

OTIMIZAÇÃO DA CONFIGURAÇÃO CLÁSSICA PARA A DESTILAÇÃO EXTRATIVA DO ETANOL UTILIZANDO GLICEROL COMO AGENTE EXTRATOR

H. MEZZOMO¹, K. MATUGI², L. F. de MOURA², R. de C. GIORDANO², R. de P. SOARES¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: {mezzomoh, rafael}@enq.ufrgs.br

RESUMO – Etanol é um dos combustíveis renováveis mais importantes e contribui com a redução dos impactos negativos causados pela utilização de combustíveis fósseis por todo o mundo. No Brasil, é obtido principalmente pela fermentação dos açúcares provenientes da cana-de-açúcar. O produto da fermentação possui mais de 90% (m/m) de água, e um dos desafios é a obtenção econômica de um produto com pureza acima dos 99,3% (m/m) em etanol. Este trabalho tem por objetivo a otimização do processo de destilação extrativa do etanol com glicerol como agente extrator. Primeiramente, foram coletados dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para as substâncias envolvidas e um modelo de atividade foi ajustado para a sua melhor representação. O modelo do processo foi construído em um simulador baseado em equações, aplicando princípios da intensificação de processos para a redução simultânea do gasto energético e de capital. O modelo resultante contém cerca de 1000 variáveis. A influência dos principais parâmetros do processo foi avaliada via simulações e conclui-se que uma configuração e operação ótimas do sistema por destilação extrativa podem gerar significativa economia energética e de investimento.

1. INTRODUÇÃO

O bioetanol está sendo considerado o combustível líquido mais promissor para as próximas gerações, desde que obtido de fontes renováveis ambientalmente amigáveis (FROLKOVA e RAEVA, 2010). Sua utilização faz com que o consumo dos combustíveis derivados de fontes naturais não-renováveis seja diminuído. Se adicionado à gasolina, o etanol aumenta a extensão da combustão, reduzindo assim a emissão de monóxido de carbono no escapamento dos veículos (CARDONA e SÁNCHEZ, 2007, FROLKOVA e RAEVA, 2010). Além de combustível, o etanol oferece diversos usos na indústria, sendo em artigos de higiene pessoal, cosméticos, detergentes e desinfetantes, produtos farmacêuticos, em revestimentos de superfícies, no processamento de alimentos e medicamentos. É também o principal biocombustível produzido no Brasil, sendo este o segundo maior produtor mundial, atrás apenas dos Estados Unidos, que produzem etanol a partir do milho (RAMÍREZ-MÁRQUEZ *et al.*, :2013). No ano de 2013, o consumo de etanol anidro no território brasileiro foi de aproximadamente 10 bilhões de litros (UNICA, 2014).

O desenvolvimento de processos de separação energeticamente eficientes é passo crucial para a produção economicamente viável de biocombustíveis. No caso do etanol, a definição da melhor sequência de destilação é o principal elemento para atingir este objetivo (ERRICO *et al.*, 2013a). Segundo Errico *et al.* (2013b), a possibilidade de redução na demanda energética em colunas de destilação tem sido extensivamente estudada. Esses autores afirmam que a redução na utilização de energia e no investimento de capital, relacionados especificamente ao processo de separação, são condições essenciais para a manutenção da lucratividade da produção, enquanto que, ao mesmo tempo, limitam-se impactos ambientais.

No Brasil, o etanol é comercializado como etanol anidro combustível (EAC) e etanol hidratado combustível (EHC). A concentração mínima de etanol nestes produtos, segundo a ANP (2011), deve ser de 99,3% em massa para o EAC e 93,8% em massa para o EHC. O EHC pode ser facilmente obtido por destilação simples, entre outros processos de separação, uma vez que sua composição é inferior à de azeotropia. Já para o EAC é necessário ultrapassar a barreira de azeotropia, sendo esta a maior dificuldade no processo de obtenção deste produto. Desta forma, faz-se necessário o uso de tecnologias alternativas de separação de misturas azeotrópicas. Uma delas é o processo de destilação extrativa com o uso de glicerol como solvente. Este agente é de grande atratividade no contexto brasileiro, uma vez que é coproduto da produção do biodiesel (MATUGI, 2013).

