



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA



# Estudo do efeito do CO<sub>2</sub> na destilação em batelada da mistura etanol-água

*Autor: Pedro Niderhageböck Sidou*

*Orientadores:*

*Luciane Ferreira Trierweiler*

*Jorge Otávio Trierweiler*

Porto Alegre, dezembro de 2014



## Sumário

Sumário	iii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
Lista de Símbolos	viii
Lista de Abreviaturas e Siglas	ix
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivos	2
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Biocombustíveis	3
2.2 Matérias-primas para produção de etanol	3
2.2.1 Cana-de-açúcar	4
2.2.2 Sorgo Sacarino	4
2.2.3 Batata-Doce	4
2.3 Aspectos técnicos da separação do bioetanol	5
2.3.1 Processo convencional utilizado na indústria para produção de EHC	5
2.3.2 Destilação a vácuo	6
2.3.3 Destilação azeotrópica	6
2.3.4 Fermentação a vácuo	6
2.3.5 CO <sub>2</sub> stripping	7
2.3.6 Strip-Flash	7
3 Metodologia	8
3.1 Ferramenta computacional	8
3.2 Coluna de destilação	8
3.3 Hipóteses do modelo	9
3.4 Modelo de fugacidade da fase líquida	10
3.5 Modelagem matemática da destilação	13
3.6 Parâmetros fixados e condições iniciais	15
3.7 Variáveis analisadas	16
4 Resultados e Discussões	17
4.1 Equilíbrio líquido-vapor	17
4.2 Influência do número de estágios	18
4.3 Influência da RR no tempo de batelada e na recuperação de etanol	20
4.4 Influência de <b>yCO<sub>2</sub></b> na temperatura e em <b>VEtOH + H<sub>2</sub>O</b>	22
4.5 Energia total gasta na vaporização	25
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	26
6 Referências	28

## **Agradecimentos**

Primeiramente, gostaria de agradecer aos membros da minha família que me deram o suporte para chegar até aqui. Em especial, agradeço aos meus pais, Pedro Carlos e Carmen Lucia, que sempre me proporcionaram as condições e o incentivo necessário para alcançar meus objetivos.

Agradeço aos meus orientadores, Luciane Ferreira Trierweiler e Jorge Otávio Trierweiler, por terem me guiado na realização deste trabalho e por terem se mostrado disponíveis sempre que precisei. Agradeço também a UFRGS e a École Centrale de Lille que foram muitíssimo importantes na minha formação e aos professores de ambas as instituições por terem me agraciado com uma educação de excelente qualidade.

Por fim, agradeço aos amigos e às demais pessoas que em algum momento fizeram parte desta fase – amigos do duplo-diploma, colegas da UFRGS, etc. – que foi muito marcante na minha vida. Obrigado a todos.

## **Resumo**

O presente trabalho se propõe a modelar e analisar um método de destilação da mistura etanol-água utilizando dióxido de carbono como gás de arraste, ao invés do tradicional arraste a vapor. Diferentemente do vapor de água, por ser pouquíssimo solúvel na mistura, o CO<sub>2</sub> não dilui a vinhaça, diminuindo assim a quantidade de rejeito a ser descartado. Além disso, com a injeção de gás carbônico se consegue diminuir significativamente a temperatura de ebulição do sistema, reduzindo assim a energia consumida para levar a mistura da temperatura ambiente até sua vaporização.

Diferentes simulações foram realizadas variando-se o número de estágios da coluna, a razão de refluxo e o percentual de CO<sub>2</sub> na fase vapor. Verificando-se o impacto que essas variáveis têm no sistema, pode-se determinar problemas técnicos a serem contornados para uma possível implementação deste processo de separação.

Após uma análise cuidadosa dos resultados, chegou-se a conclusão de que a técnica é bastante promissora, porém estudos mais detalhados precisam ser realizados para torná-la viável.

