



**Simulação do processo de destilação  
extrativa para obtenção de álcool anidro  
utilizando etilenoglicol**

**Bianca Miguel de Souza  
Carolina Leite de Araújo**

**Projeto de Final de Curso**

**Orientadora**

Prof<sup>a</sup>. Sílvia Maria Cruzeiro da Silva, DSc.

Outubro de 2008

# **SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA PARA OBTENÇÃO DE ÁLCOOL ANIDRO UTILIZANDO ETILENOGLICOL**

***Bianca Miguel de Souza***

***Carolina Leite de Araújo***

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

---

Elioni Maria de A. Nicolaiewsky, *D.Sc.*- DEQ/UFRJ

---

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, *D.Sc.*- DEQ/UFRJ

---

Eveline Braga Fraga, *Engenheira de Processos* - RIOPOL

Orientado por:

---

Silvia Maria Cruzeiro da Silva, *D.Sc.* - DEQ/UFRJ

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Outubro de 2008

Souza, Bianca Miguel.

Araújo, Carolina Leite.

Simulação do Processo de Destilação Extrativa para Obtenção de Álcool Anidro Utilizando Etilenoglicol/ Bianca Miguel de Souza e Carolina Leite de Araújo. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2008

viii, 57p.;il

(Projeto Final) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2008.

Orientadora: Professora Silvia Maria C. da Silva

1. Destilação extrativa. 2. Etilenoglicol. 3. Álcool Anidro. 4. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Silvia Maria Cruzeiro da Silva. I. Simulação do processo de destilação extrativa para obtenção de álcool anidro utilizando etilenoglicol

*Agradeço a Deus, meu Senhor e Salvador, autor e consumidor da minha fé,  
que esteve ao meu lado em todos os momentos. Nada seria sem Ele.  
Agradeço por Sua misericórdia e compaixão, pela dádiva da sabedoria, pelo  
amor da minha família e pelo presente de tê-los todos os dias comigo.*

*Mãe (Tina), Pai (Eduardo), Irmãos (André e Priscilla), razões do meu viver,  
Ao namorado Alcidney, apoio fundamental em tempo integral,  
com seu carinho e atenção, sempre tentando me tirar sorrisos,  
À grande amiga Anna Luzia que de longe me fortificou,  
Aos amigos e professores da EQ e da COPPE,  
dedico a vocês este trabalho.*

**Bianca Miguel de Souza**

*Primeiramente quero agradecer a DEUS por sempre me sustentar e amparar,  
por colocar anjos em forma de amigos no meu caminho que me ergueram  
quando nem eu acreditava ser capaz de me levantar.*

*Aos melhores engenheiros que conheci: minha amiga e mãe Elisabete Leite de  
Araújo e, meu encorajador e pai Juarez C. de Araújo.*

*Aos meus avós que mesmo ausentes me deixaram um legado grandioso que  
ultrapassa a genética.*

*Aos meus mestres queridos, em todas as fases da minha vida vocês sempre  
foram o meu espelho.*

*Aos profissionais e professores com quem tive o prazer de trabalhar e que me  
ensinaram essa ciência chamada engenharia.*

*Aos meus queridos eternos professores Nabuco, Luciano Castro e Pierre  
Mothé.*

*Gostaria de ressaltar alguns nomes em especial que colaboraram para este  
trabalho , ao engenheiro Gilberto Barros pela enorme paciência e grande ajuda  
em compreender os mistérios dos simuladores, mesmo quando isso era no  
sábado à noite.*

*Ao professor Enrique Luis Lima e toda a equipe do seu laboratório (Lilian  
Canabarro e Leonardo Dorigo) por nos instruir com o Hysys além de nos  
disponibilizar o laboratório para a execução deste trabalho.*

*Por fim, à minha maravilhosa irmã Juliana que sempre será o meu  
complemento.*

**Carolina Leite de Araújo**

“Tudo tem o seu tempo determinado, e há tempo para todo propósito debaixo de céu.”

*Eclesiastes 3:1*

“Tudo posso naquele que me fortalece.”

*Filipenses 4:13*

“Não to mandei eu? Esforça-te e tem bom ânimo, não pasmes nem te espantes porque o Senhor, teu Deus, é contigo por onde quer que andares”

*Josué 1:9*

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

## **SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA PARA OBTENÇÃO DE ÁLCOOL ANIDRO PARA UTILIZANDO ETILENOGLICOL**

Bianca Miguel de Souza  
Carolina Leite de Araújo

Outubro, 2008

Orientadora: Silvia Maria C. da Silva, *DSc.*

Neste trabalho busca-se uma otimização dos parâmetros de uma coluna de destilação extrativa para a obtenção de álcool anidro. Para isso foram realizadas simulações em um esquema simplificado de destilação extrativa, utilizando como solvente o etilenoglicol, um solvente menos tóxico que o benzeno, comumente empregado nesse tipo de processo.

A substituição do benzeno pelo etilenoglicol resultou num álcool anidro de alta pureza, o que aumenta a viabilidade econômica, ambiental e possibilita posteriores aplicações deste estudo em ambientes industriais.

O simulador HYSYS® versão 3.1 foi empregado nas simulações e na análise dos resultados. Três colunas foram simuladas em série e, além de uma ótima eficiência no processo, obteve-se uma produção de álcool anidro com mais de 99% em peso no destilado da segunda coluna e uma recuperação de etilenoglicol na terceira coluna de 99% em peso.

O etilenoglicol mostrou-se bastante eficiente no processo proposto, deixando margem para posteriores estudos de destilação extrativa com reciclo de solvente.

# ÍNDICE GERAL

## CAPÍTULO 1: APRESENTAÇÃO DO TEMA DO PROJETO FINAL DE CURSO

1.1	Introdução .....	1
1.2	Objetivo do trabalho.....	3
1.3	Propriedades dos componentes .....	4
1.3.1	O etanol .....	4
A)	O uso do etanol.....	4
B)	Produção de etanol.....	5
1.4	Benzeno e etilenoglicol.....	6

## CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1	Introdução .....	9
2.2	Processo de destilação.....	9
2.3	Misturas azeotrópicas.....	11
2.4	Modelagem do equilíbrio de fases.....	15
2.5	O Simulador HYSYS®.....	19

## CAPÍTULO 3: MERCADO E MEIO AMBIENTE

3.1	Introdução .....	22
3.2	O álcool combustível e as questões ambientais .....	25
3.3	Aspectos econômicos.....	27
3.3.1	Mercado – produção nacional.....	27
3.3.2	Demanda interna de álcool combustível .....	30
3.3.3	Demanda externa de álcool combustível .....	31



## **CAPÍTULO 4: SIMULAÇÕES E RESULTADOS**

4.1	Introdução .....	35
4.2	Simulações e Resultados .....	35
4.2.1.	Simulações variando a vazão de solvente .....	37
A)	Resultados da simulação com 10 pratos .....	38
B)	Resultados da simulação com 20 pratos .....	39
C)	Resultados da simulação com 30 pratos .....	41
D)	Resultados da simulação com 40 pratos .....	42
E)	Resultados da simulação com 50 pratos .....	44
4.2.2.	Simulações variando o número de pratos .....	45
4.2.3.	Simulações variando a razão de refluxo .....	46
4.2.4.	Perfis de composição, temperatura e pressão na coluna 2 .....	48

## **CAPÍTULO 5: CONCLUSÃO**

5.1	Conclusão .....	50
-----	-----------------	----

## **CAPÍTULO 6: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

6.1	Referências Bibliográficas .....	53
-----	----------------------------------	----

# **CAPÍTULO 1**

## **1. APRESENTAÇÃO DO TEMA DO PROJETO FINAL DE CURSO**

### **1.1. INTRODUÇÃO**

Um crescente interesse por fontes alternativas de energia tem surgido nos últimos anos. Sabe-se que empreendimentos realizados no Brasil e nos Estados Unidos no desenvolvimento de projetos para a produção do bioetanol vêm se destacando, com base em resíduos agroindustriais, oriundos da cana-de-açúcar e do milho, respectivamente.

O álcool etílico continua rendendo ao Brasil um diferencial no mercado internacional. Pode-se observar, por exemplo, em uma recente reportagem divulgada pela edição 128 da Revista FAPESP, de outubro de 2006 que traz como reportagem de capa "Sertãozinho, Usina de Inovações", escrita por Dinorah Ereno, o relato do novo cenário do mercado de álcool no Brasil (Revista FAPESP, 2006).

A revista afirma que o crescimento de Sertãozinho, vizinha de Ribeirão Preto, começou com o Proálcool, porém a crise do programa e a inevitável fusão de empresas provocou demissões de funcionários. Com isso, engenheiros e operários passaram a prestar serviços de manutenção para vários setores, entre eles o sucroalcooleiro. Hoje muitos desses negócios se transformaram em empresas exportadoras de alta tecnologia.

Nesse cenário empreendedor, associado à pesquisa científica nasce a parceria de algumas empresas como, por exemplo, a B&S e a JW, em que a primeira projeta equipamentos e a outra é responsável pela construção. Os empresários se responsabilizaram em transformar a pesquisa desenvolvida por Antonio José Almeida Meirelles, da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) da Unicamp, em um processo aplicado ao mercado. *Meirelles* estudou, em seu doutorado, o processo de destilação extrativa com o etilenoglicol, produto orgânico da família dos álcoois. O estudo mostra ser possível produzir o álcool anidro, usado como aditivo na gasolina, com a mesma qualidade e menor consumo do processo já existente, que se aplica ao hexano. A destilação extrativa com etilenoglicol é mais econômica em termos de gasto de energia, consome menos água e produz o dobro de álcool, quando comparado ao processo aplicado ao ciclohexano.

Atualmente, o processo de destilação extrativa é responsável por 35% de todo o álcool anidro produzido no Brasil. Hoje, 34 usinas no País adotam o processo; uma usina da *Cargill*, situada em *El Salvador*, também utiliza a destilação extrativa com o etilenoglicol para desidratar o álcool importado do Brasil e exportar o produto para os Estados Unidos. A reportagem relata que outras quatro unidades devem começar a operar até 2008 e já foram vendidas para usinas brasileiras.

As vantagens do processo, somado à crescente demanda por combustíveis, serviram de motivação para o estudo realizado neste trabalho que utiliza o programa HYSYS® para simular o processo simplificado de destilação extrativa de etanol empregando como solvente etilenoglicol e recuperando-o no fim do processo.

## 1.2. OBJETIVO DO TRABALHO

O objetivo deste trabalho foi o estudo da simulação de um processo simplificado de destilação extrativa do sistema etanol-água-etilenoglicol. O etilenoglicol agirá como agente de purificação, sendo responsável pelo arraste da água, permitindo a quebra do azeótropo. A substituição do benzeno, comumente utilizado nesse processo, pelo etilenoglicol resultará num processo ambientalmente mais favorável. Já quando o etilenoglicol é comparado com ciclohexano, que também apresenta toxicidade elevada, há uma redução no custo total do processo. Tais fatores influenciaram na escolha do etilenoglicol frente a outros solventes que poderiam desempenhar o mesmo papel no sistema água-etanol.

A simulação foi realizada em três colunas de destilação em série, porém cada qual com uma função distinta.

A primeira coluna de destilação recebe como alimentação uma carga de água/etanol com composição mássica 0,7 e 0,3 respectivamente. Neste equipamento pretende-se obter como produto de topo uma mistura água e etanol com a composição do azeótropo de 0,05 e 0,95 em peso, respectivamente.

Em seguida, a carga retirada no topo da primeira coluna (mistura de composição azeotrópica) alimenta a segunda coluna de destilação extrativa, sendo também adicionado etilenoglicol no prato 1 dessa coluna. Neste equipamento pretende-se obter álcool anidro como produto de topo; e uma mistura de água/etanol/etilenoglicol, com uma fração menor possível de etanol como produto de fundo da coluna.

Esta carga obtida no fundo da segunda coluna alimenta a terceira, que tem como objetivo recuperar, por destilação no seu produto de fundo, o etilenoglicol empregado no processo, visando a redução de custos.

## **1.3. PROPRIEDADES DOS COMPONENTES**

### **1.3.1. O ETANOL**

Os álcoois são compostos que têm grupos hidroxila ligados a átomos de carbono  $sp^3$ . Podem ser vistos como derivados orgânicos da água em que um dos hidrogênios foi substituído por um grupo orgânico.

O etanol ou álcool etílico,  $C_2H_5OH$ , é um dos principais álcoois que existem, sendo ele incolor, inflamável e com odor característico. É obtido através da fermentação de açúcares e é utilizado como combustível de motores de explosão no Brasil. É o mais comum dos álcoois e devido à sua performance no fornecimento de energia renovável, vem constituindo um mercado em ascensão para um combustível obtido de maneira renovável. É o estabelecimento de uma indústria química de base, sustentada na utilização de biomassa de origem agrícola renovável. É encontrado em várias bebidas como a cerveja e na indústria de perfumaria.

#### **A) O USO DO ETANOL**

A mistura de etanol à gasolina é realizada no Brasil desde 1919. Outros países como a Índia, Mauritânia, Austrália e vários países da Europa e da América Latina iniciaram o seu uso como aditivo ao combustível na década de 1930.

Existem basicamente dois tipos de etanol carburante, o anidro e o hidratado. Ambos são combustíveis usados em veículos de passeio e comerciais leves que diferem quanto ao seu uso. O álcool anidro, ou álcool etílico anidro carburante (AEAC), é praticamente puro, com um teor alcoólico entre 99,3% e 99,8%, a  $20^\circ C$ . É utilizado como um aditivo que aumenta o teor de oxigenados na gasolina (100%). Já o álcool hidratado, ou álcool etílico hidratado carburante (AEHC), contém um teor alcoólico entre 92,6% e 93,8%, a  $20^\circ C$  (COPERSUCAR, 2003) e é utilizado diretamente nos automóveis.

Entre os biocombustíveis disponíveis contam-se: etanol e metanol, os seus derivados (ETBE – éter etil-terc-butílico e MTBE) e os ésteres metílicos de óleos

vegetais (girassol, colza, etc.), sendo os primeiros utilizados em motores Otto de combustão e os segundos em motores Diesel.

O álcool combustível pode ser também utilizado misturando-se ao óleo diesel – biodiesel – e em outras tecnologias mais recentes, como na célula a combustível e combustível de aviação, embora seu uso para estas tecnologias não tenha sido implementado em larga escala comercial. Por aumentar teor de oxigenados na gasolina, o etanol permite a redução da emissão de CO sendo um substituto do chumbo tetraetílico (MTBE), altamente poluente.

O MTBE é um éter sintético usado desde 1979 nas gasolinas sem chumbo, com teores de até 11%. É um oxigenante, contribuindo para a combustão mais completa da gasolina (aumenta o índice de octanas) e por isso leva a reduções nas emissões de poluentes atmosféricos, como o CO e alguns precursores do ozônio. Hoje, sabe-se que o MTBE é cancerígeno. Por outro lado, é altamente solúvel em água e pouco adsorvido pelo solo, migra muito rapidamente até as águas subterrâneas, contaminando zonas onde é captada a água doméstica. A sua utilização tem sido abandonada. Em Portugal, ainda se usa, nas gasolinas “Super Sem Chumbo 98” e “Super Aditivada” que contêm cerca de 4% de MTBE.

É importante citar que a logística de distribuição constitui um fator decisivo para a aceitação do álcool combustível no Brasil. O país conta hoje com aproximadamente 200 bases de distribuição, englobando transportes rodoviário, ferroviário, fluvial, marítimo e até modernos sistemas de dutos para abastecer os cerca de 28 mil postos de distribuição.

De acordo com a UNICA (União Agroindústria Canavieira de São Paulo), algumas alternativas para o aumento da produção de etanol podem ser sugeridas, tais como a mudança da produção de açúcar para etanol; aumento contínuo de produtividade; expansão agrícola e da capacidade industrial e a produção a partir de bagaço e palha da cana.

## **B) PRODUÇÃO DE ETANOL**

A produção de álcool pode ser feita a partir da matéria prima cana-de-açúcar ou milho, por exemplo. O álcool é uma fonte de energia alternativa e muito

estudada devido à alta aplicabilidade. Existem vários processos de produção de etanol, dentre eles, processos que utilizam colunas de destilação.

A importância das colunas de destilação em muitos processos na indústria química e petroquímica é, há tempos, evidente e estudada. Com o avanço dos computadores e ferramentas matemáticas mais robustas a modelagem e a simulação de processos são cada vez mais evidentes no cenário industrial.

De posse desses artifícios tecnológicos que descrevem de forma cada vez mais detalhada o processo, é possível realizar estudos de controle de processos de forma extremamente satisfatória.

### 1.3.2. BENZENO E ETILENOGLICOL

A mistura etanol/água apresenta ponto de azeótropo em 88% de fração molar de etanol. A destilação convencional industrial utiliza como agente de separação da mistura etanol/água o aromático benzeno. Entretanto, o benzeno além de ser mais caro, também é muito ofensivo ao meio ambiente, por ser tóxico e cancerígeno, fazendo com que o tratamento final do resíduo seja mais complicado e exija mais atenção, já que é um composto recalcitrante.