O objetivo deste trabalho é otimizar o processo de purificação de EAC por meio de destilação extrativa com glicerol como agente extrator. O processo foi simulado em um simulador baseado em equações (iiSE, VRTech, 2014), aplicando-se princípios da intensificação de processos para a redução simultânea do gasto energético e de capital. O modelo termodinâmico foi ajustado de maneira a representar mais fielmente dados experimentais presentes na literatura, utilizando o modelo F-SAC (SOARES e GERBER, 2013; SOARES *et al.*, 2013). A otimização foi executada em código em Java, utilizando um método do tipo poliedros flexíveis (APACHE COMMONS, 2013). Sendo este um método de caminho factível, a cada avaliação da função objetivo um modelo completo do processo é resolvido. Este modelo consiste em aproximadamente 1000 variáveis e foi resolvido pelo simulador estacionário conhecido como iiSE (VRTech, 2014). Nos equipamentos de separação, o modelo assume estágios de equilíbrio, com balanços de massa e energia resolvidos todos simultaneamente.

2. DESTILAÇÃO EXTRATIVA DA MISTURA ETANOL-ÁGUA

Para o presente estudo, a configuração de colunas de destilação considerada é apresentada na Figura 1. Esta é a configuração clássica, estudada também por Errico e Rong (2012), Gil *et al.* (2012) e Li e Bai (2012) e Errico *et al.* (2013a, b) onde há uma coluna para a concentração inicial, seguida da destilação extrativa e uma coluna para a recuperação do solvente.

Como reportado por Errico *et al.* (2013a), a inclusão de uma coluna de concentração da mistura proveniente do processo de fermentação é fundamental para a correta e completa avaliação do processo de separação como um todo, uma vez que existem oportunidades de integração das seções e correntes da coluna. Os autores também afirmam que há grande dificuldade de comparação com os resultados apresentados na literatura, principalmente devido aos diferentes modelos assumidos para o comportamento do equilíbrio líquido vapor e da consideração de diferentes composições de

alimentação no processo.

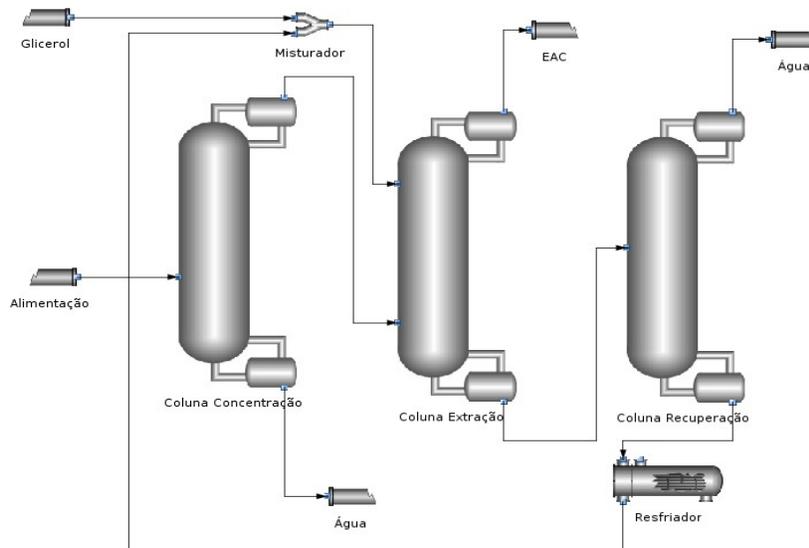


Figura 1 – Fluxograma do processo clássico de desidratação do etanol por destilação extrativa.