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Esquema do processo convencional de destilação empregado na indústria para produção de EHC (Dias, 2008). .....	5
<b>Figura 2.2:</b> Destilação “Flashferm” (Blanch et al., 1982). .....	6
<b>Figura 2.3:</b> CO <sub>2</sub> stripping com coluna empacotada (Taylor et al., 1995). .....	7
<b>Figura 2.4:</b> Diagrama do processo Strip-Flash (Liu, Hao e Zeng, 2010). .....	7
<b>Figura 3.1:</b> Coluna de destilação em batelada. ....	8
<b>Figura 3.2:</b> Variação da constante de Henry com a temperatura para diversas frações molares de EtOH. As linhas sólidas representam o ajuste obtido com a equação 3.8 enquanto os quadrados vazios representam os dados de origem. ....	11
<b>Figura 4.1:</b> Volatilidade relativa ( $\alpha_{EtOH - H_2O}$ ) com e sem injeção de dióxido de carbono na pressão de 1 atm. ....	17
<b>Figura 4.2:</b> $\alpha_{EtOH - H_2O}$ no entorno do azeótropo .....	18
<b>Figura 4.3:</b> Fração molar de etanol em uma coluna de 8 estágios. A linha mais abaixo representa o refeedor e a mais acima o topo da coluna. ....	19
<b>Figura 4.4:</b> Variação da fração molar de etanol em uma coluna de 16 estágios. A linha mais abaixo representa o refeedor e a mais acima o topo da coluna. ....	19
<b>Figura 4.5:</b> Influência da RR no tempo de batelada. Vale ressaltar que critério de parada da simulação é quando a fração de etanol no acumulador chega a 78% molar. ....	20
<b>Figura 4.6:</b> Relação entre as quantidades de etanol no refeedor e no acumulador (destilado) para RR=2, $y_{CO_2}=0,8$ e NE=8. ....	21
<b>Figura 4.7:</b> Relação entre as quantidades de etanol no refeedor e no acumulador (destilado) para RR=10, $y_{CO_2}=0,8$ e NE=8. ....	21
<b>Figura 4.8:</b> Comportamento da temperatura estágio a estágio <b>sem injeção de CO<sub>2</sub></b> . A linha superior representa o refeedor e as subsequentes os demais estágios. ....	22
<b>Figura 4.9:</b> Comportamento da temperatura estágio a estágio para uma fração molar de CO <sub>2</sub> na fase vapor de <b>70%</b> . A linha superior representa o refeedor e as subsequentes os demais estágios. ....	23
<b>Figura 4.10:</b> Comportamento da temperatura estágio a estágio para uma fração molar de CO <sub>2</sub> na fase vapor de <b>90%</b> . A linha superior representa o refeedor e as subsequentes os demais estágios. ....	23

**Lista de Tabelas**

<b>Tabela 2.1:</b> especificação dos limites aceitáveis de água no EAC e no EHC .....	3
<b>Tabela 2.2:</b> propriedades físicas do etanol (Perry, Green e Maloney, 1997). .....	3
<b>Tabela 2.3:</b> Composição mássica da batata-doce. ....	4
<b>Tabela 3.1:</b> Constantes de Henry (atm) para o CO <sub>2</sub> em diversas composições e temperaturas. ....	10
<b>Tabela 3.2:</b> Parâmetros da equação 3.8 obtidos após ajuste com dados experimentais ..	11
<b>Tabela 3.3:</b> Ajuste para os parâmetros da equação 3.8. ....	12
<b>Tabela 3.4:</b> Resumo do cálculo de fugacidade para as fases líquido e vapor. ....	13
<b>Tabela 3.5:</b> Parâmetros e condições iniciais. ....	16
<b>Tabela 3.6:</b> Condições testadas nas simulações. ....	16
<b>Tabela 4.1:</b> Tempo de batelada (em horas). ....	20
<b>Tabela 4.2:</b> recuperação de etanol (% de EtOH recuperado). ....	22
<b>Tabela 4.3:</b> Quantidade de CO <sub>2</sub> que circula na torre no tempo de batelada (em kg). .....	24
<b>Tabela 4.4:</b> Potência requerida para evaporação da mistura no refeedor. ....	24
<b>Tabela 4.5:</b> Energia gasta para evaporação da mistura (x10 <sup>-9</sup> J). ....	25

**Lista de Símbolos**

CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
D	Corrente de destilado
EtOH	Etanol
$\hat{f}_i^{liq}$	Fugacidade do componente i em mistura na fase líquida
$\hat{f}_i^{vap}$	Fugacidade do componente i em mistura na fase vapor
H	Constante de Henry para o CO <sub>2</sub> na mistura etanol-água
$h^{vap}$	Calor latente de vaporização
Hu	Hold-up
H <sub>2</sub> O	Água
j	Índice referente ao estágio da coluna
L <sub>i</sub>	Corrente de líquido do estágio i
NE	Número de estágios da coluna
P	Pressão total do sistema
$p^{sat}$	Pressão de saturação
RR	Razão de refluxo
t	Variável tempo
v	Volume molar
V <sub>i</sub>	Corrente de vapor do estágio i
$x_{i,j}$	Fração molar do componente i no líquido do estágio j
$y_{i,j}$	Fração molar do componente i no vapor do estágio j
$\alpha_{AB}$	Volatilidade relativa entre os componentes A e B
$\lambda$	Parâmetro de interação de Wilson
$\rho$	Massa específica
$\Lambda$	Parâmetro do modelo de Wilson
$\gamma$	Coefficiente de atividade