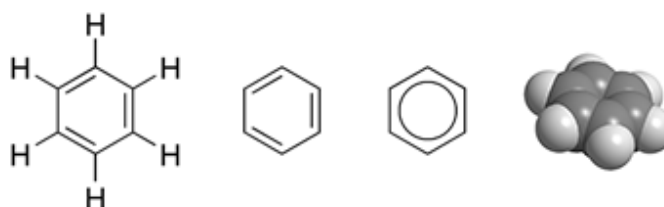


Figura 1.1: Estruturas do benzeno

O benzeno é líquido, inflamável, incolor e tem um aroma doce e agradável. É um composto cujos vapores, se inalados, causam tontura, dores de cabeça e até mesmo inconsciência. Se inalados em pequenas quantidades por longos períodos causam sérios problemas sangüíneos, como leucopenia. Também é conhecido por ser carcinogênico. É uma substância usada como solvente (de iodo, enxofre, graxas, ceras, etc.) e matéria-prima básica na produção de muitos

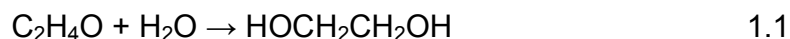
compostos orgânicos importantes como fenol, anilina, trinitrotolueno, plásticos, gasolina, borracha sintética e tintas.

O etilenoglicol (monoetileno glicol (MEG), nome IUPAC: etano-1, 2-diol) é um álcool com dois grupos –OH (um diol), um composto químico largamente utilizado como um anticongelante automotivo . Na sua forma pura, é um composto inodoro, incolor, xaroposo líquido com um sabor doce. Etilenoglicol é tóxico apenas quando ingerido.



Figura 1.2: Estrutura do Etilenoglicol

Com relação à produção, o etilenoglicol é produzido a partir do etileno, através do intermediário de óxido de etileno. Óxido de etileno reage com a água para produzir etileno glicol, de acordo com a equação química:



Esta reação pode ser catalisada por ácidos ou bases, ou pode ocorrer em pH neutro sob temperaturas elevadas. As maiores produções de etilenoglicol ocorrem em pH neutro com um grande excesso de água e sob essas condições, a produção de etilenoglicol pode chegar ao rendimento de 90%. Os principais subprodutos, etilenoglicol são os oligômeros de dietileno glicol, trietileno glicol, e tetraetileno glicol. Esta molécula foi observada no espaço por *Hollis et al.* (HOLLIS, 2002)

Algumas das propriedades físico-químicas dos componentes comumente empregados como solvente no processo de destilação extrativa etanol/água podem ser vistas na Tabela 1.1. A Tabela 1.2 apresenta dados toxicológicos do benzeno e do etilenoglicol. Nota-se que o benzeno é tóxico em uma concentração



muito menor que o etilenoglicol, sendo este, portanto, bem mais tóxico que o mesmo.

Tabela 1.1: Propriedades físico-químicas de solventes

Solvente	Densidade relativa a 20°C (água=1) (g/cm <sup>3</sup> )	Ponto de Ebulição (°C)	Ponto de Fulgor (°C)	Limites de explosividade (%Vol./ar)	Temp. Autoignição(°C)	Densidade Vapor 20°C (ar =1)
Benzeno	0,9	80	-11	1,2 a 7,8	498	2,8
EtilenoGlicol	1,11	198	111	3,2 a 15,3	398	2,1
Hexano	0,66	69	-22	1,2 a 7,5	223	3
Ciclohexano	0,78	81	-20	1,3 a 8,0	245	2,9

Fonte: CETESB

Tabela 1.2: Toxicidade do Benzeno e do Etilenoglicol

Solvente	Toxicidade (TCL <sub>0</sub> ) (ppm)	Informações do produto
Benzeno	210	Carcinogênico e efeitos tóxicos no sangue
EtilenoGlicol	10.000	Nenhuma irritação significativa

Fonte: CETESB

# CAPÍTULO 2

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo foi realizada uma revisão na literatura que serviu de base para o desenvolvimento do presente trabalho. Estudou-se a aplicabilidade da destilação extrativa e o estudo do azeótropo etanol/água com o solvente etilenoglicol.

Serão mencionados conceitos básicos sobre o assunto, modelos termodinâmicos para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor, descrições teóricas do comportamento da fase líquida e da fase vapor que viabilizarão a utilização das correlações semi-empíricas de acordo com o modelo proposto.

### 2.2. PROCESSO DE DESTILAÇÃO

Os processos de separação são aplicados desde muitos séculos atrás, buscando obter produtos úteis e necessários para a vida do homem. No século XI, a destilação era utilizada na Itália para produzir bebidas alcoólicas (HENLEY e SEADER, 1998). Nos dias de hoje, o aprimoramento desses

processos torna-se imprescindível, tornando os mesmos mais econômicos de acordo com as exigências/vigências ambientais.

Apesar do desenvolvimento de inovadores processos de separação de misturas líquidas, a destilação continua sendo o processo dominante nas indústrias químicas e petroquímicas, principalmente devido à separação em larga escala de misturas não-ideais (WIDAGDO e SEIDER, 1996).



Figura 2.1: Exemplo de torres de destilação.

Sendo a mistura de compostos solúveis um processo espontâneo, e, portanto, com aumento de entropia, o seu processo inverso, a separação, requer um gasto de energia. A destilação tem elevado consumo de energia, sendo, portanto, necessários estudos aprofundados que possibilitem um amplo entendimento desse processo, buscando um caminho que maximize a eficiência do mesmo.

O processo de destilação é utilizado para separação de componentes ou misturas de componentes pela diferença de volatilidades ou de pressões de vapor. A Figura 2.2 mostra um esquema de uma coluna de destilação simples, onde uma alimentação é separada em produto de topo e produto de fundo. Uma coluna de destilação consiste em uma série de pratos ou bandejas, comumente chamados de estágios. Os arranjos estruturais da coluna são feitos tal que o líquido que desce pela coluna tenha o maior contato possível e posterior separação do vapor ascendente. No topo da coluna, tem-se um condensador parcial ou total. O líquido que deixa o prato do fundo pode entrar parte dele ou totalmente no refeedor, onde é parcialmente vaporizado.

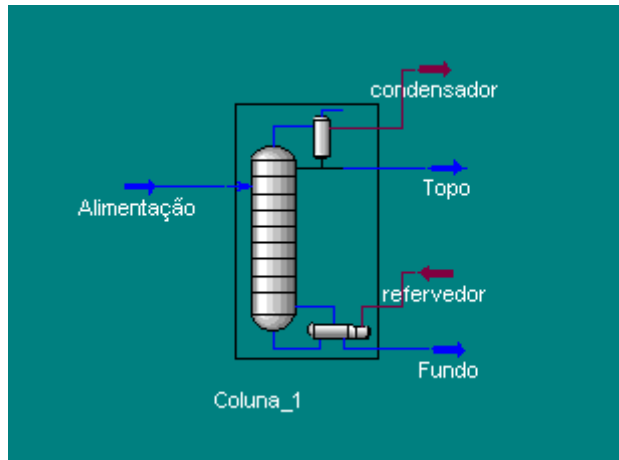


Figura 2.2: Esquema de um processo de destilação simples

### 2.3. MISTURAS AZEOTRÓPICAS

A palavra azeótropo, de origem grega, pode ser traduzida como “aquele que não sofre mudança ao ferver” (WIDAGDI e SEADER, 1996). Em misturas binárias, que exibem comportamento azeotrópico, existe um ponto em que a composição da fase líquida é igual à composição da fase vapor, conforme pode ser visualizado na Figura 2.3. Assim, destilando-se uma mistura azeotrópica, é impossível obter produtos com pureza acima da composição azeotrópica.

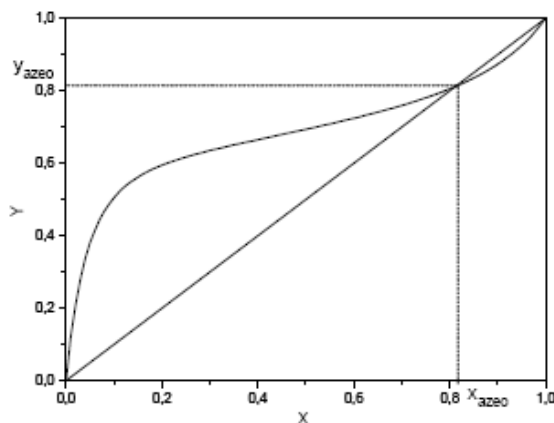
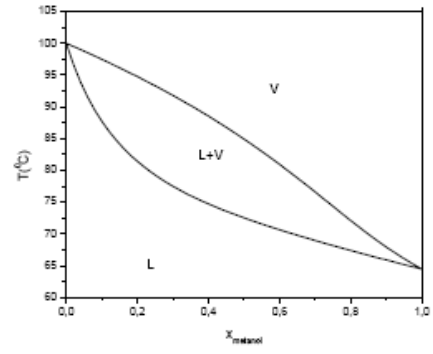
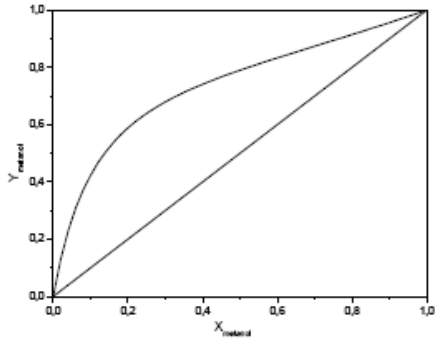
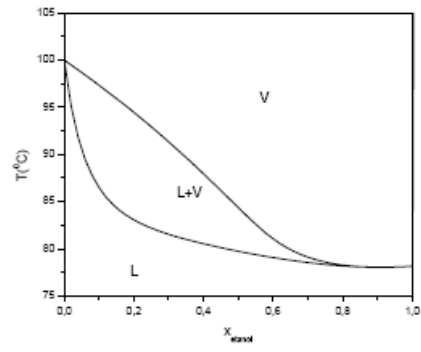
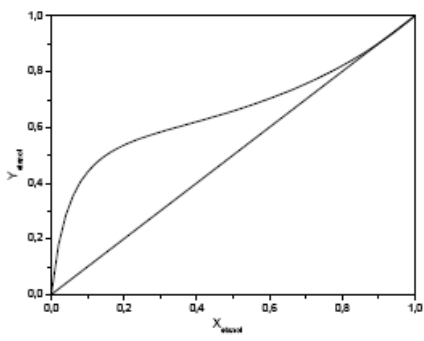


Figura 2.3: Diagrama X-Y de uma mistura azeotrópica

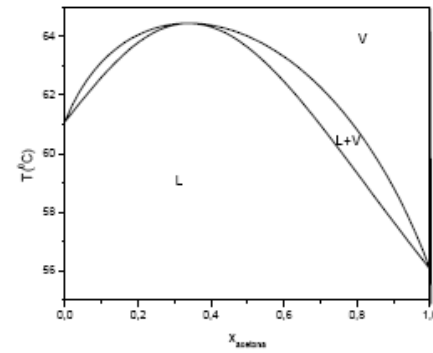
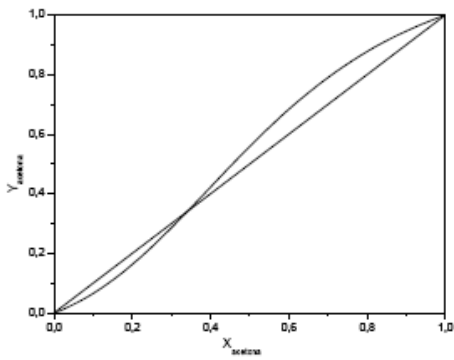
O comportamento azeotrópico de uma mistura ocorre devido às interações não ideais, isto é, desvios da Lei de *Raoult*, entre moléculas de duas ou mais espécies.



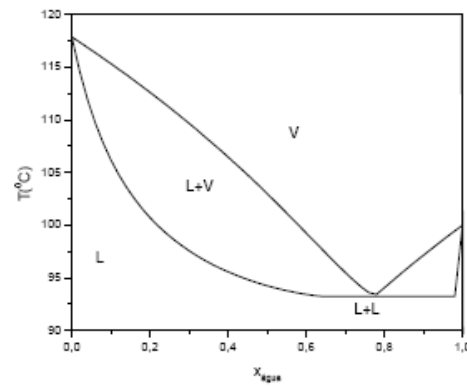
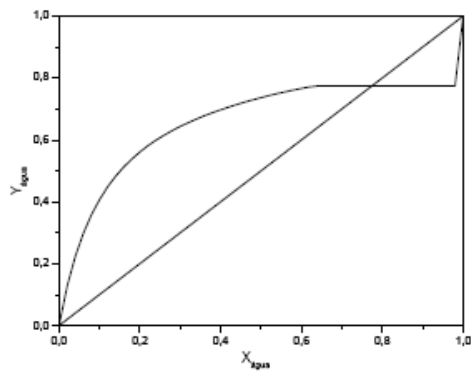
(a)



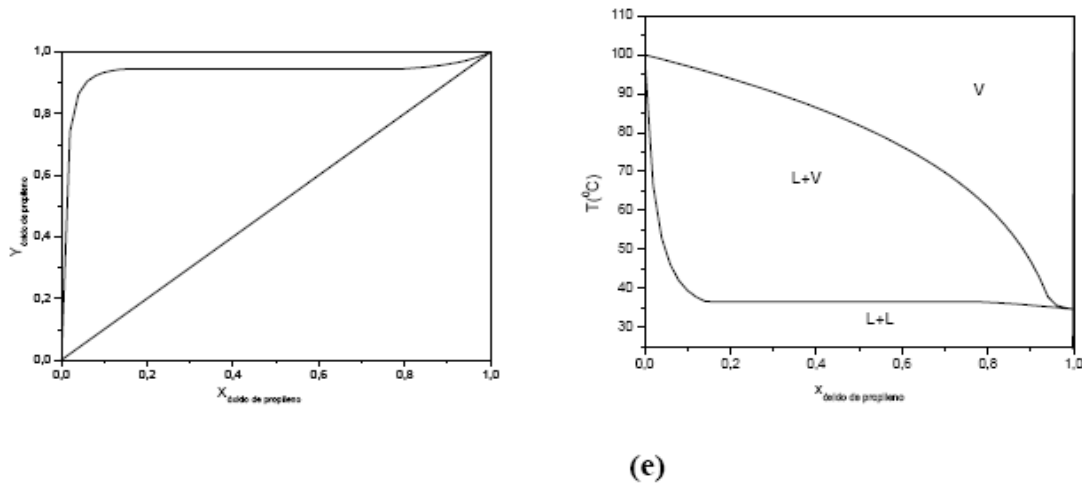
(b)



(c)



(d)



- (a) Sistema não azeotrópico (Exemplo: Metanol- Água)
- (b) Azeótropo de mínimo (Exemplo: Etanol- Água)
- (c) Azeótropo de máximo (Exemplo: Acetona- Clorofórmio)
- (d) Azeótropo heterogêneo (Exemplo: n-Butanol- Água)
- (e) Sistema não-azeotrópico heterogêneo (Exemplo: Óxido de Propileno- Água)

Figura 2.4 – Exemplos de azeótropos binários (MCKETTA, 1993)

Azeótropos podem ser formados por misturas líquidas de pontos de ebulição máximos ou mínimos exibindo, portanto, desvios negativos ou positivos com relação à lei de *Raoult*, respectivamente. Quando o coeficiente de atividade é maior que 1.0, apresentando um desvio positivo da lei de *Raoult*, as moléculas dos componentes do sistema repelem-se e apresentam uma alta pressão parcial. Com isso, observa-se a formação de um azeótropo de mínimo ponto de ebulição. Para valores de coeficiente de atividade menor que a unidade, isto é, apresentando desvios negativos com relação à lei de *Raoult*, resultam em baixas pressões parciais e na formação de azeótropos de máximo ponto de ebulição. Azeótropos de mínimo ponto de ebulição são mais freqüentes (MCKETTA, 1993).

Para sistemas binários, verifica-se a existência de azeótropos heterogêneos quando o envelope de fases líquido/líquido colide com um azeótropo de mínimo ponto de ebulição. A Figura 2.4 apresenta os tipos mais comuns de sistemas, onde o primeiro e o último não apresentam azeótropos.

Um azeótropo homogêneo tem a composição da fase líquida ( $x_i$ ) igual à composição da fase vapor ( $y_i$ ). No caso de azeótropos heterogêneos, a mistura também tem  $x_i^0 = y_i$ , sendo  $x_i^0$  a composição global da fase líquida do componente  $i$ . Porém, as composições de cada uma das três fases coexistentes são diferentes, dificultando o cálculo desse ponto azeotrópico.

Baseado nos dados de equilíbrio líquido/vapor da literatura verificados na Tabela 2.1, o azeótropo no sistema etanol/água é atingido com fração molar de 0,88 de etanol (fração mássica de 0,95 de etanol).