3. METODOLOGIA E RESULTADOS

3.1 Ajuste do modelo termodinâmico F-SAC

Naturalmente, um ponto bastante importante na avaliação e otimização de processos de separação é escolha do pacote termodinâmico. A predição das propriedades de interação entre as substâncias deve representar da melhor maneira possível o comportamento da mistura para que sejam obtidos resultados fidedignos. Misturas azeotrópicas têm naturalmente comportamento não linear; além disso, a era do petróleo fez com que os investimentos em pesquisas nessa área sempre fossem voltados para o desenvolvimento de processos para misturas ideais ou muito próximas da idealidade, bastante diferentes das misturas azeotrópicas (ERRICO *et al.*, 2013a). O modelo F-SAC, recentemente proposto nos trabalhos de Soares e Gerber (2013) e Soares *et al.* (2013), será utilizado para a representação do comportamento das substâncias envolvidas no processo.

No presente trabalho, o modelo termodinâmico F-SAC foi ajustado a dados experimentais provenientes da literatura (CHEN e THOMPSON, 1970; ZAOUJ-DJELLOUL-DAOUADJI *et al.*, 2014). As substâncias envolvidas (etanol, glicerol e água) foram avaliadas aos pares, como é usual na literatura. Os parâmetros do grupo CH₂OH e dos subgrupos CH₂OH e CHOH foram ajustados. Também otimizaram-se os parâmetros de ligações de hidrogênio entre os grupos CH₂OH-CH₂OH, CH₂OH-H₂O e H₂O-CH₂OH. Os demais parâmetros, como por exemplo a energia de ligação de hidrogênio H₂O-H₂O, foram mantidos como apresentado em POSSANI *et al.* (2014). Os resultados do modelo F-SAC resultante, assim como as predições dos modelos UNIFAC (Dortmund) e UNIFAC (PSRK), podem ser observados na Figura 2. Na Figura 2-c pode-se verificar o excelente ajuste do modelo F-SAC aos dados experimentais da mistura Água(1)-Glicerol(2), sistema para o qual os outros dois modelos tipo UNIFAC desviam largamente do comportamento experimental.

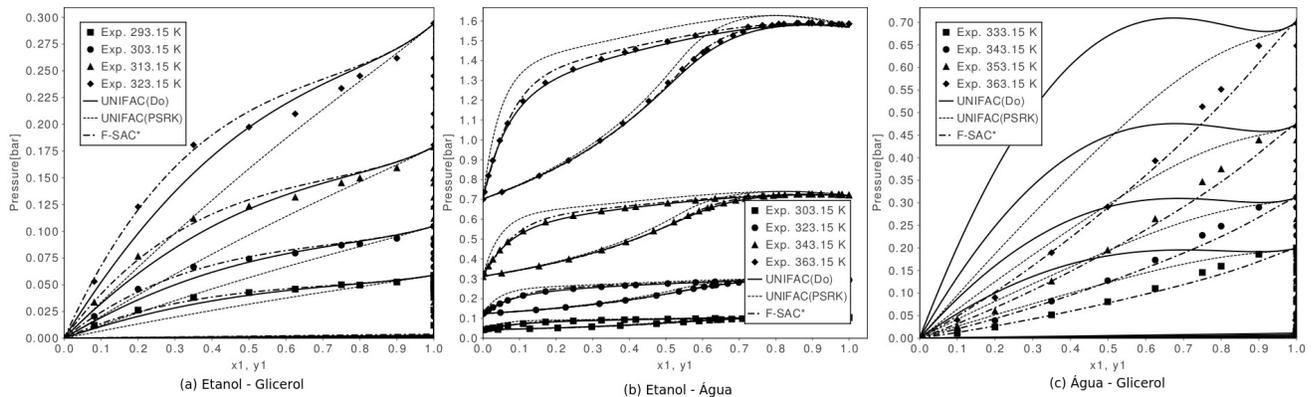


Figura 2 – Predições dos modelos F-SAC, UNIFAC (Dortmund) e UNIFAC (PSRK) para as substâncias envolvidas no processo de destilação extrativa de etanol. Dados experimentais: CHEN e THOMPSON, 1970; ZAOU-DJELLOUL-DAOUADJI *et al.*, 2014