---

## Lista de Abreviaturas e Siglas

ABE	Acetona-Butanol-Etanol
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis
BS	Base seca
DEQUI	Departamento de Engenharia Química
EAC	Etanol anidro combustível
EDO	Equação diferencial ordinária
EHC	Etanol hidratado combustível
IBGE	Instituto brasileiro de Geografia e Ciências
RS	Rio Grande do Sul
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
TCC	Trabalho de conclusão de curso



## 1 Introdução

### 1.1 Motivação

No atual cenário econômico mundial esta em voga o tema da gestão dos recursos energéticos. Cada vez mais se tenta reduzir o consumo de combustíveis fósseis, substituindo-os por matéria-prima renovável, de maneira a equilibrar o ciclo do carbono. Especificamente falando do Brasil, tem-se no etanol uma das principais fontes energéticas alternativas ao petróleo, sendo este consumido em blendas com gasolina na sua forma anidra ou diretamente em sua forma hidratada. Na safra de 2013/2014, 28 bilhões de litros foram produzidos para consumo no mercado interno e 2,6 bilhões de litros para exportação. Nos últimos 10 anos o teor de álcool adicionado a gasolina mantém-se na média dos 25%, representando cerca de 13% da energia total gasta nos transportes (Unicadata; Unicadata).

O álcool etílico brasileiro, diferentemente de outros países, é produzido basicamente a partir da cana-de-açúcar. Esta matéria-prima apresenta a grande vantagem de possuir o seu açúcar diretamente disponível para fermentação, sem a necessidade de pré-processamentos (como é o caso, por exemplo, do milho, que armazena glicose na forma de amido), e também é claro, ser bastante adequada para plantio em grande parte do solo nacional. Porém, no Rio Grande do Sul, esta cultura apresenta rendimentos médios na ordem de 51 t.ha<sup>-1</sup>, muito abaixo da média nacional de 75 t.ha<sup>-1</sup> (Conab, 2014), o que acaba encarecendo bastante o produto. Apesar de não ser um grande produtor, o estado é um grande consumidor, produzindo apenas 2% do consumo anual médio de 275 milhões de litros de etanol hidratado combustível (EHC) (Unica, 2012). Somado a isso, desde 2010 o RS consome cerca de 460 milhões de litros de etanol por ano para a produção de 200 mil toneladas de polietileno verde pela empresa Braskem (Braskem, 2011).

Portanto, é de extrema importância a redução do custo da produção de etanol no estado. Estudos já vêm sendo direcionados neste sentido, sendo que alguns deles se apresentam relativamente promissores. Na dissertação de mestrado Sara Masiero (Masiero, 2012) –PPGEQ/UFRGS, foi realizada uma avaliação econômica da fabricação de etanol em micro usinas descentralizadas (até 1000 L/dia de álcool etílico). Apesar da produção em larga escala (usualmente no Brasil as usinas tem uma capacidade de 120.000 L) favorecer a redução de custos, este modelo de produção em pequenas unidades de processamento apresenta algumas vantagens como por exemplo redução do desgaste devido a monocultura, melhor aproveitamento e integração do potencial das culturas regionais e diminuição de custos logísticos. Em seu trabalho, Masiero faz uma comparação entre diferentes combinações de cultura para utilização como matéria-prima, sendo que o único consórcio que se mostrou viável economicamente (nas regiões do estado em que a produção de cana-de-açúcar não atinge 80 t.ha<sup>-1</sup>) para venda foi o de sorgo sacarino com batata-doce.

Muitos dos aspectos técnicos da produção do etanol de batata-doce já foram estudados e superados (Lareo *et al.*, 2013). Porém, para tornar possível a implementação destas micro-usinas ainda se faz necessário um estudo mais aprofundado da etapa de separação do produto final, muito onerosa em termos econômicos e energéticos. A proposta apresentada neste trabalho é uma destilação em batelada que recebe como carga o produto da fermentação da batata-doce (sem pré-processamento, com restos de batata). Propõe-se também a utilização de um sistema de arraste por CO<sub>2</sub> injetado no refulvador do sistema, ao invés do usual sistema de arraste por vapor.