Tabela 2.1: Dados Equilíbrio Líquido-Vapor para fração molar (DECHEMA)

T(K)	$x_1$	$y_1$
373	0	0
363	0,05	0,3372
358,93	0,1	0,4521
356,97	0,15	0,5056
355,9	0,2	0,5359
355,14	0,25	0,5589
353,99	0,35	0,5987
353,52	0,4	0,6177
353,1	0,45	0,6377
352,75	0,5	0,6558

T(K)	$x_1$	$y_1$
352,42	0,55	0,6765
352,13	0,6	0,6986
351,85	0,65	0,725
351,6	0,7	0,755
351,42	0,75	0,784
351,3	0,8	0,8167
351,22	0,85	0,8591
351,2	0,9	0,8959
351,24	0,95	0,9474
351,33	1	1

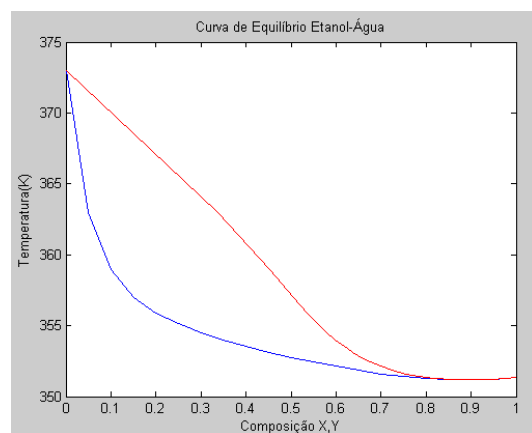
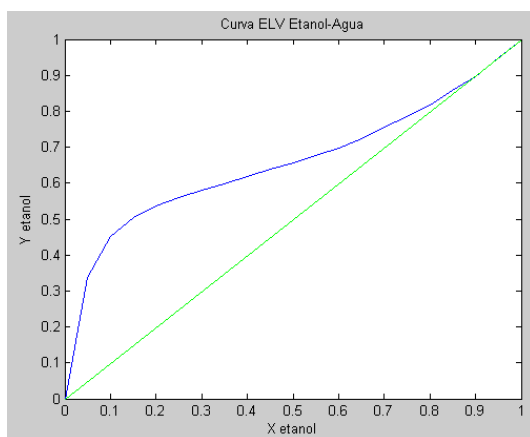


Figura 2.5: Gráficos de equilíbrio líquido-vapor etanol-água (a) fração molar de etanol fase gasosa x fase líquida (b) composição de etanol x Temperatura

Dessa forma, para se obter uma maior pureza é adicionada uma corrente de solvente para que haja a formação de um novo sistema. O novo sistema pode ser homogêneo ou heterogêneo, e segundo *Hunter* (HUNTER, 2004) um dos solventes mais empregados é o etilenoglicol. Outros solventes também podem ser empregados nesse sistema, como ciclohexano e benzeno, porém, como não são totalmente miscíveis no sistema água-etanol, formam um sistema heterogêneo. No novo sistema, além da homogeneidade, há ausência de azeótropo. *Hunter* relata ainda que o sistema homogêneo água-etanol-etilenoglicol é um exemplo clássico de destilação extrativa empregado industrialmente.

O trabalho “*The Importance of Thermodynamics on Process Simulation Modeling*” (ZYGULA, 2001) mostra que os modelos NRTL e UNIQUAC descrevem de forma eficiente sistemas com características semelhantes como componentes polares e misturas não ideais. A Tabela 2.2 compara os modelos termodinâmicos.

Tabela 2.2: Comparação entre os modelos termodinâmicos.

Sistema	Modelo Termodinâmico
Todos os gases, soluções não-polares	Peng Robinson, SRK
Moderadamente não-ideal, soluções polares	NRTL, Wilson, Van Laar
Altamente não-ideal, sistemas polares	NRTL, UNIQUAC

## 2.4. MODELAGEM DO EQUILÍBRIO DE FASES

A base fundamental do processo de destilação é o equilíbrio entre as fases líquida e vapor de um sistema. O equilíbrio é definido como a condição alcançada depois de um tempo infinito de contato entre as fases.

Geralmente, as composições da fase líquida e vapor são diferentes depois de alcançado o equilíbrio. A relação entre as composições de um componente em diferentes fases é dada pela razão de equilíbrio, sendo função da temperatura, pressão e composição da fase líquida.



A razão de equilíbrio é definida como:

$$K_i = \frac{Y_i}{X_i} \quad 2.1$$

onde,  $K_i$ = constante de equilíbrio para o componente i;  
 $Y_i$ = fração molar do componente i na fase vapor;  
 $X_i$ = fração molar do componente i na fase líquida.

Termodinamicamente, o sistema está em equilíbrio quando a energia livre de *Gibbs* (G) é mínima, em determinada pressão e temperatura. Outra maneira de expressar o equilíbrio termodinâmico é através da igualdade dos potenciais químicos ou das fugacidades. Segundo *Winnick* (WINNICK, 1997), fugacidade significa, literalmente, a tendência a “fugir”, uma medida exata da volatilidade de um componente em solução.

Neste trabalho, a abordagem  $\gamma$ - $\phi$  é utilizada para representar o equilíbrio líquido/vapor. Segundo esta abordagem, as fugacidades da fase líquida e vapor são representadas de acordo com as equações (2.2) e (2.3), respectivamente.

$$f_i^L = \gamma_i \cdot X_i \cdot f_i^0 \quad 2.2$$

$$f_i^V = \phi_i \cdot Y_i \cdot P \quad 2.3$$

onde,

$f_i^L$  =fugacidade do componente i na fase líquida;

$f_i^V$  = fugacidade do componente i na fase vapor;

$\gamma_i$  = coeficiente de atividade da fase líquida;

$\phi_i$  = coeficiente de fugacidade do componente i, na fase vapor;

P = pressão do sistema;

$f_i^0$  =fugacidade de referência.

A fugacidade referência pode ser expressa de acordo com a equação (2.4).

$$f_i^0 = P_i^{SAT} \phi_i^{SAT} POY_i \quad 2.4$$

onde,  $POY_i$  é o fator de *Poynting* e  $P_i^{sat}$  é a pressão de saturação do componente i, na temperatura do sistema.

Garantindo a representação do sistema, algumas simplificações tornam as equações mais simples de serem resolvidas matematicamente. A fase vapor pode ser considerada ideal quando se trabalha em pressões próximas à atmosférica. Assim,  $\varphi_i=1,0$  e  $\varphi_i^{\text{sat}}=1,0$ . Ainda, desprezando-se o fator de *Poynting*, tem-se:

$$Y_i P = \gamma_i \cdot X_i \cdot P_i^{\text{SAT}} \quad 2.5$$

Na maioria dos sistemas, a fase líquida não é ideal e o equilíbrio de fases desses sistemas é modelado calculando-se o coeficiente de atividade da fase líquida, que é dependente da temperatura e da composição dos componentes na fase líquida.

Os valores dos coeficientes de atividade variam de  $10^{-8}$  (ácidos fortes) até  $10^5$  (líquidos imiscíveis) (MCKETTA, 1993), mas usualmente variam de 0.1 a 20.

A literatura apresenta vários modelos termodinâmicos para a estimativa dos coeficientes de atividade da fase líquida.

O modelo NRTL (“*non-random two liquids*”) (RENON E PRAUSNITZ, 1968) é aplicável a sistemas multicomponentes líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor. Pode ser aplicado a sistemas ternários ou de ordens superiores, sistemas diluídos e misturas de álcool-hidrocarboneto (REIS, 2002). A equação do modelo NRTL contém cinco parâmetros ajustáveis ( $a_{ij}$ ,  $a_{ji}$ ,  $b_{ij}$ ,  $b_{ji}$  e  $c_{ij}$ ), alguns dos quais são dependentes da temperatura, independentes. Para um sistema multicomponente, a expressão NRTL para o coeficiente de atividade é:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^C \tau_{ji} G_{ji} X_j}{\sum_{k=1}^C G_{ki} X_k} + \sum_{j=1}^C \left[ \frac{X_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^C G_{kj} X_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^C X_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^C G_{kj} X_k} \right) \right] \quad 2.6$$

Onde,

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji});$$

$$\tau_{ij} = \frac{a_{ij} - b_{ij} T}{RT};$$

$\alpha_{ij}$  = Constante não-randômica para interação binária;

$a_{ij}$  = parâmetro de energia de interação entre os pares de moléculas i e j, não dependente da temperatura (cal/gmol);

$b_{ij}$  = parâmetro de energia de interação entre os pares de moléculas i e j, dependente da temperatura (cal/gmol);

*Abrams e Prausnitz* (ABRAMS E PRAUSNITZ, 1975) apresentaram o modelo UNIQUAC (“*universal quasi-chemical*”) que utiliza dois parâmetros binários ajustáveis, podendo ser utilizado tanto para o cálculo de equilíbrio líquido-vapor como para o líquido-líquido-vapor.

O modelo UNIQUAC utiliza a mecânica estatística e a teoria quase-química de Guggenheim para representar a estrutura líquida. Estende-se para misturas de moléculas de diferentes tamanhos e aspecto. Assim como no modelo NRTL, são utilizadas composições locais. Porém, além de frações volumétricas ou molares locais, o modelo UNIQUAC usa a fração de área local ( $\theta_{ij}$ ) como variável de concentração primária.

A equação do modelo UNIQUAC pode ser aplicada para misturas contendo água, álcoois, nitrilos, amins, ésteres, cetonas, aldeídos, hidrocarbonetos halogenados e hidrocarbonetos.

Para uma mistura líquida multicomponente, o modelo UNIQUAC calcula o coeficiente de atividade da fase líquida como:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^C x_j l_j - q_i \left[ \ln \left( \sum_{j=1}^C \theta_j^0 \tau_{ji} \right) - 1 + \sum_{j=1}^C \frac{\theta_j^0 \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^C \theta_k^0 \tau_{kj}} \right] \quad 2.7$$

onde,

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^C x_j q_j} ; \phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^C x_j r_j} ; \ln \tau_{ij} = \frac{-u_{ij}}{RT} ; l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - r_i + 1 ;$$

$$z = 10 ;$$

$u_{ij}$  = parâmetro de energia entre os componentes i e j, não dependente de T (cal/kgmol);

$q_i$  = parâmetro de área de *Van der Waals* e;

$r_i$  = parâmetro de volume de *Van der Waals*.

A pressão de saturação dos componentes ( $P_i^{sat}$ ) pode ser calculada pela equação de *Antoine* modificada:

$$\ln P_i^{sat} = A_i + \frac{B_i}{T + C_i} + D_i \cdot \ln T + E_i \cdot T^{F_i} \quad 2.8$$

onde,

$P_i^{sat}$  = pressão de saturação do componente i, em kPa;

T= temperatura, em K;

$A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$ ,  $D_i$ ,  $E_i$  e  $F_i$  são os coeficientes da equação.

*Doherty e Caldarola* (1985) apresentaram um estudo de mapas para a curva de resíduos de destilação extrativa. A curva de mapas de resíduos é usada para selecionar solventes e para identificar um produto em destilação extrativa. *Doherty* (1985) desenvolveu um procedimento com o mínimo de informação sobre a mistura (unicamente a partir de componentes puros e dados da temperatura de ebulição azeotrópica). Com esses resultados, é possível encontrar seqüências para posterior separação. Além disso, *Foucher et al.* (1991) segue esse procedimento, mas todos os autores concluem que os limites são delineados com linhas retas. Isto é válido apenas como uma aproximação.

*Reis* (2002) descreve mapas de curvas residuais para o modo habitual de separação etanol e água por destilação extrativa utilizando etilenoglicol como solvente. *Ito* (2002) estudou o solvente tetraetilenoglicol como um solvente alternativo para a separação da mistura etanol-água por destilação extrativa. Este solvente é vantajoso por não ser tóxico. Pode-se concluir que, sob o ponto de vista termodinâmico, o tetraetilenoglicol é também um solvente apropriado para promover a separação de etanol-água, porque a curva é análoga ao solvente convencional (REIS, 2002). No entanto, todas as condições operacionais devem ser observadas para garantir a viabilidade do processo e sua otimização.

## 2.5. O Simulador HYSYS®

Colunas de destilação são equipamentos extremamente utilizados em refinarias e indústrias químicas em geral. Trata-se de uma operação unitária de

transferência de calor e de massa cujo agente de separação é o calor, fazendo dos gastos energéticos os mais representativos no custo operacional da coluna. Segundo *Ramchandran* (1995) a energia requerida pelas colunas de destilação norte-americanas são responsáveis por 3% do consumo de energia do país.

Diante de sua inegável importância, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas mundialmente focalizando o projeto, otimização e controle de colunas de destilação. Segundo *Moura* (2003), a utilização de *softwares* comerciais, com o intuito de simular colunas de destilação, encontra-se amplamente difundida e consolidada tanto na pesquisa quanto na indústria.

Dentre os *softwares* mais conhecidos destaca-se o HYSYS®, que apresenta uma linguagem de simulação avançada, com orientação a objetos. O HYSYS® dispõe de uma biblioteca de componentes padronizados, que podem ser interligados e ajustados, conforme o processo. O simulador pode ser utilizado em modo estacionário ou dinâmico, de acordo com sua versão, apresentando ainda uma interface de fácil manipulação. A Figura 2.6 ilustra a interface do software.

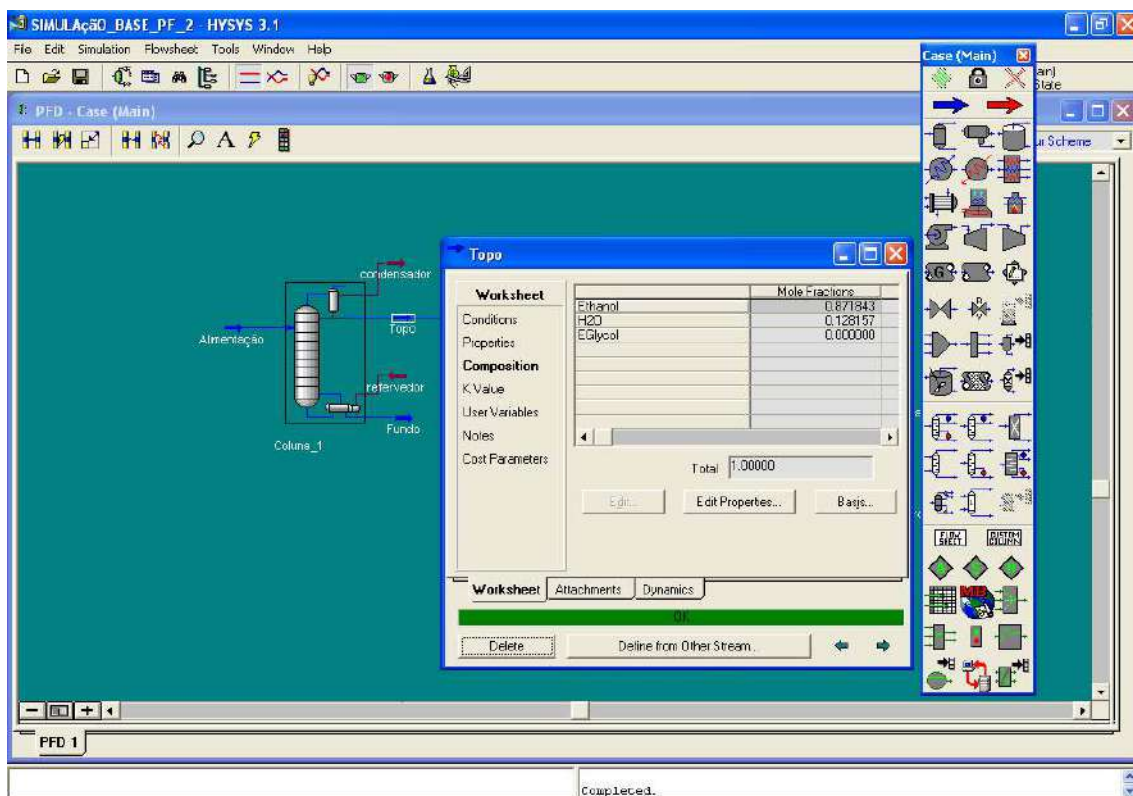


Figura 2.6: Interface do software HYSYS®

Esse simulador vem sendo largamente utilizado na simulação de equipamentos e operações unitárias. Possui um vasto banco de dados no que diz respeito a componentes e processos operacionais. É possível definir diversos parâmetros de operação como unidades de medidas, especificar padrões como pressão, volume, temperatura, permitindo também, que se escolha o modelo termodinâmico a ser utilizado e se estime parâmetros não encontrados na literatura.

O desenvolvimento deste trabalho utilizou o modelo termodinâmico NRTL que tem sido pouco estudado nesse tipo de sistema. Um dos desafios deste trabalho é projetar um processo de destilação extrativa que utilizará o modelo NRTL para avaliar o comportamento e o desempenho do processo utilizando este modelo, escolhido por se tratar de uma mistura azeotrópica. Buscou-se a separação do sistema ternário em três componentes com alta pureza e os resultados se mostraram bem satisfatórios. A partir das especificações das colunas, as simulações foram realizadas, os dados recolhidos e os gráficos obtidos com o *Microsoft Excel*.

# CAPÍTULO 3

## 3. ETANOL - MERCADO E MEIO AMBIENTE

### 3.1. INTRODUÇÃO

Por motivos econômicos, ambientais e políticos, o mundo está se voltando para as fontes de energia alternativas ao petróleo, principalmente para o etanol e o biodiesel (GUANDALINI, 2008). Isso decorre das pressões de preços e perspectivas de esgotamento das fontes não-renováveis de combustíveis fósseis, assim como de preocupações de natureza ambiental, relacionadas à emissão de substâncias que comprometem o meio ambiente. Uma pesquisa da Embrapa concluiu que, mantido o atual nível de consumo, as reservas de petróleo brasileiras estarão esgotadas em 2024 e que as reservas mundiais só estarão disponíveis até 2046. (MANTOVANI, Filho e Crestana, 2006).

Em âmbito mundial, mais da metade da energia gerada provém de fontes não-renováveis e altamente poluidoras do meio ambiente, como mostra a Figura 3.1. No Brasil, entretanto, o pioneirismo nas pesquisas e no uso de fontes

alternativas de energia modificou a matriz energética nacional: no Brasil, 30% da energia é oriunda da biomassa; 15%, das hidroelétricas e 38% do petróleo.