3.2 Simulação e Otimização do Processo

3.2.1 – Avaliação preliminar: O processo de destilação foi simulado no software iiSE, conforme diagrama apresentado na Figura 1. De início, as colunas foram simuladas separadamente, para facilitar a convergência do processo completo. Nesta etapa inicial foram explorados aspectos como o número de estágios de equilíbrio e estágios ótimos de alimentação em cada uma das colunas. A pureza do produto EAC foi fixada em 99,0% molar de etanol (0,7% acima do limite determinado pela ANP). Foi assumido que a alimentação proveniente do processo fermentativo é composta por 95% de água e 5% de etanol, em base molar. Estes valores estão em conformidade com o estudo de Matugi (2013), que levantou inúmeros dados de processos de fermentação da cana-de-açúcar publicados por vários autores. Foi considerada uma vazão de 5000 kgmol/h de alimentação da mistura Etanol-Água e 150 kgmol/h do solvente Glicerol. As razões de refluxo das colunas de concentração (primeira coluna do processo), extração (coluna que recebe a alimentação aproximadamente azeotrópica e o solvente) e recuperação (coluna para recuperação do solvente) foram fixadas nesta etapa inicial em, respectivamente, 1,0, 0,8 e 1,0, operando a pressão atmosférica.

Para a avaliação da coluna de concentração de etanol, foi analisada a quantidade de calor requerido para purificar-se 1 kg/s de etanol com concentração de 78,5% molar de etanol. Os resultados estão apresentados na Figura 3-a, onde cada ponto representa o estágio de alimentação da mistura proveniente do processo fermentativo a uma coluna de 20 estágios de equilíbrio com condensador parcial e razão de refluxo de 1,0. Desta forma, pode-se observar que, para alimentação da torre no estágio 13, obtém-se o menor consumo em MJ de calor por kg de etanol obtido no topo, e também, conforme a Figura 3-b, observa-se que ocorre a menor perda de etanol no fundo da torre de concentração. A alimentação em pratos superiores ao 13 não convergiu para a especificação de pureza desejada no topo, apenas para especificações com menor pureza, concluindo-se que a concentração de 78.5% molar no topo não pode ser alcançada para a razão de refluxo em questão.

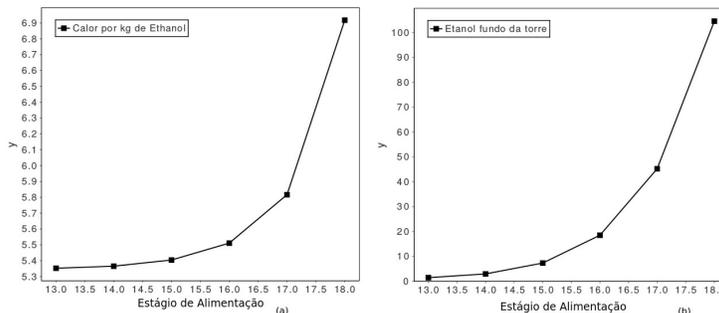


Figura 3 – Avaliação do estágio ótimo de alimentação da coluna de concentração para (a) Calor requerido MJ para a purificação de 1 kg de etanol e (b) etanol na corrente de fundo da coluna kg/mol/s

A análise da coluna de extração foi executada em dois passos, quanto ao estágio de alimentação do solvente e ao estágio da alimentação contendo etanol-água. Foi então simulada uma coluna com 19 estágios de equilíbrio com condensador total. A Figura 4 mostra a diferença no comportamento da fase líquida nos dezenove estágios da coluna de extração, variando-se o estágio de alimentação do solvente.