## 1.2 Objetivos

O objetivo central do presente trabalho é de modelar e simular a destilação em batelada da mistura etanol/água com arraste por CO<sub>2</sub>. A sugestão de utilizar o dióxido de carbono como gás de arraste se deve ao fato dele ser subproduto da fermentação da batata-doce, portanto de fácil obtenção, além de ser pouco solúvel na fase líquida, de maneira que não se corre o risco dele diluir ainda mais a vinhaça como ocorre quando se utiliza vapor para este fim. Quando se utiliza o arraste por vapor há um aumento de cerca de 20% da quantidade de vinhaça produzida.

Além dos fatos já mencionados, supõe-se que o ponto de ebulição da mistura ternária será significativamente reduzido em relação ao par EtOH-H<sub>2</sub>O, diminuindo assim o custo energético de aquecimento e evitando gradientes de temperatura muito elevados (sendo a carga da destilação o produto bruto da fermentação, a mesma possui elevada viscosidade, portanto baixos coeficientes de transferência de calor e massa). A injeção do dióxido de carbono no refeedor também deverá atuar como agente misturador, ajudando na homogeneização da solução, além de auxiliar na remoção de algum etanol aderido na superfície dos sólidos.

Como resultado deste trabalho, pretende-se avaliar qualitativamente o comportamento da mistura EtOH-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> ao ser destilada. Desta forma será possível definir se a proposta feita é viável tecnicamente e quais serão os possíveis problemas a serem contornados para implementá-la.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Biocombustíveis

Atualmente existem várias frentes de pesquisa para o desenvolvimento de tecnologias limpas de produção de energia. Os biocombustíveis, vem ganhando um importante papel neste contexto, sendo a fonte mais importante de energia renovável utilizada nos meios de transportes.

Bioetanol é o combustível renovável mais utilizado em veículos automotores, misturado na gasolina ou na forma de etanol combustível. No Brasil, se faz obrigatória a adição de 20-25% de etanol anidro combustível (EAC) a gasolina (Lei N°10.203/01, 2001). Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, o EAC combustível (adicionado a gasolina) e o etanol hidratado combustível (EHC) devem seguir a especificação descrita na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1:** especificação dos limites aceitáveis de água no EAC e no EHC

Característica	Unidade	EAC	EHC
Teor de etanol, mín.	% volume	98,0	94,5
Teor de água, máx.	% volume	0,4	4,9

O bioetanol combustível é produzido através da fermentação de açúcares presentes no milho (principal fonte nos EUA), beterraba, cana-de-açúcar (principal fonte no Brasil), trigo, melão e outras fontes ricas de carboidratos (Demirbas, 2007). Suas propriedades físicas são descritas na Tabela 2.2.

**Tabela 2.2:** propriedades físicas do etanol (Perry, Green e Maloney, 1997).

Propriedade	Valor
Fórmula molecular	$CH_3CH_2OH$
Massa molar	46,07 g/mol
Massa específica	0,789 g/cm <sup>3</sup>
Ponto fusão	-114,3°C
Ponto de ebulição	78,4°C
Viscosidade	1,20 cP a 20°C

### 2.2 Matérias-primas para produção de etanol

Como mencionado anteriormente, fontes ricas em carboidratos são interessantes do ponto de vista da produção de etanol. Estas fontes podem conter açúcares simples, como por exemplo a cana-de-açúcar (muito utilizada no Brasil), ou polissacarídeos complexos (amido, matéria-prima mais utilizada na Europa e América do Norte (Cardona e Sánchez, 2007)). Materiais lignocelulósicos também se apresentam como uma alternativa tecnicamente viável mas ainda com diversos desafios para se tornar realidade.

Fontes contendo açúcares simples são as mais fáceis de processar, uma vez que se pode fermentá-las diretamente sem um pré-processamento complexo. Materiais ricos em amido exigem uma etapa de hidrólise para quebrar o amido em açúcares simples fermentáveis, sendo geralmente realizada por via enzimática. Já os materiais lignocelulósicos exigem além das etapas mencionadas um pré-tratamento para degradação, remoção da lignina e hidrólise da hemicelulose para liberação dos açúcares presentes. Materiais lignocelulósicos são baratos e fáceis de conseguir pois muitos deles são sub-produtos/rejeitos de atividades domésticas, industriais e agrícolas, tornando-os uma ótima alternativa para produção de biocombustíveis (Cardona e Sánchez, 2007), porém, alternativas tecnológicas precisam ser estudadas para tornar sua produção mais barata.