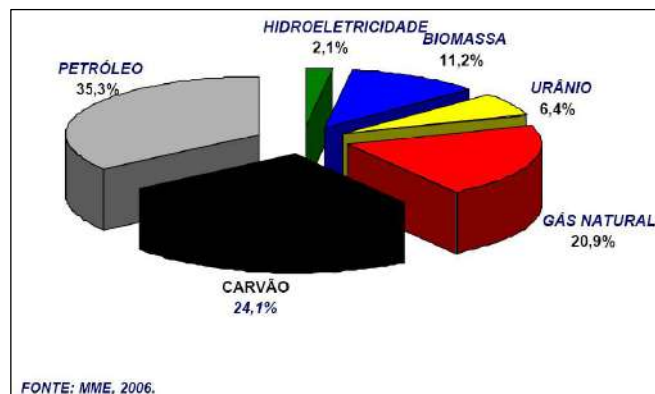


Figura 3.1: A matriz energética mundial atual.

O aprofundamento em estudos que envolvem energias alternativas ao petróleo têm sido de grande relevância para o desenvolvimento de novas rotas tecnológicas na geração de combustíveis. O reaproveitamento de combustíveis fósseis, bem como a redução das emissões de gases poluentes são parâmetros de considerável importância na evolução desses estudos.

A demanda energética mundial está crescendo a uma taxa de 1,7% ao ano. Estima-se que, em 2030, esta demanda será de 15,3 bilhões de toneladas equivalentes de petróleo. Neste novo cenário, as atenções voltadas para o etanol não estão mais restritas ao etanol combustível, mas incorporam o etanol grau químico, fonte de matérias-primas utilizadas em diversos setores da indústria de transformação. A álcoolquímica é o ramo da indústria química que utiliza o álcool etílico como matéria-prima para fabricação de diversos produtos químicos que seriam classicamente obtidos a partir do petróleo, como o eteno (BASTOS, 2007).

É válido ressaltar que a preocupação com questões ambientais e a viabilidade econômica na área de biocombustíveis tem se destacado em pesquisas mundiais. O biocombustível é uma alternativa para redução de impactos ambientais e a matéria prima cana-de-açúcar pode produzir, além de etanol, o bagaço e a palha, que são utilizados para fornecimento de energia (ANSELM, 2007 e SCANDIFFIO, 2006).



Apesar de poluir menos a atmosfera, em comparação ao petróleo, por não desbalancear o equilíbrio entre carbono emitido e carbono absorvido pelos vegetais na fotossíntese, o álcool também gera problemas ambientais e sociais, relativos ao cultivo das suas matérias-primas (no Brasil, é notoriamente a cana-de-açúcar). Com o estímulo ao Pró-Álcool, na década de 70, grande área de Mata Atlântica foi substituída por plantações de cana-de-açúcar, particularmente no nordeste brasileiro. Isto acarretou graves problemas climáticos e edáficos, com elevação das temperaturas e da erodibilidade dos solos. Por isso, muitos usineiros agora têm preocupação em proteger os fragmentos que restam e recuperar áreas degradadas.

A extração do álcool da cana gera um produto que possui considerável quantidade de água e, devido ao fato de água e álcool possuírem pontos de ebulição próximos, a separação desses dois componentes torna-se um pouco mais complicada, visto que a mistura forma um azeótropo.

A indústria química vem buscando alternativas para melhoria do processo de separação. O benzeno, por exemplo, é um solvente bastante utilizado, entretanto, por ser tóxico, compromete as questões de segurança e saúde devido aos subprodutos gerados, além disso, não apresenta uma separação muito boa.

Já o etilenoglicol é menos tóxico que o benzeno e pode ser uma boa alternativa ao processo, apresentando vantagens em relação a esse agente de separação, melhorando a eficiência de separação e diminuindo o consumo de energia e custos operacionais, além de evitar problemas de toxicidade sendo de mais fácil manuseio.

Para que o etanol modifique o paradigma da matriz energética mundial e para que a alcoolquímica ganhe uma importância maior em relação à petroquímica, deve-se ainda considerar a tecnologia. Muitas pesquisas têm sido feitas, especialmente no desenvolvimento de novas rotas de produção do álcool a partir de biomassa, que exige o tratamento químico e/ ou enzimático na quebra da celulose de tal biomassa.

Ainda considerando-se o aspecto tecnológico, acredita-se que as biorrefinarias integradas, indústrias semelhantes às refinarias petroquímicas,

serão as indústrias do futuro, talvez responsáveis por uma nova Revolução Industrial.

### 3.2. O ÁLCOOL COMBUSTÍVEL E AS QUESTÕES AMBIENTAIS

O etanol é considerado um combustível limpo por emitir menos gases do efeito estufa em relação aos combustíveis fósseis e por utilizar proporcionalmente menos energia na sua produção comparada à energia que fornece como combustível. Por exemplo, o etanol produzido pela cana-de-açúcar produz oito vezes mais energia do que a utilizada na sua produção. A tabela 3.1 abaixo demonstra numericamente as vantagens ambientais da utilização do etanol em relação à emissão de gases, seja ele obtido através da cana, do milho, ou de material celulósico.

Tabela 3.1: Comparação entre as emissões de gases entre a gasolina e o etanol

Combustível	Emissões dos Gases do Efeito Estufa (lbs/Galão)	Redução em relação à gasolina
Gasolina	20,4	-
Etanol (cana)	9	56%
Etanol (milho)	16,2	22%
Etanol (Celulose)	1,9	91%

Fonte: National Geographic Magazine, 2007

Apesar de ser menos poluente que o petróleo, o álcool combustível ainda esbarra no problema de utilizar matérias-primas naturais, que necessitam ser cultivadas. Este cultivo pode gerar problemas ambientais diversos, principalmente se não for bem feito e monitorado por um agrônomo.

O combustível natural é uma alternativa à gasolina, cuja combustão gera gases que contribuem para o aquecimento global. A utilização extensiva do álcool etílico como combustível automotivo no Brasil, seja em mistura com a gasolina, como combustível dos veículos exclusivamente a álcool ou, ainda, nos veículos com tecnologia *flex-fuel*, confere ao país certo destaque no cenário internacional quanto à mitigação de gases de efeito estufa. Além da produção de álcool, o

processamento da cana-de-açúcar também resulta na disponibilidade de bagaço. Este resíduo representa um diferencial ambiental positivo na medida em que vem sendo aproveitado como fonte de energia para a produção de calor industrial e de energia elétrica, substituindo o uso de derivados de petróleo e incrementando o potencial de redução das emissões de gases precursores do efeito estufa (GEE).

A utilização do álcool como combustível é motivada ainda por vários fatores, dentre eles: baixa toxicidade das emissões quando comparada ao diesel ou a gasolina; exige uma menor relação ar/combustível, gerando emissões menores; ausência de enxofre em sua composição; menor reatividade fotoquímica que os hidrocarbonetos presentes no diesel e gasolina, reduzindo as emissões de precursores de SMOG fotoquímico; por possuir uma molécula única com baixo teor de carbono, quase não há formação de particulados; biodegradabilidade. Finalmente, como elevador de octanagem, substituindo aditivos como o MTBE, ETBE, Pb e outras emissões indesejáveis.

Pode-se dizer que o uso do etanol misturado à gasolina ou nos motores a etanol puro, proporciona: a eliminação total dos aditivos com chumbo (desde 1990); eliminação de 100% das emissões dos óxidos de enxofre, de particulados de carbono e de sulfato nos veículos 100% álcool; redução nas emissões de compostos orgânicos voláteis com menor toxicidade e reatividade; redução de mais de 70% de CO nos veículos 100% a álcool quando comparado a veículos a gasolina.

Segundo *Goldemberg* (MACEDO ET AL., 2004), para que o etanol seja considerado um combustível renovável (ou “quase renovável”), é essencial que a contribuição de combustíveis fósseis usados na sua produção seja pequena, assim como a emissões de gases precursores do efeito estufa não associadas diretamente ao uso de combustíveis fósseis, em todo o seu ciclo de produção e utilização. No plantio, colheita, transporte e processamento da cana são consumidos combustíveis fósseis que geram emissões de GEE. É necessário fazer um balanço energético e de GEE para se avaliar quais os resultados líquidos no ciclo completo de produção do álcool de cana-de-açúcar e seu uso como

combustível no setor de transporte. Este balanço do ciclo de vida do etanol tem sido realizado no Brasil.

Com esses estudos, define-se a situação atual do Brasil, que a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar é muito superior a qualquer outra tecnologia comercial para produção de bioetanol em larga escala no mundo, pela relação energia renovável obtida por energia fóssil usada e pelo altíssimo coeficiente de redução das emissões de GEE. Em via de comparação, a relação de energia produzida por energia consumida no caso do etanol de milho, nos EUA, e no caso do etanol derivado do trigo e beterraba na Europa, hoje, é muito inferior ao resultado energético da produção de etanol de cana-de-açúcar no Brasil.

### **3.3. ASPECTOS ECONÔMICOS**

#### **3.3.1. MERCADO – PRODUÇÃO NACIONAL**

O álcool, como combustível, é utilizado de duas maneiras:

- *Álcool etílico hidratado*: É utilizado diretamente como combustível em carros com motores que funcionam a álcool.
- *Álcool etílico anidro*: É misturado à gasolina numa proporção entre 20% e 25%, de acordo com determinação do Governo Federal através de resoluções emitidas pelo CIMA – Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool.

Nos últimos anos, graças ao advento dos carros *flex fuel*, o consumo de álcool hidratado tem crescido acentuadamente no Brasil juntamente com o álcool anidro, por ser usado como aditivo à gasolina, como mostra a Figura 3.2.

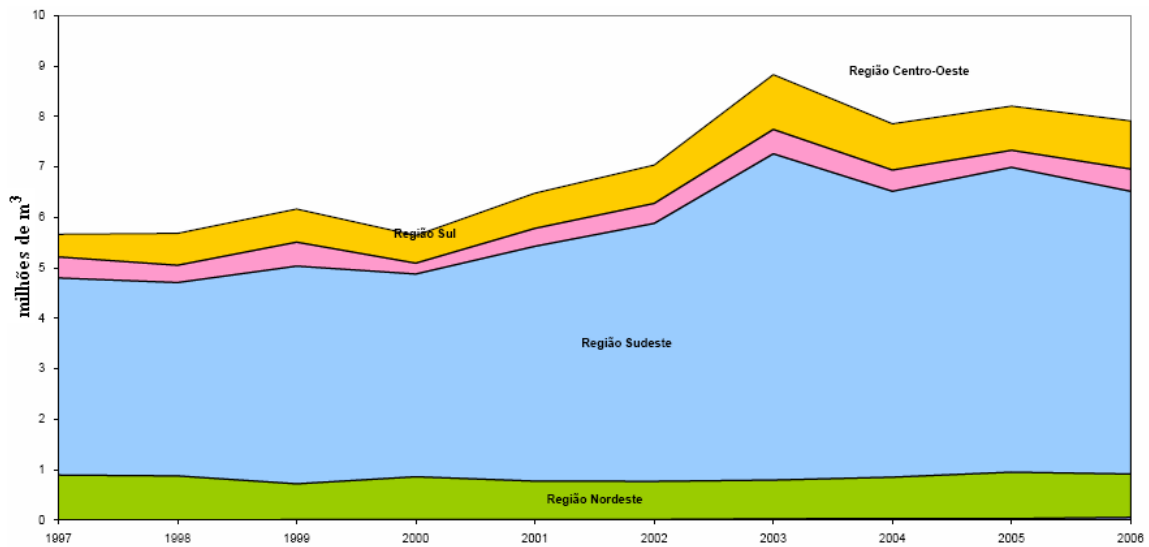


Figura 3.2: Evolução da produção de álcool etílico anidro, por Grandes Regiões, de 1997 à 2006. (Fonte: MA/SPC/DAA (Tabela 4.2), 2007)

Na Figura 3.3 pode-se ter uma idéia aproximada do volume total produzido no país, de 7.913 mil m<sup>3</sup>/ano e de como esse volume está distribuído nas Grandes Regiões.

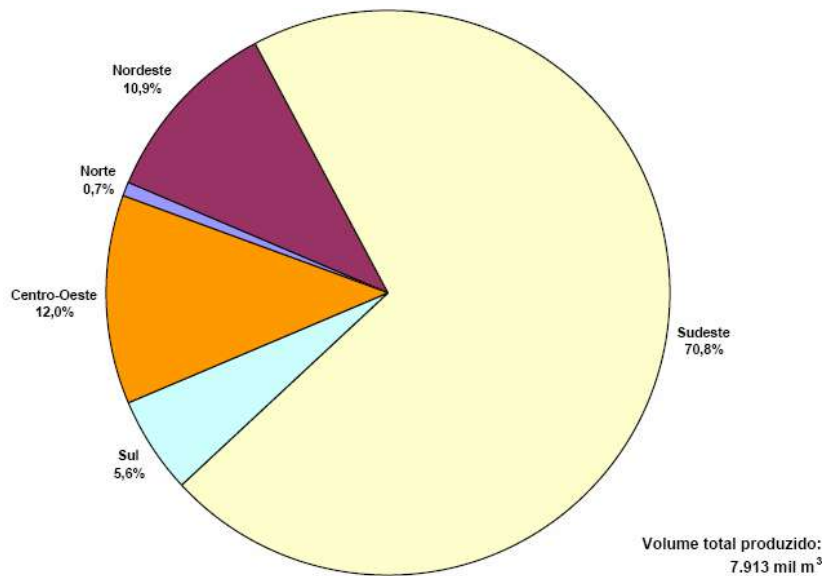


Figura 3.3: Distribuição percentual da produção de álcool etílico anidro segundo as grandes regiões – 2006 (Fonte: MA/SPC/DAA (Tabela 4.2), 2007)

A concentração da produção de álcool etílico pode ser visualizada através da Figura 3.4 que apresenta a localização geográfica das usinas de álcool e açúcar no Brasil.



Figura 3.4: Localização das usinas de álcool e açúcar no Brasil. (Fonte: Núcleo Interdisciplinar de Planejamento Energético – NIPE, 2007)

Observa-se o grande acúmulo de instalações no norte e oeste de São Paulo, norte do Paraná, oeste de Minas Gerais e o no sudoeste de Mato Grosso. Esta configuração obedece à lógica de instalação das unidades de tratamento da cana-de-açúcar, seja para a produção de açúcar, como para a produção de álcool etílico, de forma adjacente às áreas de plantio, principalmente para reduzir os custos de produção e de logística. É justamente a opção dos Estados do Sul, Sudeste e Centro-Oeste por um modelo em que a atividade industrial de transformação da cana-de-açúcar em seus derivados encontra-se próxima à produção agrícola, e não de seu mercado consumidor interno ou de portos exportadores, que torna a questão da infra-estrutura de transporte um tema de suma importância.

No entanto, é importante chamar a atenção para a grande concentração de usinas no litoral dos Estados do Nordeste, fato este que proporciona grandes vantagens comparativas para a exportação da produção dos maiores produtores regionais, a saber, os estados de Alagoas, Pernambuco e Paraíba.

Na Tabela 3.2, a seguir, encontram-se os números de usinas de açúcar e álcool por região do país, identificando 336 usinas em operação no Brasil.

Tabela 3.2: Usinas de álcool e açúcar no Brasil, por região. (Fonte: IDEA, 2007)

Grandes Regiões e Unidades da Federação	Usinas de Açúcar e Alcool			Total
	Em operação	Em montagem	Em projeto	
<b>Total</b>	<b>336</b>	<b>43</b>	<b>78</b>	<b>457</b>
<b>Norte</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>7</b>
Acre	0	0	1	1
Amazonas	1	0	0	1
Pará	1	1	0	2
Rondônia	0	0	1	1
Tocantins	1	0	1	2
<b>Nordeste</b>	<b>77</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>89</b>
Maranhão	4	2	0	6
Piauí	1	0	0	1
Ceará	1	0	3	4
Rio Grande do Norte	3	0	0	3
Paraíba	9	0	0	9
Pernambuco	25	3	0	28
Alagoas	25	0	0	25
Sergipe	4	0	2	6
Bahia	5	0	2	7
<b>Sudeste</b>	<b>196</b>	<b>27</b>	<b>33</b>	<b>256</b>
Minas Gerais	27	6	13	46
Espírito Santo	6	0	2	8
Rio de Janeiro	9	0	0	9
São Paulo	154	21	18	193
<b>Sul</b>	<b>28</b>	<b>1</b>	<b>6</b>	<b>35</b>
Paraná	27	1	3	31
Rio Grande do Sul	1	0	3	4
<b>Centro-Oeste</b>	<b>32</b>	<b>9</b>	<b>29</b>	<b>70</b>
Mato Grosso do Sul	9	3	19	31
Mato Grosso	9	2	1	12
Goiás	14	4	9	27

As usinas previstas (em montagem ou em projeto) visam o atendimento da demanda crescente pelo álcool combustível – tanto a demanda interna quanto a externa.

### 3.3.2. DEMANDA INTERNA DE ÁLCOOL COMBUSTÍVEL

Como exposto anteriormente, a demanda de álcool combustível no Brasil é constituída pela demanda por álcool hidratado (para carros “flex”) e pela demanda por álcool anidro (aditivo da gasolina).

O início da comercialização de automóveis bi-combustíveis, a partir de 2004, deu um “empurrão” na demanda por álcool hidratado, pois deu maior liberdade de escolha aos motoristas que, então, podem optar por qual combustível utilizar. Muitas vezes, a decisão é fácil, uma vez que o preço do álcool hidratado é cerca de 60% o preço da gasolina.

Além deste benefício no posto de gasolina, o consumidor também goza de benefícios ao comprar um carro movido a álcool, uma vez que estes têm uma

alíquota menor do Imposto Sobre Produtos Industrializados (IPI). A Figura 3.5, mostra a evolução da produção de automóveis por categoria no Brasil.