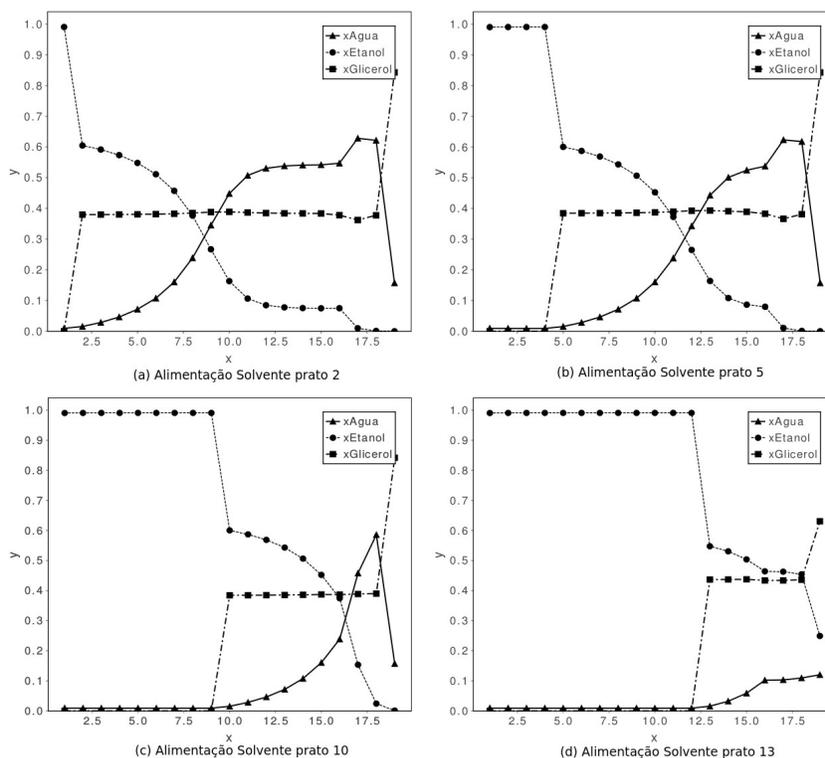


Figura 4 – Avaliação do estágio de alimentação do solvente na coluna de extração.

Na Figura 4-a observa-se que em determinada fração da coluna, entre os pratos 13 e 16, não há alterações apreciáveis com relação a concentração de etanol na fase líquida. Se a alimentação do agente extrator for muito próxima da alimentação da mistura etanol-água, o número de estágios não é

suficiente para recuperar todo o etanol contido na mistura, e grandes frações do produto são perdidas no fundo da coluna, como pode ser observado na Figura 4-d. Assim, é necessário um mínimo de 10 estágios de equilíbrio entre a mistura etanol-água e o agente extrator para obter-se uma remoção de aproximadamente 99,9% molar do etanol da mistura, com pureza de 99,0% molar. Também devem ser consideradas uma seção de esgotamento com pelo menos três estágios, e uma seção de retificação de no mínimo dois estágios. Resultados para a variação da alimentação da mistura etanol-água não serão apresentados pois são muito semelhantes aos da Figura 4, e as conclusões observadas bastante similares.

A coluna de recuperação de glicerol foi inicialmente simulada com 20 estágios de equilíbrio e condensador total. Conforme a Figura 5, pode-se observar que não são necessários mais que 8 estágios para obter-se glicerol com pureza de 99,99% molar na corrente de fundo. A Figura 5 mostra a composição da fração líquida dos componentes nos 20 estágios de equilíbrio da coluna.

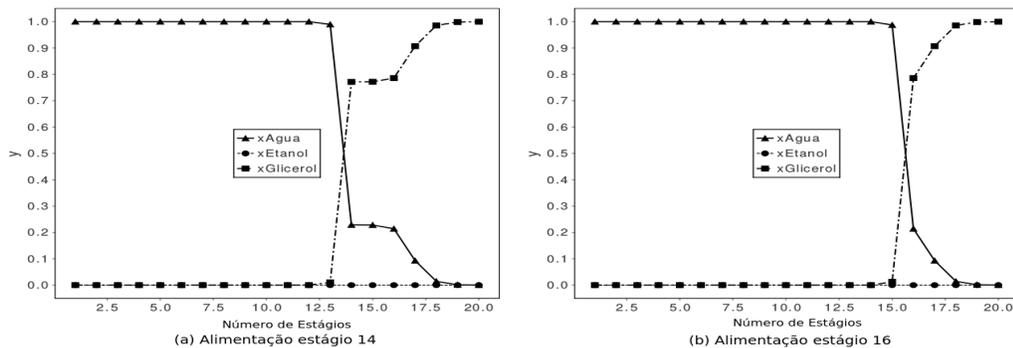


Figura 5 – Avaliação do estágio de alimentação da mistura proveniente da coluna de extração