### 2.2.1 Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é a principal matéria-prima utilizada para fabricação do etanol no Brasil, sendo o mesmo o maior produtor mundial com uma safra de 620 milhões de toneladas em 2010/2011 (Unica, 2012). Apesar desses índices, as safras de cana-de-açúcar no estado do Rio Grande do Sul apresentam baixíssima produtividade (51 t.ha<sup>-1</sup> contra 75 t.ha<sup>-1</sup> de média nacional (Conab, 2014)) devido ao clima desfavorável.

Esta baixa produtividade no Rio Grande do Sul motiva a busca de outras fontes de carboidrato para a fabricação de álcool.

### 2.2.2 Sorgo Sacarino

Existem 4 tipos de sorgo: granífero, forrageiro, vassoura e silageiro/sacarino. O último destes se mostra apropriado para a produção de açúcar e álcool. O teor médio de açúcares fermentáveis nos colmos do sorgo é muito similar ao da cana. Outra característica muito interessante desta cultura é que a colheita do sorgo coincide com a entressafra da cana, possibilitando a produção de etanol ao longo de todo o ano (Teixeira, Jardine e Beisman, 1997).

### 2.2.3 Batata-Doce

Existem diversos estudos que consideram a batata-doce na produção de álcool, por ser uma biomassa com altos teores de açúcar, ciclo de plantio relativamente curto (4 meses) e cultivo não muito trabalhoso. Lareo *et al.* (2013), em seu estudo de avaliação da batata-doce para fabricação de bioetanol, determinou as quantidades de açúcares presentes na mesma, que se encontram resumidas na Tabela 2.3.

**Tabela 2.3:** Composição mássica da batata-doce.

Batata-doce	Umidade [%]	Glicose [%, BS*]	Frutose [%, BS]	Sacarose [%, BS]	Amido [%, BS]	Açúcares Totais** [%, BS]
Fresca	73,1	2,4	2,6	8,0	55,5	75,0
Farinha	7,7	2,1	1,6	15,8	51,1	77,05

\* BS: base seca.

\*\* A quantidade total de açúcares foi calculada por: 1,11 X amido + glicose + frutose + 1,05 X sacarose.

Masiero (2012), em sua dissertação de mestrado, fez um estudo de viabilidade econômica e técnica para produção de álcool advindo de diversas culturas. Neste estudo, voltado para o Rio Grande do Sul, considerou-se a implementação de micro-usinas de etanol (capacidade de 1000 L.dia<sup>-1</sup>), e chegou-se a conclusão de que é viável a produção de

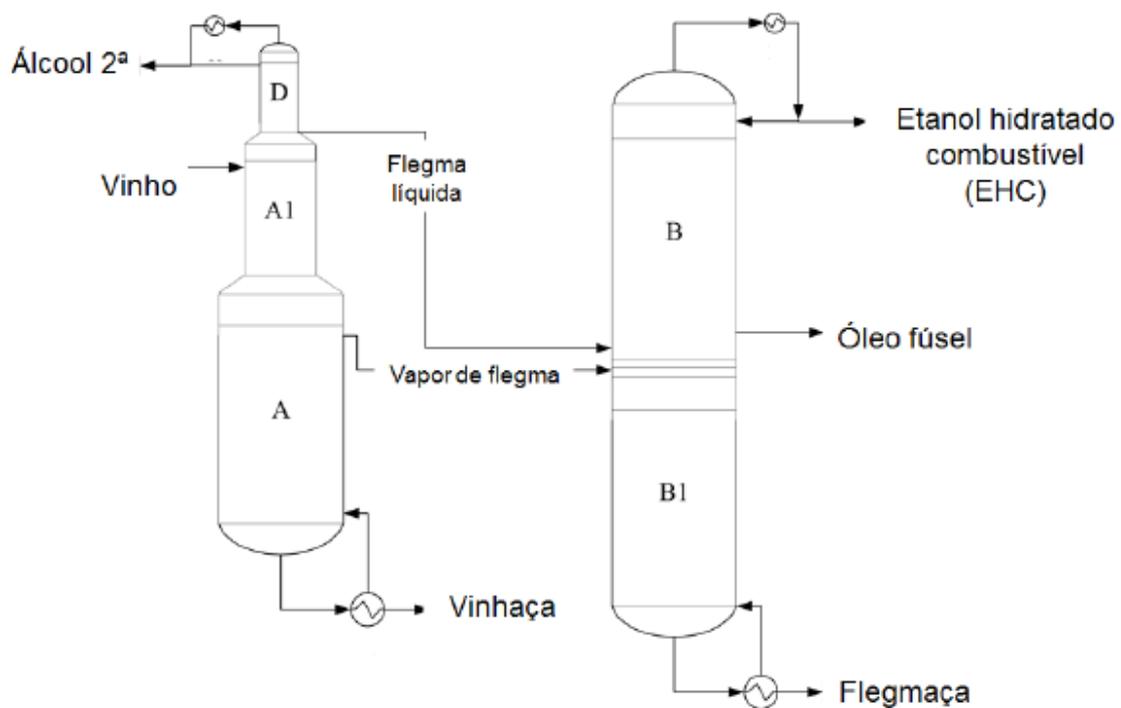
biocombustível para a combinação de culturas de sorgo/cana-de-açúcar e sorgo/batata-doce.