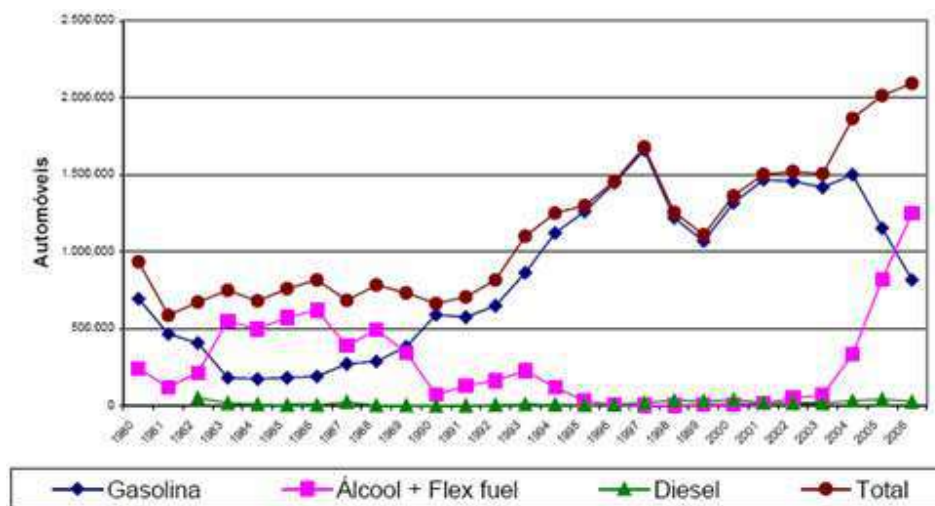


Figura 3.5: Evolução da produção de automóveis por categoria no Brasil, de 1980 até 2006. (Fonte: ANFAVEA, 2007)

É interessante notar que em 2006 a produção de carros a álcool e flexíveis ultrapassaram a produção de carros a gasolina, coisa que não ocorria desde o ano de 1989.

Graças a este fenômeno, o consumo de álcool etílico hidratado combustível apresentou um crescimento de 17% em 2005, enquanto o consumo de gasolina apresentou um crescimento de apenas 0,3% e o de álcool etílico anidro, 2,5%. Mesmo assim, a gasolina continua representando 61% no consumo rodoviário de veículos leves, contra 13% do álcool hidratado, no mesmo ano.

### 3.3.3. DEMANDA EXTERNA DE ÁLCOOL COMBUSTÍVEL

Apesar de o mercado doméstico ser o principal destino da produção nacional de álcool etílico combustível, a demanda externa vem apresentando um significativo crescimento desde 2003 com o aumento da parcela de exportação de álcool combustível. As exportações brasileiras de álcool combustível entre 2001 e 2006 cresceram 899,4%, atingindo a marca de 3,43 bilhões de litros superando as



previsões iniciais dos analistas do mercado de aproximadamente 2,8 bilhões de litros, como ilustra a Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Comércio mundial de álcool etílico em 2006. (Fonte: F.O. Licht, 2007)

Pais	Importação (10 <sup>6</sup> x litros)	Exportação (10 <sup>6</sup> x litros)
República Tcheca	8,29	9,43
França	143,34	319,30
Dinamarca	-	14,49
Suíça	44,26	-
Sérvia	2,30	10,14
Croácia	1,54	4,78
Canadá	101,50	57,33
Estados Unidos	2.740,25	200,27
El Salvador	342,29	339,11
México	92,14	14,88
<b>BRASIL</b>	-	<b>3.428,98</b>
Equador	-	17,66
Venezuela	1,12	-
Peru	11,37	3,04
África do Sul	2,41	286,86
Índia <sup>a</sup>	20,93	34,85
Indonésia	-	32,44
Malásia	5,85	2,21
Sri Lanka	16,02	-
Cingapura	68,85	-
Austrália	-	21,72

Fonte: F.O. Licht (2007).  
Nota: a) Janeiro-Outubro 2006.

Pelos dados da Tabela 3.3, pode-se avaliar o status de exportador mundial de etanol dado ao Brasil. O país praticamente não importa álcool etílico e exporta mais de três bilhões de litros, em apenas um ano, quantidade necessária para abastecer quase todos os países importadores presentes na tabela.

Segundo dados da Secretaria do Comércio Exterior (SECEX) do Ministério de Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, os Estados que mais realizaram exportações foram São Paulo, Alagoas, Paraíba, Pernambuco e Paraná, respondendo juntos por 95,3% do volume e 93,8% dos valores exportados. Uma possível explicação para a maior participação relativa dos Estados nordestinos nas exportações, comparativamente às suas participações no total da produção nacional, pode ser encontrada na proximidade destes Estados aos portos exportadores regionais e aos mercados externos, obtendo, assim, as melhores cotações de preços em função dos seus menores custos de transporte.

O Estado de São Paulo é o maior exportador de etanol, sendo responsável por 64,7% do volume exportado e por 60,6% dos valores exportados. Isso faz com

que o porto de Santos seja o mais expressivo em termos de exportação de álcool etílico, exportando mais álcool que os portos de João Pessoa, Paranaguá e Maceió juntos. A tabela a seguir ilustra quais são os principais importadores do álcool brasileiro, entre 1996 e 2005.

Tabela 3.4: Principais países de destino do etanol brasileiro, entre 1996 e 2005.

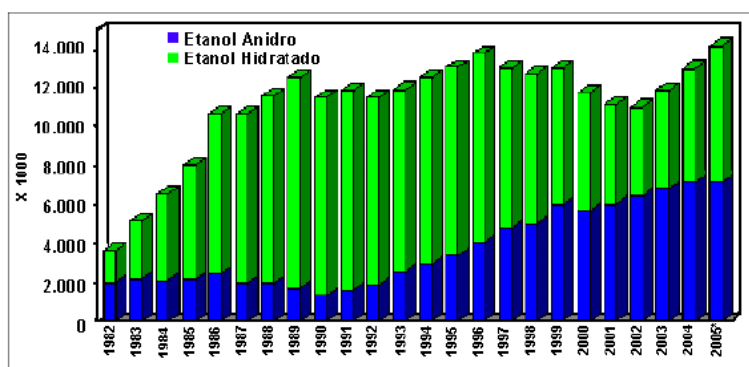
Pais	Quantidade (1.000 t)	Participação (%)	Valor (US\$ milhão)	Participação (%)
Japão	848,03	15,08	260,53	15,01
Índia	729,79	12,98	209,80	12,08
Holanda	529,32	9,41	176,50	10,17
Coréia do Sul	652,29	11,60	172,09	9,91
Estados Unidos	554,32	9,86	147,29	8,48
Suécia	384,23	6,83	115,47	6,65
Jamaica	431,68	7,68	110,57	6,37
Nigéria	258,64	4,60	83,01	4,78
Costa Rica	235,72	4,19	58,50	3,37
México	182,49	3,25	50,18	2,89
Turquia	92,60	1,65	35,91	2,07
<i>Subtotal</i>	<i>4.899,12</i>	<i>87,12</i>	<i>1.419,86</i>	<i>81,78</i>
Outros	724,53	12,88	316,42	18,22
<b>Total</b>	<b>5.623,65</b>	<b>100,00</b>	<b>1.736,27</b>	<b>100,00</b>

Fonte: Torquato e Perez (2006).

No período considerado, o principal destino das exportações nacionais foi o Japão, com 848 mil toneladas de álcool (15,1% do total), em especial entre os anos de 1996 e 2001. Em seguida, tem-se a Índia (13,0% do total), com suas compras concentradas em 2004 e 2005, devido à estiagem que prejudicou sua produção nestes anos, não sendo um consumidor regular. Já a Holanda e a Coréia do Sul, com respectivamente 9,4 e 11,6% das quantidades totais exportadas são consideradas compradoras regulares do Brasil. Os Estados Unidos passaram a ser considerados um grande consumidor a partir de 2004 e em 2006 configuraram-se como o maior comprador do Brasil, sobretudo em virtude das contínuas elevações das cotações do petróleo no mercado internacional e das metas de utilização de álcool etílico até 2012 (o Governo norte-americano está dando incentivos fiscais para que, até 2012, o consumo de etanol seja de 28,4 milhões de litros ao ano). Merece destaque, ainda, a demanda da Suécia, que utiliza álcool para misturas com gasolina em altas (E85) e em baixas (E5)

concentrações, possuindo, porém, uma baixa produção doméstica (os números depois do “E” indicam a porcentagem de álcool misturado à gasolina).

O potencial para crescimento da demanda externa pelo etanol é bem significativo, graças aos incentivos que vem sendo feitos mundialmente para o maior uso de combustíveis “verdes”, menos poluentes e oriundos de fontes renováveis. Entre estes programas, destacam-se os incentivos fiscais aos carros *flex* no Brasil, os incentivos fiscais para o maior consumo de etanol nos EUA, a meta de se misturar 10% de álcool à gasolina até 2010 no Japão, a meta da União Européia de utilizar 12% de fontes renováveis na sua matriz energética (com foco para o biodiesel), os incentivos fiscais para a construção de novas plantas de álcool na Suécia, e a meta de adoção do combustível E10 na Tailândia.



Fonte: Datagro (Nastari, 2005) e Copersucar (Oliveira, 2005).

Figura 3.6 - Distribuição da produção de etanol anidro e de etanol hidratado nos últimos anos.

# CAPÍTULO 4

## 4. SIMULAÇÕES E RESULTADOS

### 4.1. INTRODUÇÃO

O sistema a ser estudado neste trabalho consiste na destilação extrativa de etanol/água utilizando etilenoglicol como solvente. A mistura de etanol e água forma um azeótropo de mínimo contendo 95% de etanol e 5% de água (% peso) à pressão de 1 atmosfera.

Neste capítulo são descritos e demonstrados os resultados obtidos com a simulação de uma coluna de destilação extrativa para separação de etanol e água utilizando etilenoglicol como solvente, na produção de álcool anidro e a viabilidade de recuperação do etilenoglicol, por destilação. A simulação foi realizada utilizando-se o software comercial HYSYS® e os resultados foram apresentados através de tabelas e gráficos.

### 4.2. SIMULAÇÕES E RESULTADOS

Na Figura 4.1 encontra-se um fluxograma do processo de desidratação da mistura azeotrópica por destilação extrativa com etilenoglicol, produzido através de simulação realizada no HYSYS®. A coluna 1 é responsável pela separação, até a composição do azeótropo, a partir da corrente de

alimentação. A entrada foi colocada como líquido saturado. A segunda coluna é alimentada com o destilado da primeira coluna e adiciona-se o solvente etilenoglicol. É importante destacar que o etilenoglicol deve ser adicionado próximo ao topo da coluna para que este possa passar por todas as bandejas de pratos perfurados e aumente sua eficiência no processo de carreamento da água. Por fim, a terceira coluna é usada para separar o solvente da água. Esta coluna permite, o tratamento da água pela separação da mistura remanescente no fundo da coluna 2 e ainda a recuperação do solvente no processo.

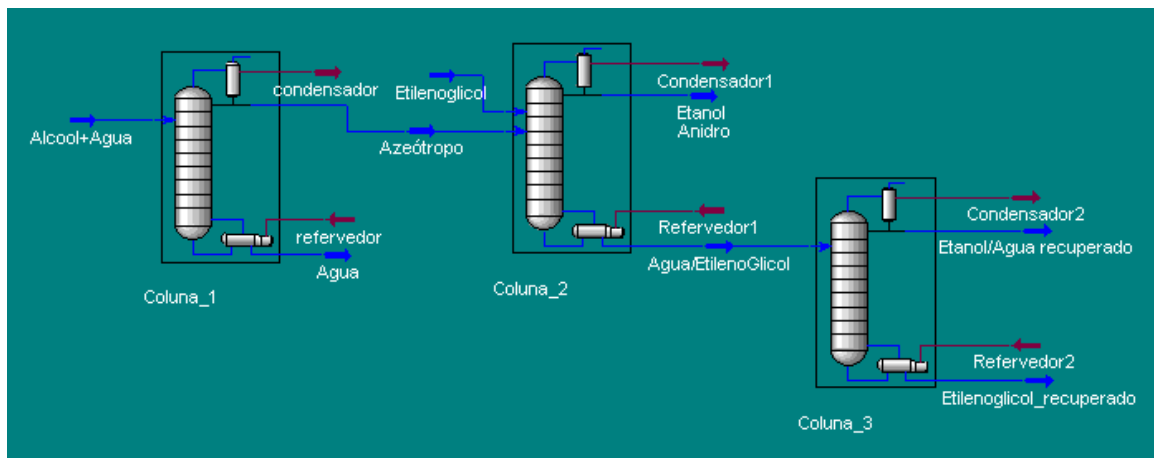


Figura 4.1: Diagrama de fluxo do processo de desidratação de etanol

Tabela 4.1: Condições fixadas nas simulações

		Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3
composição mássica da alimentação	Etanol (ETOH)	0,3	0,947	-
	Água	0,7	0,053	-
	Etilenoglicol (ETG)	0	1 (prato 1)	-
Vazão de alimentação (Kg/h)		2204,2	607,9144	-
Número de pratos		50	-	20
Prato de carga		34	-	10
Temperatura da alimentação (°C)		25	90,107	148,16
Pressão da alimentação (Kpa)		202,65	160	182,38
Pressão do topo (KPa)		160	101,3	101
Pressão do fundo (KPa)		202	182,4	202,6
Razão de Refluxo		3,5	-	2
Taxa de destilado (Kg/h)		607,9144	461,1054	144,56

Modelo termodinâmico: NRTL

As condições iniciais de operação da coluna foram fixadas de acordo com a Tabela 4.1. A composição de entrada da coluna 1 foi baseada na composição do flegma (51° GL), supondo que este contenha apenas etanol e água em sua composição. Os espaços vazios da tabela são referentes às variáveis manipuladas nas simulações.

É válido ressaltar que, na destilação extrativa, há três parâmetros importantes a serem analisados: a relação solvente/carga que nesse caso foi de 3:1, o número de pratos da coluna e a razão de refluxo. Quanto menor cada um desses parâmetros, menores os custos do processo, mas também haverá algum efeito no processo.

Diminuindo a alimentação de solvente, diminui-se a quantidade de etanol anidro recuperado como destilado. Reduzir o número de pratos da coluna acaba requerendo uma razão de refluxo maior para a coluna operar. Da mesma maneira, diminuir a razão de refluxo requer mais bandejas na coluna para a operação.

Considerando, portanto, que estes três parâmetros estejam relacionados, torna-se interessante avaliar o cenário no qual fornece o melhor produto e ainda com o menor custo. Para isso foram realizadas as seguintes avaliações: efeito do solvente sobre o sistema, resposta da eficiência de separação frente o número de pratos da coluna e influência da razão de refluxo na composição de topo da coluna 2.

Os valores empregados nas simulações para tal análise estão descritos na Tabela 4.2:

Tabela 4.2: Valores estimados para investigação dos parâmetros

Razão de Refluxo	0,2	0,5	1	2	2,3	3	4,5
Vazão de Etilenoglicol (kg/h)	310,35	620,69	1241,4	1862,1	3103,5	6206,9	-
Numero de pratos na coluna 2	10	20	30	40	50	-	-

#### 4.2.1. SIMULAÇÕES VARIANDO A VAZÃO DE SOLVENTE

Em primeira instância, selecionou-se como variável manipulada a vazão de etilenoglicol. Os resultados obtidos, associados a uma razão de refluxo igual a 2, foram dispostos em tabelas de acordo com o número de pratos. Os gráficos mostram a influência da quantidade de solvente na produção do álcool anidro.