O fluxograma completo foi simulado conforme as especificações da Tabela 1. Nesta avaliação, as colunas foram empregadas visando-se o menor número possível de estágios de equilíbrio, atingindo-se as especificações de produto propostas.

Tabela 1 – Especificações iniciais das colunas envolvidas no processo

Coluna	Concentração	Extração	Recuperação
Número de Estágios	20	15	8
Refluxo	1	0.8	1
Estágio de alimentação	13	12	4
Estágio solvente	-	3	-
Vazão Destilado (kmol/h)	300	238.5	62
Vazão Fundo (kmol/h)	4700	213	150
Temperatura Solvente (°C)	-	30	-

3.2.2 – Otimização da configuração clássica: Com a estrutura determinada na seção anterior, foram otimizadas as condições operacionais pela variação de T (temperatura da entrada do solvente na coluna de extração), das razões de refluxo R1 (coluna de concentração), R2 (coluna de extração) e R3 (coluna de recuperação) e de F (vazão de alimentação de glicerol à coluna de extração). A função

objetivo que teve seu valor minimizado pela variação das variáveis de projeto foi a seguinte:

$$F_{obj} = \frac{-(Q_{Cond}^{Conc} + Q_{Cond}^{Extrac} + Q_{Cond}^{Rec}) + (Q_{Ref}^{Conc} + Q_{Ref}^{Extrac} + Q_{Ref}^{Rec})}{EACProd} \quad (1)$$

onde o numerador representa o somatório das correntes de energia (MW) dos condensadores e refeedores das três colunas do processo, e o denominador a quantidade em massa (kg) de EAC produzido por unidade de tempo (s). Desta forma, tem-se como resposta a quantidade de calor necessária em MJ para a purificação de 1 kg de etanol conforme Errico e Rong (2012).

A corrente de calor do equipamento Resfriador (ver Figura 1) não foi considerada na função objetivo, pois pode ser facilmente recuperada em outras etapas do processo, conforme Errico *et al.* (2013a). Na tentativa de evitar que a função ficasse estagnada em um mínimo local, a otimização foi iniciada em diferentes pontos de operação. Para a estimativa inicial tinha-se um consumo de aproximadamente 8,71 MJ/kg, após otimização este valor foi reduzido para 7,40 MJ/kg, conforme visualizado na Tabela 2 coluna Estimativa 1. Posteriormente, a composição de topo da coluna de concentração de etanol foi liberada para ser calculada pelo modelo, otimizando-se também a variável D, vazão de destilado no topo da coluna de concentração. A função objetivo teve seu valor minimizado para 7,23 MJ/kg, conforme resultados da Tabela 2, estimativa 2. As variáveis de projeto antes e após a otimização podem ser visualizadas na Tabela 2. A recuperação de etanol era de 99,38% e passou para 97,82% para a primeira estimativa e 96,78% para a segunda, em base molar.

Tabela 2 – Variáveis de projeto antes e depois da otimização

Variáveis de Projeto	Inicial	Est. 1	Est. 2
T (°C)	30,00	20,19	20,00
R1	1,00	0,98	0,80
R2	0,80	0,15	0,25
R3	1,00	0,00	0,20
F (kgmol/s)	150,00	182,29	166,71
D (kgmol/s)	300,76	-	321,42
Fobj (MJ/kg)	8,71	7,40	7,23

4. CONCLUSÕES

No presente trabalho, uma configuração clássica para a produção de etanol anidro através de destilação extrativa com glicerol foi otimizada. Foram considerados apenas os componentes majoritários, etanol, água e glicerol. O modelo de atividade F-SAC foi ajustado a dados experimentais disponíveis na literatura. Uma predição superior à observada por outros modelos baseados em contribuição de grupos foi obtida. Através de simulações foi avaliada a redução no tamanho dos equipamentos envolvidos, mas que garantam a separação especificada pela ANP. A análise da redução de tamanho levou em consideração os estágios ótimos de alimentação e o mínimo de estágios de equilíbrio que as seções deveriam conter para obterem-se os resultados especificados.