### 2.3 Aspectos técnicos da separação do bioetanol

Após a fermentação do etanol, se faz necessária a purificação do mesmo para obtenção de um produto final com as características desejadas. De maneira geral, a técnica empregada na separação é a destilação, porém, pelo fato da mesma ser muito onerosa energeticamente, aparecem cada vez mais estudos com alternativas tecnológicas para otimização desta etapa do processo. Algumas dessas técnicas serão descritas brevemente a seguir:

#### 2.3.1 Processo convencional utilizado na indústria para produção de EHC

A Figura 2.1 esquematiza de forma simplificada o processo convencional de destilação do álcool etílico.



**Figura 2.1:** Esquema do processo convencional de destilação empregado na indústria para produção de EHC (Dias, 2008).

Este método é utilizado para produzir etanol até teores alcóolicos próximos do azeótropo, com concentrações mássicas variando entre 92,6% e 93,8%. Na configuração mais frequente utilizam-se 5 colunas A, A1, D, B e B1.

A coluna A é conhecida como coluna de esgotamento de vinho, A1 como de epuração do vinho e a D como concentração do álcool de segunda. O conjunto das 3 é chamado de coluna de destilação. O segundo conjunto, composto pelas colunas B e B1 é chamado de coluna de retificação e é nele que é produzido o EHC.

O processo é alimentado energeticamente por correntes de vapor de baixa pressão entrando no fundo das colunas A e B por contato direto (Dias, 2008).

### 2.3.2 Destilação a vácuo

A destilação com vácuo é interessante pois a temperatura de ebulição da mistura torna-se bem menor. Por exemplo, para uma pressão de 0,06 atm, a temperatura no refeedor é reduzida a 25°C. Uma outra vantagem notável é o fato de o azeótropo desaparecer para pressões menores do que 0,1 atm, permitindo a obtenção de etanol 100% puro. Por outro lado, em baixas pressões a volatilidade relativa  $\alpha_{EtOH-H_2O}$  fica muito próxima a 1, exigindo o uso de altas razões de refluxo para efetuar a separação, tornando-a muito cara energeticamente (Kvaalen, 1984).