## A) Resultados da simulação com 10 pratos:

Tabela 4.3: Resultado das simulações com 10 pratos na coluna 2

COLUNA 2 - 10 PRATOS											
Vazão de Etileno-Glicol na coluna 2 (Kg/h)	Topo				Fundo						
	Vazão de água (kg/h)	Vazão de etanol (kg/h)	fração mássica de etanol	fração mássica de água	Vazão de água (kg/h)	Vazão de etanol (kg/h)	Vazão de etilenoglicol (kg/h)	fração mássica de etanol	fração mássica de água	fração mássica de etilenoglicol	
310,35	14,5447	422,2451	0,9667	0,0333	17,6944	153,4302	308,5576	0,3199	0,0369	0,6433	
620,69	10,4917	432,3293	0,9763	0,0237	21,7474	143,346	618,4499	0,1829	0,0278	0,7893	
1241,4	6,7317	441,428	0,9850	0,0150	25,5074	134,2473	1238,357	0,0960	0,0182	0,8857	
1862,1	5,182	445,0956	0,9885	0,0115	27,0571	130,5797	1858,369	0,0648	0,0134	0,9218	
3103,5	3,869	447,5482	0,9914	0,0086	28,3701	128,1271	3098,692	0,0394	0,0087	0,9519	
6206,9	2,8694	448,84	0,9936	0,0064	29,3697	126,8353	6200,57	0,0200	0,0046	0,9754	

COLUNA 3											
Vazão de Etileno-Glicol na coluna 2 (Kg/h)	Topo				Fundo						
	Vazão de água (kg/h)	Vazão de etanol (kg/h)	fração mássica de etanol	fração mássica de água	Vazão de água (kg/h)	Vazão de etanol (kg/h)	Vazão de etilenoglicol (kg/h)	fração mássica de etanol	fração mássica de água	fração mássica de etilenoglicol	
310,35	12,0722	153,4302	0,9271	0,0729	5,6222	0,0000	308,5576	0,0000	0,0179	0,9821	
620,69	16,0137	143,346	0,8995	0,1005	5,7336	0,0000	618,4499	0,0000	0,0092	0,9908	
1241,4	19,5686	134,2468	0,8728	0,1272	5,9388	0,0005	1238,357	0,0000	0,0048	0,9952	
1862,1	21,0052	130,5704	0,8614	0,1386	6,0519	0,0049	1858,369	0,0000	0,0032	0,9968	
3103,5	21,9884	128,0583	0,8535	0,1465	6,3817	0,0688	3098,689	0,0000	0,0021	0,9979	
6206,9	22,7891	125,929	0,8468	0,1532	6,5806	0,9062	6200,57	0,0001	0,0011	0,9988	

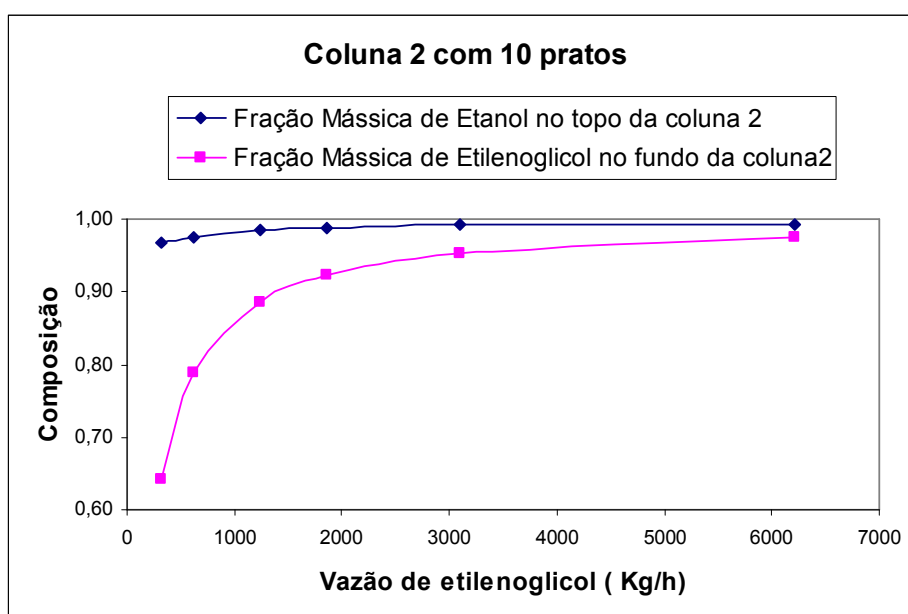


Figura 4.2: Fração mássica de etanol e etilenoglicol no topo e fundo da coluna 2, respectivamente, para 10 pratos

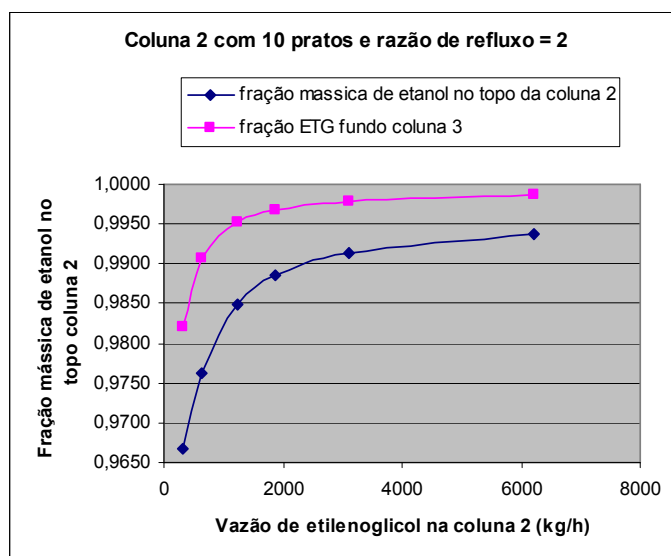


Figura 4.3: Resultado das simulações com 10 pratos na coluna 2 considerando a recuperação de etilenoglicol na coluna 3.

### B) Resultados da simulação com 20 pratos:

Tabela 4.4: Resultado das simulações com 20 pratos na coluna 2

COLUNA 2 - 20 PRATOS											
Vazão de Etieno-Glicol na coluna 2 (Kg/h)	Topo				Fundo						
	Vazão de água (kg/h)	Vazão de etanol (kg/h)	fração mássica de etanol	fração mássica de água	Vazão de água (kg/h)	Vazão de etanol (kg/h)	Vazão de etilenoglicol (kg/h)	fração mássica de etanol	fração mássica de água	fração mássica de etilenoglicol	
310,35	12,9773	426,2458	0,9705	0,0295	19,2618	149,4295	308,5464	0,3131	0,0404	0,6465	
620,69	7,8203	439,0519	0,9825	0,0175	24,4188	136,6234	618,4362	0,1753	0,0313	0,7934	
1241,4	3,508	449,2959	0,9923	0,0077	28,7311	126,3794	1238,364	0,0907	0,0206	0,8887	
1862,1	2,0089	452,5442	0,9956	0,0044	30,2302	123,1311	1858,397	0,0612	0,0150	0,9238	
3103,5	0,9771	454,5642	0,9979	0,0021	31,262	121,1111	3098,741	0,0373	0,0096	0,9531	
6206,9	0,3863	454,7576	0,9992	0,0008	31,8528	120,9177	6200,643	0,0190	0,0050	0,9760	

COLUNA 3											
Vazão de Etieno-Glicol na coluna 2 (Kg/h)	Topo				Fundo						
	Vazão de água (kg/h)	Vazão de etanol (kg/h)	fração mássica de etanol	fração mássica de água	Vazão de água (kg/h)	Vazão de etanol (kg/h)	Vazão de etilenoglicol (kg/h)	fração mássica de etanol	fração mássica de água	fração mássica de etilenoglicol	
310,35	13,6152	149,4295	0,9165	0,0835	5,6466	0,0000	308,5464	0,0000	0,0180	0,9820	
620,69	18,6308	136,6234	0,8800	0,1200	5,7879	0,0000	618,4362	0,0000	0,0093	0,9907	
1241,4	22,6383	126,379	0,8481	0,1519	6,0928	0,0004	1238,364	0,0000	0,0049	0,9951	
1862,1	23,9095	123,1265	0,8374	0,1626	6,3207	0,0046	1858,397	0,0000	0,0034	0,9966	
3103,5	24,7236	121,0473	0,8304	0,1696	6,5384	0,0638	3098,741	0,0000	0,0021	0,9979	
6206,9	25,0995	120,0717	0,8271	0,1729	6,7534	0,8460	6200,643	0,0001	0,0011	0,9988	



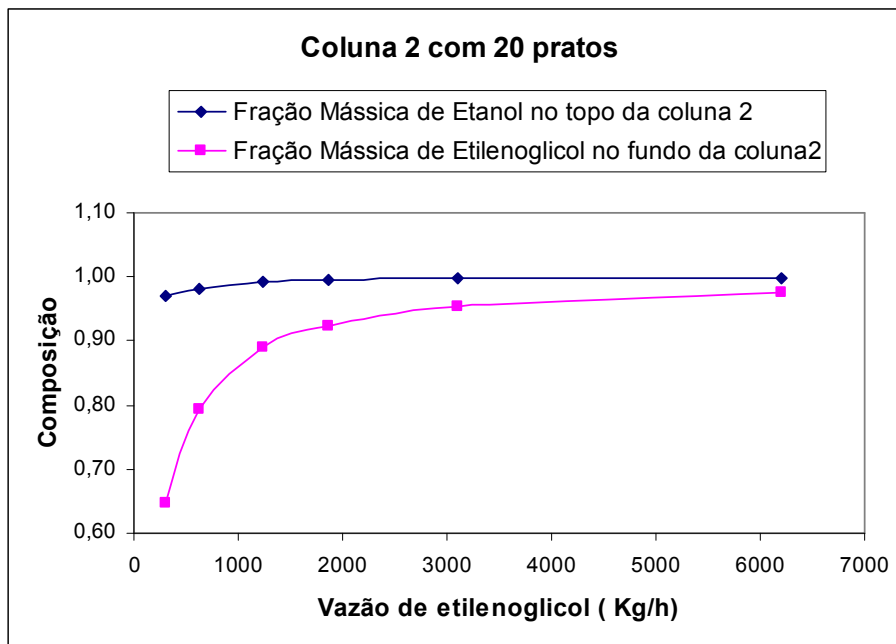


Figura 4.4: Fração mássica de etanol e etilenoglicol no topo e fundo da coluna 2, respectivamente, para 20 pratos.

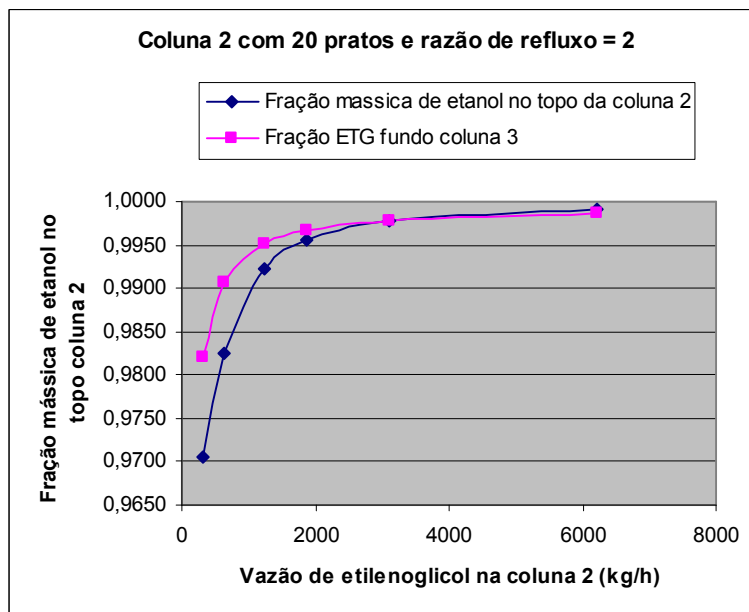


Figura 4.5: Resultado das simulações com 20 pratos na coluna 2 considerando a recuperação de etilenoglicol na coluna 3.

### C) Resultados da simulação com 30 pratos:

Tabela 4.5: Resultado das simulações com 30 pratos na coluna 2

COLUNA 2 - 30 PRATOS											
Vazão de Etileno-Glicol na coluna 2 (Kg/h)	Topo				Fundo						
	Vazão de água (kg/h)	Vazão de etanol (kg/h)	fração mássica de etanol	fração mássica de água	Vazão de água (kg/h)	Vazão de etanol (kg/h)	Vazão de etilenoglicol (kg/h)	fração mássica de etanol	fração mássica de água	fração mássica de etilenoglicol	
310,35	12,4497	427,5188	0,9717	0,0283	19,7894	148,1565	308,5428	0,3109	0,0415	0,6475	
620,69	6,8328	441,3802	0,9848	0,0152	25,4063	134,2951	618,4297	0,1726	0,0327	0,7948	
1241,4	2,3893	452,5206	0,9947	0,0053	29,8498	123,1547	1238,362	0,0885	0,0215	0,8900	
1862,1	1,042	454,9519	0,9977	0,0023	31,1971	120,7234	1858,403	0,0601	0,0155	0,9244	
3103,5	0,3322	456,21	0,9993	0,0007	31,9069	119,4652	3098,752	0,0368	0,0098	0,9534	
6206,9	0,0715	455,7759	0,9998	0,0002	32,1676	119,8994	6200,654	0,0189	0,0051	0,9761	

COLUNA 3											
Vazão de Etileno-Glicol na coluna 2 (Kg/h)	Topo				Fundo						
	Vazão de água (kg/h)	Vazão de etanol (kg/h)	fração mássica de etanol	fração mássica de água	Vazão de água (kg/h)	Vazão de etanol (kg/h)	Vazão de etilenoglicol (kg/h)	fração mássica de etanol	fração mássica de água	fração mássica de etilenoglicol	
310,35	14,139	148,1565	0,9129	0,0871	5,6504	0,0000	308,5428	0,0000	0,0180	0,9820	
620,69	19,5501	134,2951	0,8729	0,1271	5,8562	0,0000	618,4297	0,0000	0,0094	0,9906	
1241,4	23,9046	123,1543	0,8374	0,1626	5,9452	0,0004	1238,362	0,0000	0,0048	0,9952	
1862,1	24,8571	120,7189	0,8293	0,1707	6,34	0,0044	1858,403	0,0000	0,0034	0,9966	
3103,5	25,3615	119,4028	0,8248	0,1752	6,5454	0,0624	3098,752	0,0000	0,0021	0,9979	
6206,9	25,4924	119,0823	0,8237	0,1763	6,6752	0,8171	6200,654	0,0001	0,0011	0,9988	

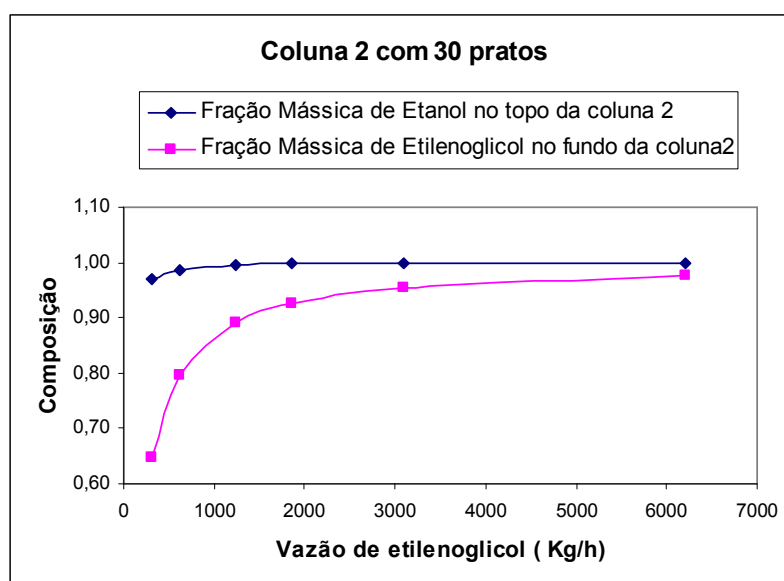


Figura 4.6: Fração mássica de etanol e etilenoglicol no topo e fundo da coluna 2, respectivamente, para 30 pratos.

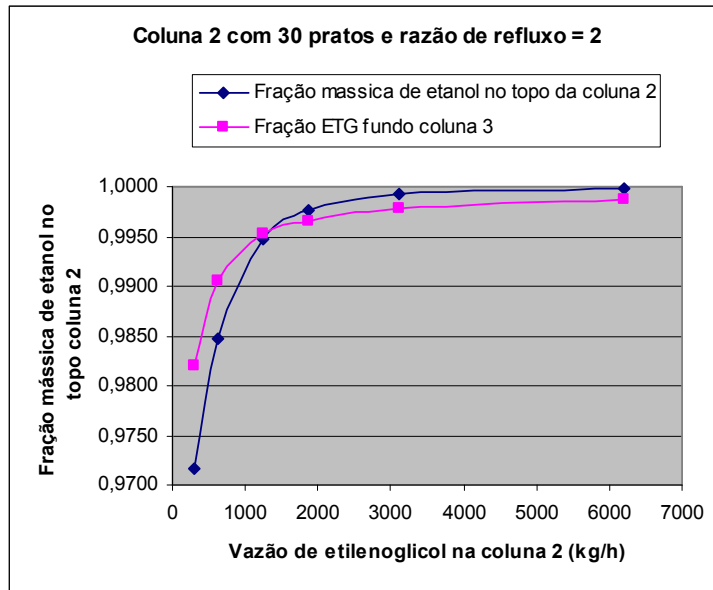


Figura 4.7: Resultado das simulações com 30 pratos na coluna 2 considerando a recuperação de etilenoglicol na coluna 3.