Nota-se que houve uma considerável redução no custo energético do processo após a

otimização, chegando-se a uma economia de até 17% para a configuração estudada. Os próximos passos do trabalho estudarão diferentes configurações do processo, como torres acopladas termicamente e torres multisseções. Sobre o modelo termodinâmico utilizado, o comportamento multicomponente, assim como a investigação dos parâmetros de vaporização e entalpias de mistura também serão melhor investigados.

5. REFERÊNCIAS

- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 7, de 09/02/2011. 2011. DOU - 10/02/2011.
- CARDONA, C. A.; SÁNCHEZ, O. J. Fuel ethanol production: process design trends and integration opportunities. *Biosource technology*, v. 98, p. 2415–57, 2007.
- ERRICO, M.; RONG, B.-G.; TOLA, G.; SPANO, M. Optimal Synthesis of Distillation Systems for Bioethanol Separation. Part 2: Extractive Distillation with Complex Columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 4, p. 1620–1626, 2013.
- ERRICO, M.; RONG, B.-G.; TOLA, G.; SPANO, M. Optimal synthesis os distillation systems for bioethanol separation. part 1: Extractive distillation with simple columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, p. 1612–1619, 2013.
- FROLKOVA, a. K.; RAEVA, V. M. Bioethanol dehydration: State of the art. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, v. 44, n. 4, p. 545–556, 2010.
- GIL, I. D.; GÓMEZ, J. M.; RODRÍGUEZ, G. Control of an extractive distillation process to dehydrate ethanol using glycerol as entrainer. *Comp. & Chemical Eng., Elsevier Ltd*, v. 39, 2012.
- HUANG, H.; RAMASWAMY, S.; TSCHIRNER, U. W.; RAMARAO, B. A review of separation technologies in current and future biorefineries. *Sep. and Pur. Technology*, v. 62, p. 1–21, 2008.
- LI, G., & BAI, P. (2012). New Operation Strategy for Separation of Ethanol–Water by Extractive Distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(6), 2723–2729.
- MATUGI, K. Produção de etanol anidro por destilação extrativa utilizando soluções salinas e glicerol. *Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de São Carlos*, 2013.
- L.F.K. Possani, G.B. Flôres, P.B. Staudt, R. de P. Soares. (2014). Simultaneous correlation of infinite-dilution activity coefficient, vapor-liquid, and liquid-liquid equilibrium data with F-SAC. *Fluid Phase Equilibria*, 364, 31-41.
- RAMÍREZ-MÁRQUEZ, C.; SEGOVIA-HERNÁNDEZ, J. G.; HERNÁNDEZ, S.; ERRICO, M.; RONG, B.-g. Dynamic Behavior of Alternative Separation Processes for Ethanol Dehydration by Extractive Distillation Ce s. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013.
- SOARES, R.; GERBER, R. Functional-Segment Activity Coefficient Model. 1. Model Formulation. *Industrial & Engineering Chemistry*, 2013.
- SOARES, R. D. P.; GERBER, R. P.; POSSANI, L. F. K.; STAUDT, P. B. Functional- Segment Activity Coefficient Model. 2. Associating Mixtures. *Ind & Eng Chemistry Research*, v. 52, 2013.
- UNICA. Produção e consumo de etanol total. Janeiro 2014. Disponível em: www.unicadata.com.br/index.php.
- VRTech, iiSE – Industrial Integrated Simulation Enviroment. Disponível em: <http://www.vrtech.com.br>, 2014.