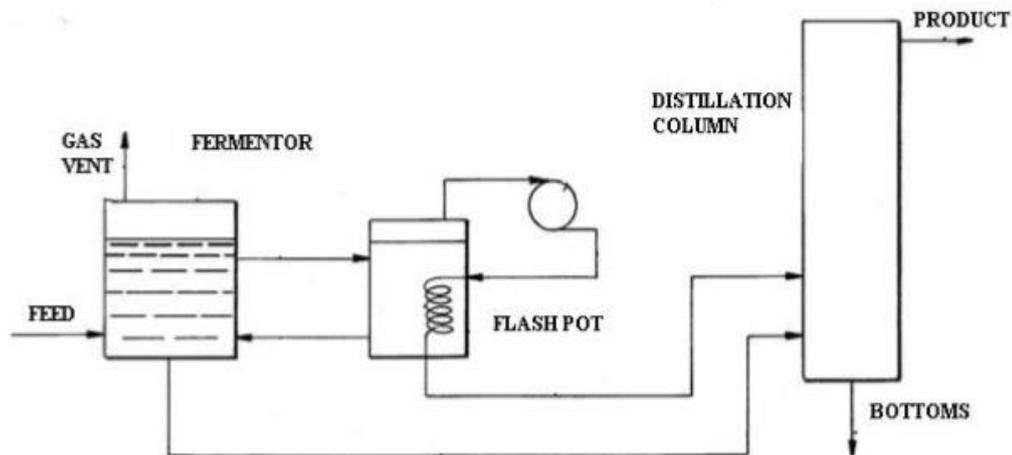
### 2.3.3 Destilação azeotrópica

Este método também é utilizado para produção etanol puro. Nele, um solvente como pentano é adicionado ao destilado de uma coluna de destilação comum. A mistura é alimentada em uma outra coluna, se dividindo em um produto de topo, que possui uma composição determinada pelo solvente, e em um produto de fundo que pode ser controlado para produzir álcool puro, dependendo somente da quantidade de solvente adicionada. O produto de topo desta coluna passa por uma terceira coluna que separa a água e o etanol restantes do solvente. A mistura água/etanol é então recirculada na primeira coluna.

Idealmente, nenhum solvente é adicionado ao sistema depois que ele estiver em funcionamento, pois o mesmo é recirculado. Obviamente este processo tem a desvantagem de ser bastante mais complicado do que a destilação convencional (Kvaalen, 1984).

### 2.3.4 Fermentação a vácuo

Nesse processo, a separação do etanol é realizada simultaneamente com a fermentação. O tanque é mantido a pressões inferiores à atmosférica de maneira que o caldo ferva a uma temperatura de 30-40°C. Um dos grandes problemas desta técnica é a grande quantidade de CO<sub>2</sub> não condensável produzida. Para contorná-lo, foi proposta a destilação *Flashferm*, conforme a Figura 2.2 (Blanch *et al.*, 1982).

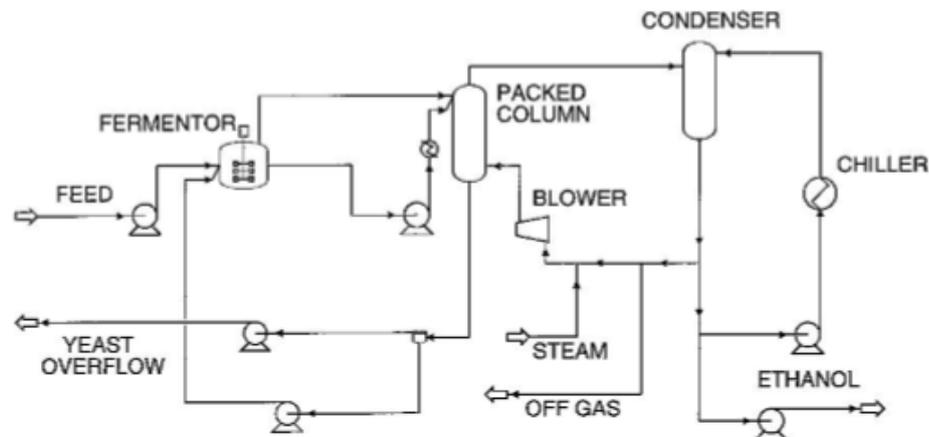


**Figura 2.2:** Destilação “Flashferm” (Blanch *et al.*, 1982).

Neste processo modificado, o fermentador opera a pressão ambiente, onde o CO<sub>2</sub> escapa, e o caldo vai circulando pelo vaso *flash* para separação do bioetanol por evaporação.

### 2.3.5 CO<sub>2</sub> stripping

Método que utiliza CO<sub>2</sub> em contato com o caldo para remover o álcool do mesmo. Pode ser abordado de duas maneiras, ou borbulhando o CO<sub>2</sub> diretamente no fermentador ou fazendo uso de uma coluna empacotada (Taylor *et al.*, 1995), conforme Figura 2.3.