#### D) Resultados da simulação com 40 pratos:

Tabela 4.6: Resultado das simulações com 40 pratos na coluna 2

COLUNA 2 - 40 PRATOS											
Vazão de Etilenoglicol na coluna 2 (Kg/h)	Topo				Fundo						
	Vazão de água (kg/h)	Vazão de etanol (kg/h)	fração mássica de etanol	fração mássica de água	Vazão de água (kg/h)	Vazão de etanol (kg/h)	Vazão de etilenoglicol (kg/h)	fração mássica de etanol	fração mássica de água	fração mássica de etilenoglicol	
310,35	12,2645	427,9754	0,9721	0,0279	19,9746	147,6999	308,5417	0,3102	0,0419	0,6479	
620,69	6,3237	442,91	0,9859	0,0141	25,9154	132,7653	618,4271	0,1708	0,0333	0,7958	
1241,4	1,8092	454,0475	0,9960	0,0040	30,4299	121,6277	1238,362	0,0875	0,0219	0,8906	
1862,1	0,6176	456,4342	0,9986	0,0014	31,6214	119,2411	1858,406	0,0593	0,0157	0,9249	
3103,5	0,1257	456,735	0,9997	0,0003	32,1134	118,9403	3098,756	0,0366	0,0099	0,9535	
6206,9	0,0151	456,2364	1,0000	0,0000	32,224	119,4389	6200,655	0,0188	0,0051	0,9761	

COLUNA 3											
Vazão de Etilenoglicol na coluna 2 (Kg/h)	Topo				Fundo						
	Vazão de água (kg/h)	Vazão de etanol (kg/h)	fração mássica de etanol	fração mássica de água	Vazão de água (kg/h)	Vazão de etanol (kg/h)	Vazão de etilenoglicol (kg/h)	fração mássica de etanol	fração mássica de água	fração mássica de etilenoglicol	
310,35	14,3127	147,6999	0,9117	0,0883	5,6619	0,0000	308,5417	0,0000	0,0180	0,9820	
620,69	20,1475	132,7653	0,8682	0,1318	5,7679	0,0000	618,4271	0,0000	0,0092	0,9908	
1241,4	24,5021	121,6273	0,8323	0,1677	5,9278	0,0004	1238,362	0,0000	0,0048	0,9952	
1862,1	25,4342	119,2369	0,8242	0,1758	6,1872	0,0043	1858,405	0,0000	0,0033	0,9967	
3103,5	25,551	118,878	0,8231	0,1769	6,5624	0,0623	3098,756	0,0000	0,0021	0,9979	
6206,9	25,6388	118,6408	0,8223	0,1777	6,5853	0,7981	6200,655	0,0001	0,0011	0,9988	

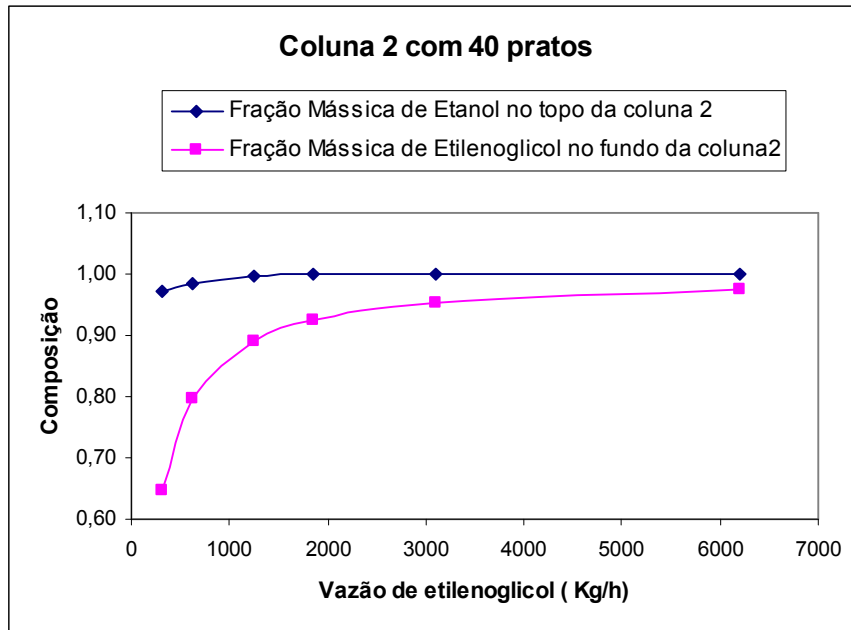


Figure 4.8: Fração mássica de etanol e etilenoglicol no topo e fundo da coluna 2, respectivamente, para 40 pratos.

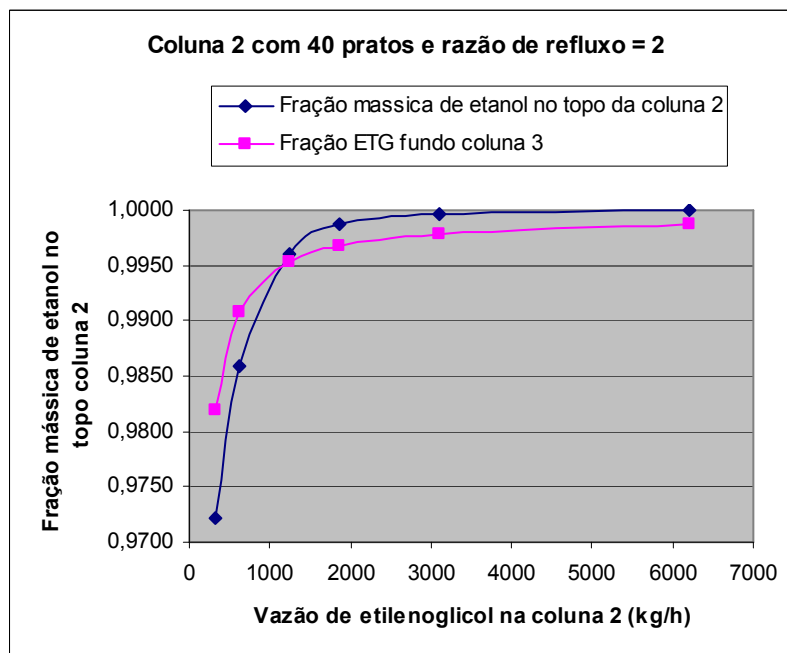


Figura 4.9: Resultado das simulações com 40 pratos na coluna 2 considerando a recuperação de etilenoglicol na coluna 3.

## E) Resultados da simulação com 50 pratos:

Tabela 4.7: Resultado das simulações com 50 pratos na coluna 2

COLUNA 2 - 50 PRATOS											
Vazão de Etileno-Glicol na coluna 2 (Kg/h)	Topo				Fundo						
	Vazão de água (kg/h)	Vazão de etanol (kg/h)	fração mássica de etanol	fração mássica de água	Vazão de água (kg/h)	Vazão de etanol (kg/h)	Vazão de etilenoglicol (kg/h)	fração mássica de etanol	fração mássica de água	fração mássica de etilenoglicol	
310,35	12,2066	428,1315	0,9723	0,0277	20,0325	147,5438	308,5414	0,3099	0,0421	0,6480	
620,69	6,0131	443,7522	0,9866	0,0134	26,226	131,9231	618,4253	0,1699	0,0338	0,7964	
1241,4	1,4203	455,0089	0,9969	0,0031	30,8188	120,6664	1238,362	0,0868	0,0222	0,8910	
1862,1	0,3615	457,2589	0,9992	0,0008	31,8775	118,4164	1858,405	0,0590	0,0159	0,9252	
3103,5	0,0435	456,9422	0,9999	0,0001	32,1956	118,7331	3098,758	0,0365	0,0099	0,9536	
6206,9	0,0026	455,7641	1,0000	0,0000	32,2365	119,9112	6200,659	0,0189	0,0051	0,9761	

COLUNA 3											
Vazão de Etileno-Glicol na coluna 2 (Kg/h)	Topo				Fundo						
	Vazão de água (kg/h)	Vazão de etanol (kg/h)	fração mássica de etanol	fração mássica de água	Vazão de água (kg/h)	Vazão de etanol (kg/h)	Vazão de etilenoglicol (kg/h)	fração mássica de etanol	fração mássica de água	fração mássica de etilenoglicol	
310,35	14,3737	147,5438	0,9112	0,0888	5,6588	0,0000	308,5414	0,0000	0,0180	0,9820	
620,69	20,4762	131,9231	0,8656	0,1344	5,7498	0,0000	618,4253	0,0000	0,0092	0,9908	
1241,4	24,8774	120,666	0,8291	0,1709	5,9414	0,0004	1238,362	0,0000	0,0048	0,9952	
1862,1	25,7722	118,4122	0,8213	0,1787	6,1053	0,0042	1858,405	0,0000	0,0033	0,9967	
3103,5	25,6318	118,671	0,8224	0,1776	6,5638	0,0621	3098,758	0,0000	0,0021	0,9979	
6206,9	25,4727	119,076	0,8238	0,1762	6,7638	0,8351	6200,659	0,0001	0,0011	0,9988	

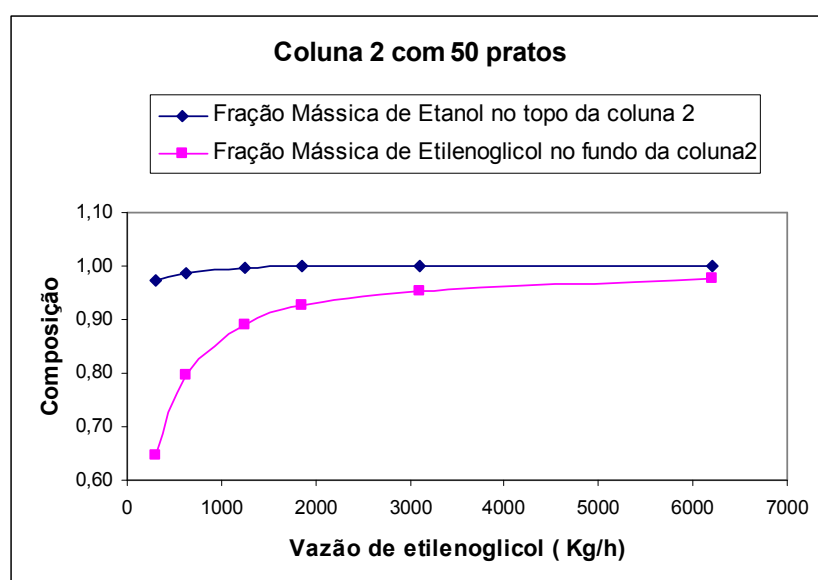


Figura 4.10: Fração mássica de etanol e etilenoglicol no topo e fundo da coluna 2, respectivamente, para 50 pratos.

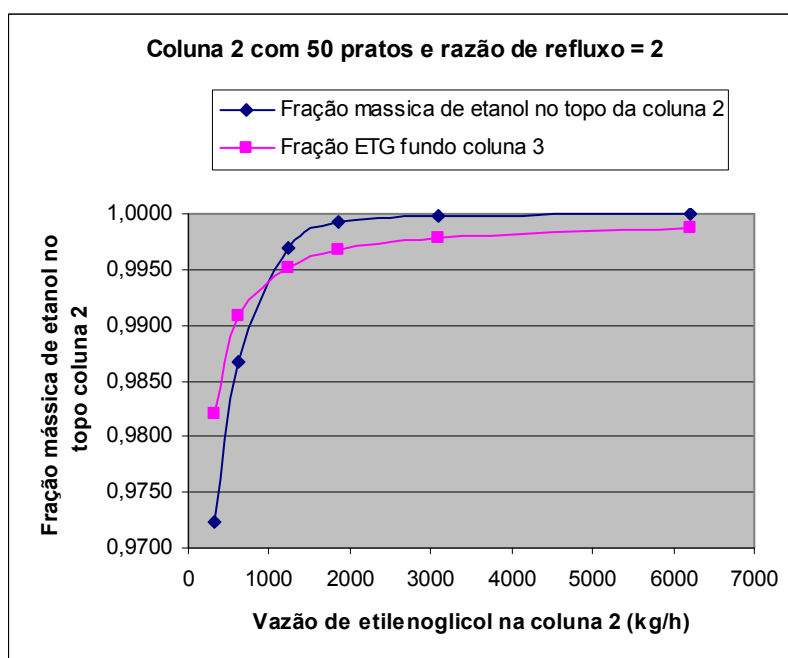


Figura 4.11: Resultado das simulações com 50 pratos na coluna 2 considerando a recuperação de etilenoglicol na coluna 3.

Analisando os resultados obtidos, podemos observar que variando o número de pratos da coluna 2, a vazão de etilenoglicol que apresentou os melhores resultados para o processo foi a vazão de 1862,1 kg/h. A partir deste valor pode-se observar que o aumento da vazão já não influencia na separação.

#### 4.2.2. SIMULAÇÕES VARIANDO O NÚMERO DE PRATOS

A partir dos resultados obtidos com a variação da vazão de etilenoglicol, as análises seguintes mostram a influência do número de pratos na eficiência de separação para a vazão fixada de 1862,1 kg/h, conforme a Tabela 4.8.

Tabela 4.8: (a) Condições fixadas para a nova simulação;  
(b) Influência da variação do número de pratos nas frações mássicas de etanol no topo da segunda coluna e de etilenoglicol no fundo da terceira coluna.

Condições Fixas	
Vazão de etilenoglicol	1862,1 kg/h
Razão de Refluxo	2

(a)

Número de pratos	Fração mássica de etanol no topo coluna 2	Fração mássica de etilenoglicol no fundo da coluna 3
10	0,9804	0,9967
20	0,9878	0,9967
30	0,9899	0,9967
40	0,991	0,9967
50	0,9914	0,9967

(b)

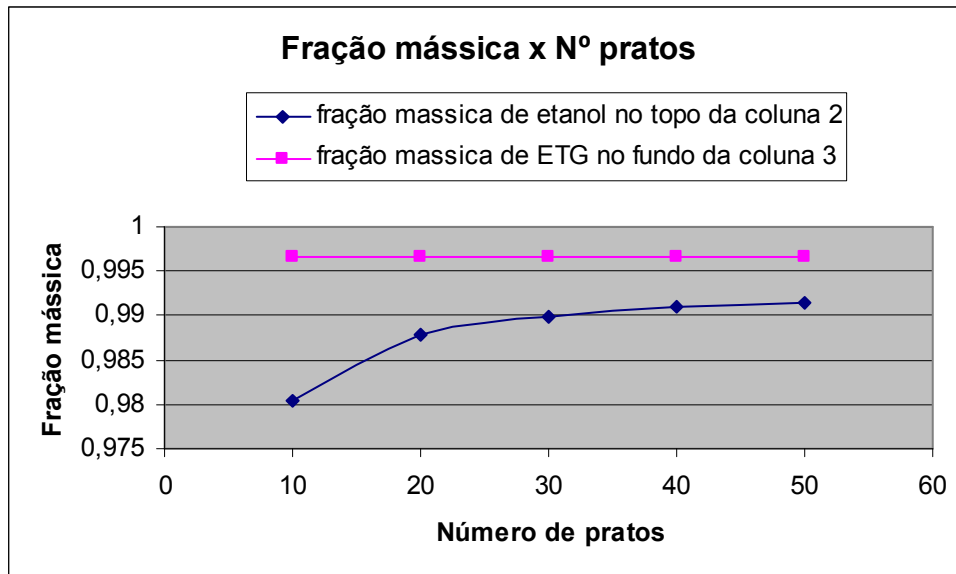


Figura 4.12: Análise da influência do número de pratos na eficiência de separação

Pode-se perceber que a partir de determinado número de pratos, a fração mássica fica constante e a separação já não é eficiente. Portanto, determinou-se o número de pratos ótimos igual a 40.

#### 4.2.3. SIMULAÇÕES VARIANDO A RAZÃO DE REFLUXO

Após determinados o número de pratos e a vazão de etilenoglicol para uma condição ótima, foi investigado o efeito da razão de refluxo. Para isso foi utilizada uma faixa de razão de refluxo de 0,2 a 4,5. A Tabela 4.9 apresenta as condições fixadas para essa etapa e a sensibilidade da fração mássica de álcool anidro frente a variações na razão de refluxo.

Tabela 4.9: (a) Condições fixadas para a nova simulação  
 (b) Sensibilidade da composição à razão de refluxo

Condições Fixas	
Vazão de etilenoglicol	1862,1 Kg/h
Número de pratos	40

(a)

Razão de Refluxo	Fração mássica de etanol no topo coluna 2	Fração mássica de etanol no fundo da coluna 2	Fração mássica de etilenoglicol no fundo da coluna 3
0,2	0,9689	0,0671	0,996
0,5	0,9768	0,0642	0,9962
1	0,985	0,061	0,9965
2	0,9908	0,0591	0,9967
2,3	0,9915	0,0589	0,9967
3	0,9926	0,0587	0,9968
4,5	0,9934	0,0587	0,9968

(b)

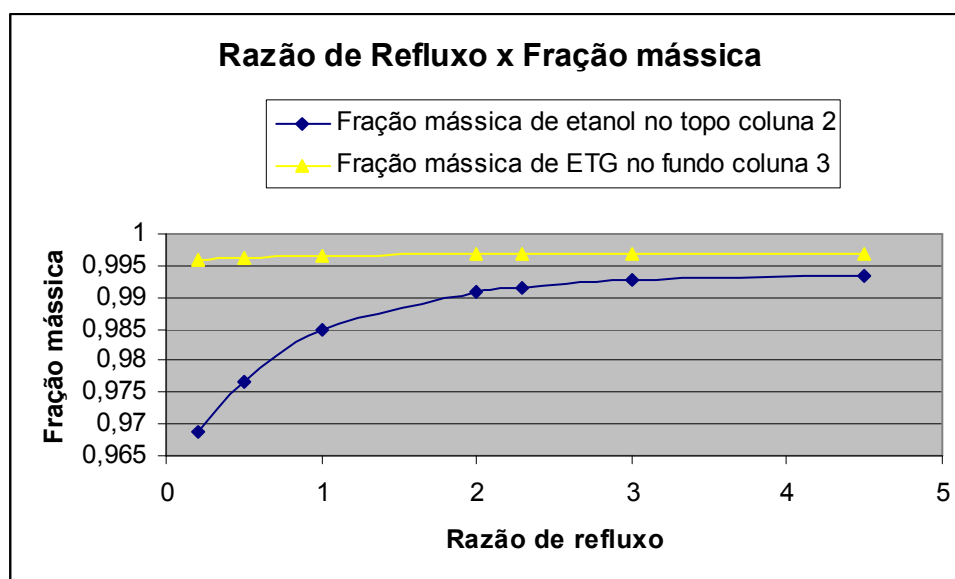


Figura 4.13: Influência da razão de refluxo no produto de topo da coluna 2

Sendo assim, as condições ideais para a melhor separação dos componentes é utilizando uma vazão de etilenoglicol de 1862,1 kg/h, uma coluna de 40 pratos e uma razão de refluxo igual a 2.



#### 4.2.4. PERFIS DE COMPOSIÇÃO, TEMPERATURA E PRESSÃO

A Figura 4.14 mostra as mudanças em concentração nos vários locais de alimentação na segunda coluna com as condições obtidas. O solvente etilenoglicol foi adicionado no primeiro estágio para ter o máximo efeito. A entrada da mistura azeotrópica é feita no estágio 31 da coluna 2.

