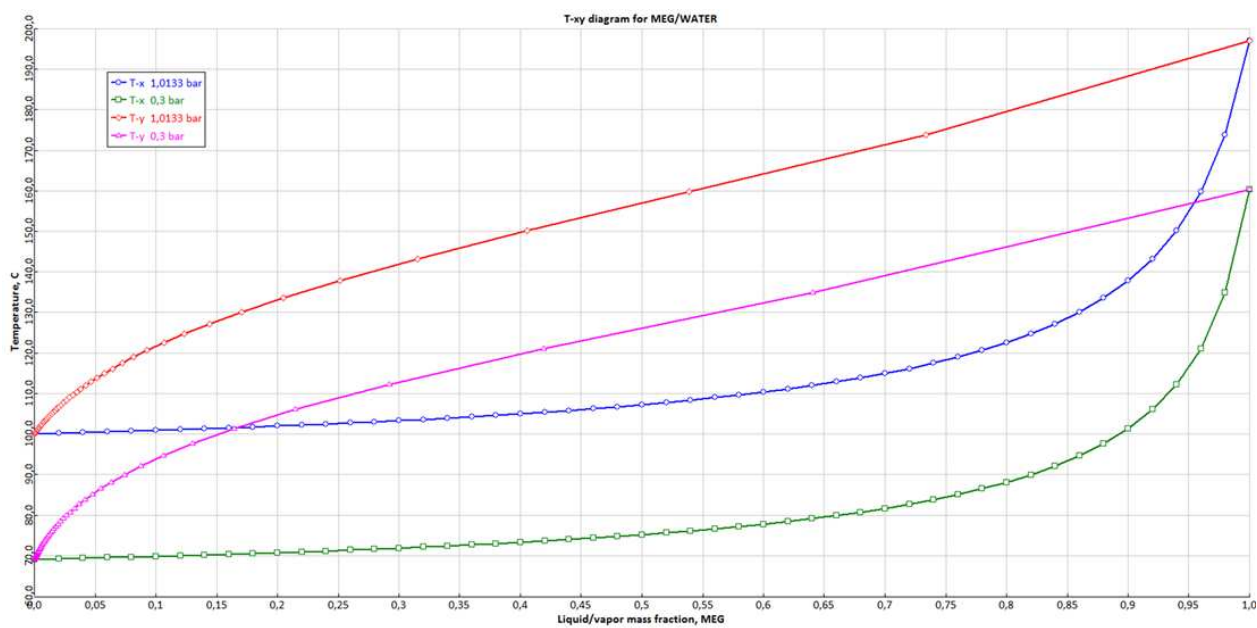
**Figura A.5** Descrição da ferramenta de análise de sensibilidade (Model Analysis Tools) por meio do simulador Aspen Plus®, mostrando o completo preenchimento das variáveis. Essa figura indica que os resultados a serem obtidos fazem referência à fração mássica de etanol, água e monoetilenoglicol na corrente de topo e de fundo da coluna extrativa.



**Figura A.6** Descrição da ferramenta de análise de sensibilidade (Model Analysis Tools) por meio do simulador Aspen Plus®. A Figura A.6 mostra a variável manipulada que influenciará nos resultados das variáveis previamente definidas.



**Figura A.7** Descrição dos resultados da análise de sensibilidade (Model Analysis Tools) por meio do simulador Aspen Plus®.



**Figura A.8** Representação da curva de equilíbrio, dada pelo simulador Aspen Plus®, para a mistura MEG/água para diferentes pressões apresentadas neste trabalho.