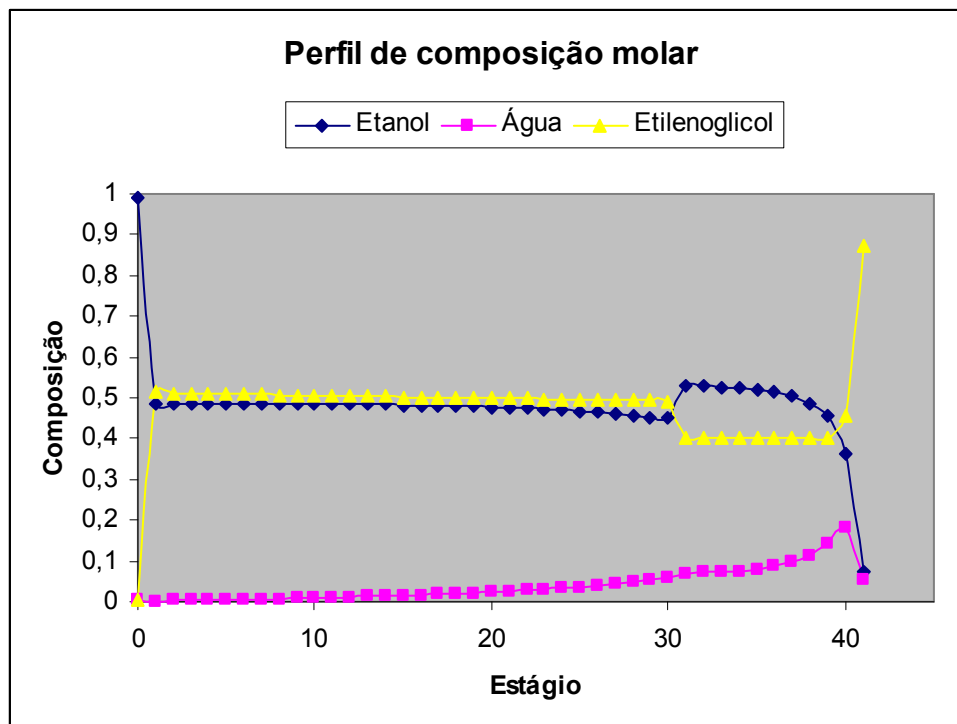


Figura 4.14: Perfil de composição molar da coluna 2 nas condições ideais

O perfil de temperatura para a coluna de destilação é mostrado na Figura 4.15. O eixo das abscissas descreve o número de bandejas a partir do topo enquanto o eixo das coordenadas corresponde à temperatura. A temperatura não apenas aumenta de forma estável, mas o perfil de temperatura contém algumas irregularidades onde ambas as alimentações entram na coluna.

A temperatura tende a diminuir quanto mais próximo do topo da coluna, devido a maior concentração dos componentes mais leves. Entretanto, as duas correntes de alimentação da coluna causam uma perturbação nesse perfil, por

isso, com o objetivo de minimizar esse efeito, a carga de etilenoglicol entra no topo da coluna com uma temperatura mais amena.

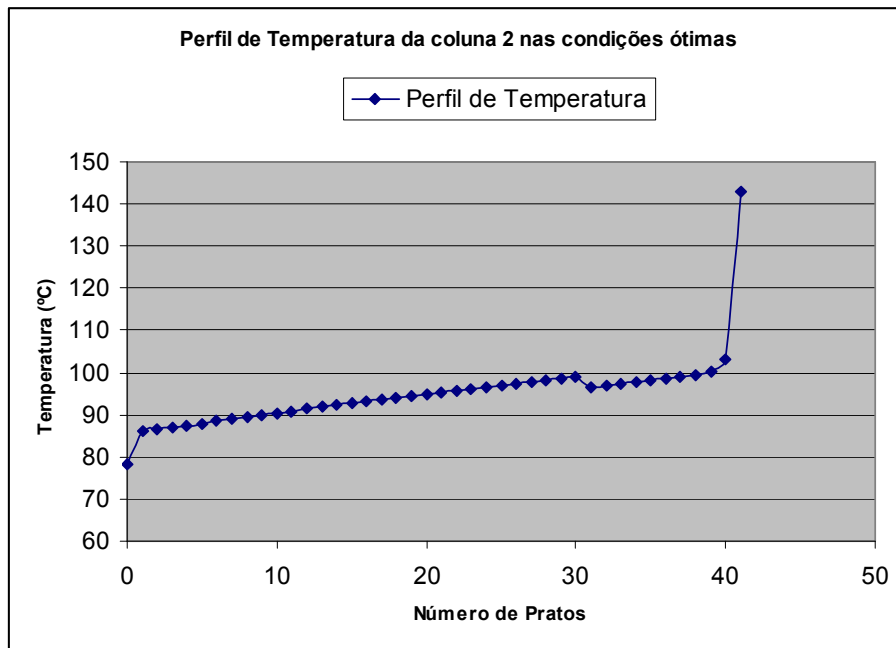


Figura 4.15: Perfil de temperatura por estágio na coluna 2 otimizada

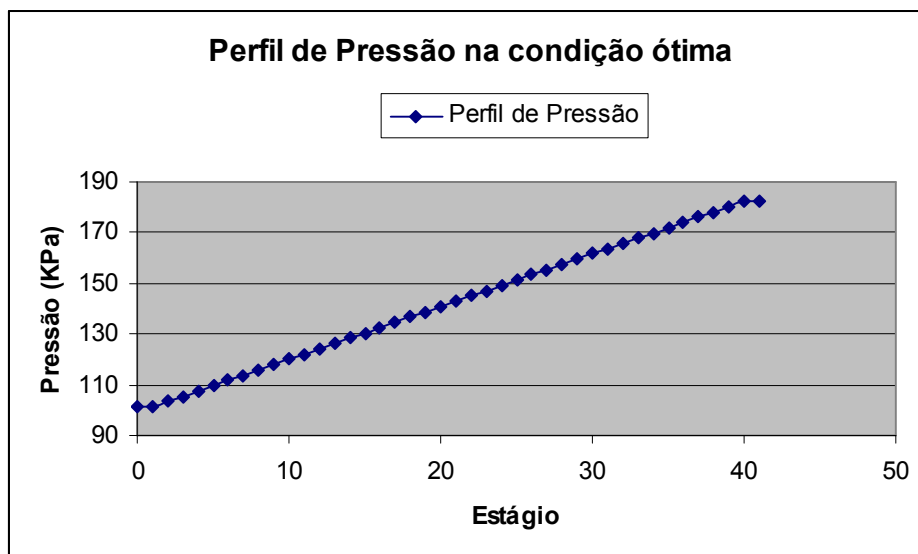


Figura 4.16: Perfil de pressão por estágio na coluna 2 otimizada

# CAPÍTULO 5

## 5. CONCLUSÃO

### 5.1. CONCLUSÃO

Foram realizadas simulações com variações da vazão de etilenoglicol, número de estágios e razão de refluxo da coluna 2. De todas as simulações feitas fixando dois parâmetros e variando o terceiro, verificou que o conjunto de parâmetros:

- Razão de refluxo externa de topo igual = 2,
- Número de pratos = 40 pratos
- Vazão de solvente etilenoglicol de 1861,2 kg/h

foram as condições ótimas para a obtenção do álcool anidro com uma vazão mássica de 460,8493 Kg/h e composição de 0,9908 para este processo.

Os resultados se mostraram satisfatórios quanto ao deslocamento do azeótropo, a eficiência do etilenoglicol como solvente foi observada e estimada uma condição de vazão para a composição desejada, minimizando o efeito das variáveis.

Na Tabela 5.1 as condições ótimas de operação pela análise dos resultados obtidos no capítulo anterior podem ser melhor visualizadas.

Tabela 5.1: Condições ótimas de operação obtida pela análise dos resultados

		Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3
composição mássica da alimentação	Etanol (ETOH)	0,3	0,9467 (prato 31)	0,059
	água	0,7	0,0533 (prato 31)	0,00159
	Etilenoglicol (ETG)	0	1	0,9251
Número de pratos		50	40	20
Prato de carga		34	31	10
Vazão de ETG de entrada (Kg/h)		-	1862,1	1858
Prato de entrada do ETG		-	1	10
Razão de Refluxo		3,5	2	2
Taxa do produto de interesse (Kg/h)		607,9144	460,8493 (ETOH)	1858 (ETG)
Modelo Termodinâmico		NRTL		

O etilenoglicol é um solvente extrator eficiente para a obtenção de álcool anidro no topo da coluna 2. Além disso, sua entrada no primeiro prato, em fase líquida, aumenta o contato entre a mistura etanol-água carreando a água de forma mais eficiente e melhorando a pureza do produto de topo.

O número de pratos exerce pouca influência na composição de fundo da coluna 2 (alimentação da coluna 3), mas para a composição desejada de álcool anidro, 40 pratos é o número mínimo de pratos na coluna para essa composição usando a vazão mais adequada, de 1861,2 Kg/h.

Analisando o perfil de concentração, pode-se concluir que o objetivo inicial de produzir álcool anidro foi obtido com um produto de 99% em peso de etanol no topo. A utilização de etilenoglicol mostrou-se eficiente e proveitosa, pois além de uma boa separação, tem menor toxicidade que o benzeno e ainda pode ser recuperado na terceira coluna.

Podemos atribuir uma importância relevante à utilização do HYSYS® em simulações de processos, devido à sua praticidade na interface gráfica ao usuário. Os resultados com adição do etilenoglicol mostram uma forma bem eficaz e prática, uma vez que a adição do solvente pode ser feita para colunas de destilação já em operação, além de tornar possível projetar colunas direcionadas a novos processos.

A recuperação de etilenoglicol na coluna 3 viabiliza o uso desse solvente extrator na coluna 2. A utilização dessa corrente como reciclo na coluna 2 reduz expressivamente o custo operacional do processo e aumenta sua viabilidade econômica. O aprimoramento da coluna também apresentou ótimos resultados com relação ao número de pratos, onde com apenas 40 pratos obteve-se separação completa da mistura etanol-água com a composição de 99% em peso desejada.

# CAPÍTULO 6

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

### 6.1. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. “*Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems.*” *AIChE Journal*, v.21, n.1, p.116-128, 1975.

ANFAVEA – ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE VEÍCULOS AUTOMOTORES – “*Anuário da Indústria Automobilística Brasileira*”, 2007. Disponível em: <http://www.anfavea.com.br/anuario.html>. Acesso em 14 de outubro de 2007.

ANSELMINI, Renato. “*Tecnologia Industrial*”, *Jornal Cana*, Campinas, Março 2007. Ed. nº 159, págs. 26-32. Disponível em: <http://www.jornalcana.com.br/pdf/159/%5Ctecindl.pdf> . Acesso em 05 de julho de 2008.

BASTOS, Valéria Delgado. *“Etanol, Álcool e Biorrefinarias”*. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, nº 25, 2007.

CABRINI, M.F.; MARJOTTA-MAISTRO, M.C. – *“Mercado Internacional de Álcool: Os Recentes Programas de Uso do Produto como Combustível.”* CEPEA, SP, 2007. Disponível em: [http://www.cepea.esalq.usp.br/pdf/Artigo\\_Alcool\\_export.pdf](http://www.cepea.esalq.usp.br/pdf/Artigo_Alcool_export.pdf)  
Acesso em 18 de outubro de 2007.

DECHEMA, Chemistry Data Series, Binary Systems, 399-402, Apêndice A, 489-757.

DOHERTY, M.F., CALDAROLA, G.A.; *“Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillations.”* Ind. Eng. Chem. Fundam., 24, 474; 1985.

FIEN, G. A. F.; LIU, Y. A., *“Heuristic Synthesis and Shortcut Design of Separation Process Using Residue Curve Maps: A Review.”*, Ind. Eng. Chem. Res., v.33, n.11, p.2505-2522, 1994.

FOUCHER, E. R.; DOHERTY, M. F.; MALONE, M. F.; *“Automatic Screening of Entrainers for Homogeneous Azeotropic Distillation”*. Ind. Eng. Chem. Res., 30, 760; 1991.

GIL, I. D.; UYAZÁN, A. M.; AGUILAR, J. L.; RODRÍGUEZ, G.; CAICEDO, L. A.; *“Separation of ethanol and water by extractive distillation with salt and solvent as entrainer: process simulation”*; Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 25, No. 01, pp. 207 - 215, January - March, 2008.

GUANDALINI, Giuliano. *“O barril a 100 dólares”*. Revista VEJA, Edição 2042, Janeiro de 2008.

HENLEY, E.J.; SEADER, J.D., *“Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering”*, 20 ed., John Wiley & Sons, Inc., 1981.

HOLLAND, C. D., *“Fundamentals of Multicomponent Distillation.”*, McGrawHill, 1981.

HOLLIS, J.M.; LOVAS, F. J.; JEWELL, P. R.; COUDERT, L. H.; *“Interstellar Antifreeze: Ethylene Glycol”*. The AstroPhysical Journal 571: L59-L62, 2002.

HUA Chão; I Xingang; XU Shimin; BAI Peng; *“Design and Operation of Batch Extractive Distillation with Two Reboilers”*; *Chin. J. Chem. Eng.*, 15(2) 286-290; 2007.

HUNTER, J.; *“Design of Solvent Recovery Systems Under Uncertainty”*; Project Report; Laboratory for Product and Process Design; University of Illinois at Chicago; 2004.

ITO, V.M.; *“Otimização de Colunas de Destilação Complexas.”* , Tese de Mestrado; Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2002.

MANTOVANI, Evandro C.; FILHO, Kepler Euclides; CRESTANA, Silvio. *“Plano Nacional de Agroindústria”*, EMBRAPA. Brasília, 2006. Site: [http://www.iar-pole.com/presentationbrazil/Evandro\\_Mantovani.pdf](http://www.iar-pole.com/presentationbrazil/Evandro_Mantovani.pdf) acessado em 18 de outubro de 2007.

*Manual de Segurança e boas práticas laboratoriais*; DQUI; UFES, Espírito Santo, 2008.

MCKETTA, J. J., *“Encyclopedia of Chemical Processing and Design”*, Ed. Executive, Vol 60, 1993

Portal SÃO FRANCISCO. Disponível em:

<http://www.colegiosaofrancisco.com.br/alfa/meio-ambiente-etanol/etanol-2.php> -

Último acesso: Junho 2008.



REIS, M. H. M.; “*Desenvolvimento de um programa para geração de mapas de curvas residuais e aplicação a processos de destilação azeotrópica e extrativa*”; Tese de mestrado; Campinas, São Paulo; 2002.

Revista FAPESP; “Sertãozinho, Usina de Inovações”; Edição 128, Outubro, 2006.

RODRIGUES, A. P. – “*Etanol Combustível: Balanço e Perspectivas.*”

Disponível em:

<http://www.nipeunicamp.org.br/proalcool/Palestras/16/Antonio%20de%20Padua%20Rodrigues.ppt>. Acesso em 5 de novembro de 2007.

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

SCANDIFFIO, M. I. G, “*Análise Prospectiva do álcool combustível no Brasil - Cenários 2004-2024*”. Universidade de Campinas 2005, Tese de Doutorado, Campinas.

Site da COPESUCAR – Último acesso: 24/07/2008

<http://www.pio.com.br/anuncio.asp?id=50647106217100036>

Site da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo. Disponível em: [www.agencia.fapesp.com.br](http://www.agencia.fapesp.com.br). Acesso em 14 de novembro de 2007.

Site da National Geographic:

<http://magma.nationalgeographic.com/ngm/2007-10/biofuels/biofuels-interactive.html>. Acesso em 12 de novembro de 2007.

Site da Universidade de Coimbra. Disponível em: [www.uc.pt](http://www.uc.pt). Acesso em: 13 de novembro de 2007.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; “*Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*”, 4ª Ed, 1987.

SOUZA, R.R.; *“Panorama, Oportunidades e Desafios para o Mercado Mundial de Álcool Automotivo”*, Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ; Dissertação de Mestrado em Planejamento Energético.

TELIS, V. R. N.; MEIRELLES, A. J. A.; *“Possibilidades de Redução do Gasto Energético e do Investimento na Destilação Extrativa Etanol-Água-Etileno Glicol.”*, VIII Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica em Engenharia, Anais do VIII Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica em Engenharia p. 274., São Carlos. 1989.

TERRON, L. R., *“Tipos de Prato de coluna”*, 2000-2002 – Disponível em: [http://www.poli.usp.br/p/luiz.terron/destilacao/2\\_paginas\\_equipamentos/2\\_2\\_distilacao\\_colunas\\_internas.htm](http://www.poli.usp.br/p/luiz.terron/destilacao/2_paginas_equipamentos/2_2_distilacao_colunas_internas.htm) , acessado em 15 de abril de 2008

UNIVERSO ON-LINE – *“Etanol “come paisagem” do cerrado”*, diz jornal.

Disponível em:

<http://cienciaesaude.uol.com.br/ultnot/bbc/2007/07/31/ult4432u477.jhtm>.

Acesso em 2 de novembro de 2007.

VAN WINKLE, M., *“Distillation.”*, USA: McGrawHill, 1967.

WIDAGDO, S.; SEIDER, W. D. Azeotropic distillation. *AIChE Journal*, v.42, n.1, p.96-130, 1996.

WINNICK, J., *“Chemical Engineering Thermodynamics.”*, Canadá: John Wiley & Sons, 1997.

YOUNG, S., *“Preparation of Absolute Alcohol from Strong Spirit.”*, *J. Chem. Soc.*, v.81, p.707-717, 1902.

ZYGULA, T. M.; ROY, E.; DAUTENHAHN, P. C.; *“The Importance of Thermodynamics on Process Simulation Modeling”*; McNeese State University; College of Engineering and Technology ; Lake Charles; LA; 2001.