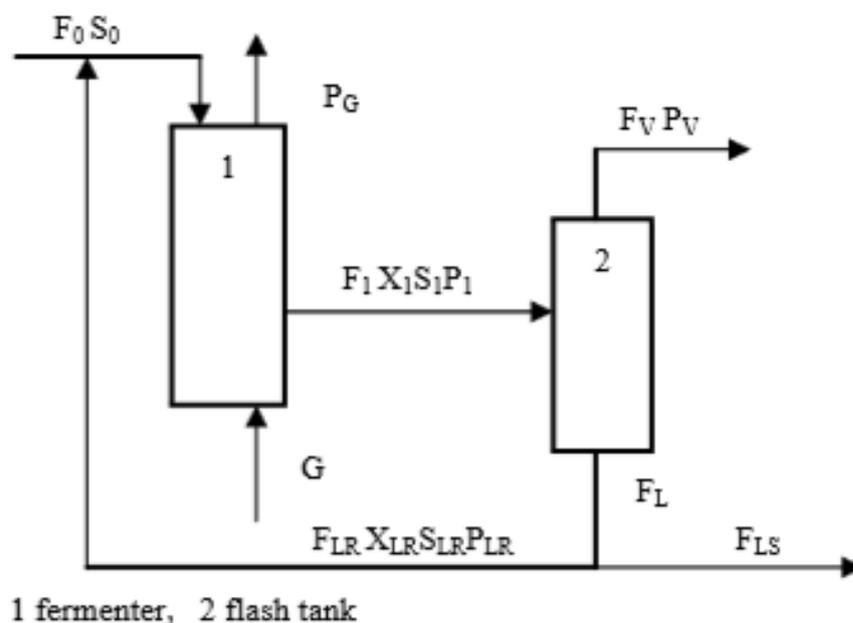


**Figura 2.3:** CO<sub>2</sub> stripping com coluna empacotada (Taylor *et al.*, 1995).

O CO<sub>2</sub> é atrativo para a produção em larga-escala por se um gás de custo zero (gás é produzido durante a fermentação) capaz de remover compostos voláteis de maneira limpa. (Sonogo *et al.*, 2014)

### 2.3.6 Strip-Flash

Na destilação *Strip-Flash* (Figura 2.4) são utilizadas as vantagens da técnica de CO<sub>2</sub> stripping em conjunto com a destilação *Flashferm*. Resultados de simulações deste método mostram resultados bastante promissores (Liu, Hao e Zeng, 2010).



**Figura 2.4:** Diagrama do processo *Strip-Flash* (Liu, Hao e Zeng, 2010).

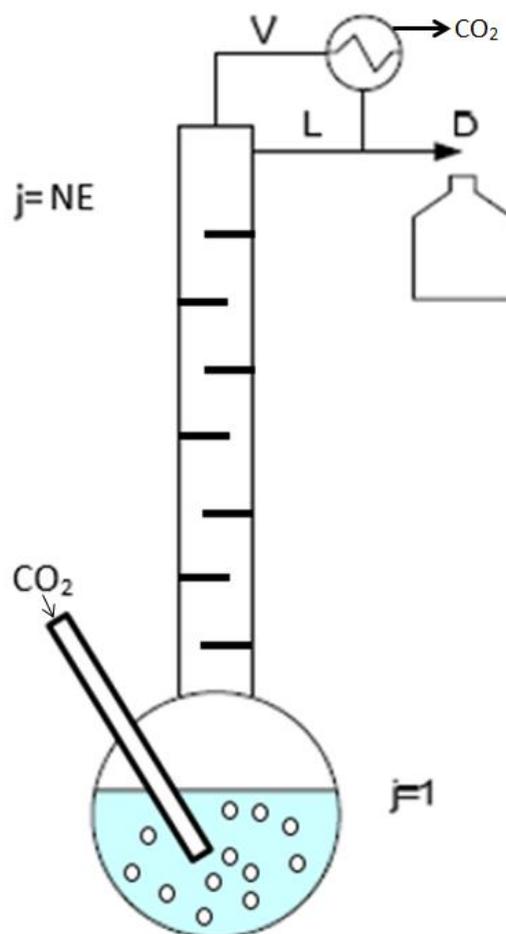
### 3 Metodologia

#### 3.1 Ferramenta computacional

Para as simulações realizadas neste trabalho foi utilizado o *software* MATLAB, versão 7.8.0.347 (R2009a), desenvolvido pela MathWorks. O mesmo foi escolhido por possuir ferramentas matemáticas confiáveis e ser bastante flexível, permitindo ao usuário escrever todo o seu modelo da forma que lhe convier. O *solver* empregado na resolução do sistema de equações diferenciais foi o ode15s, o qual utiliza o método de passo variável, sendo adequado para a resolução de sistemas de EDO's rígidos.

#### 3.2 Coluna de destilação

Como mencionado anteriormente, o processo que se quer modelar é uma destilação em batelada da mistura Etanol-H<sub>2</sub>O com arraste por CO<sub>2</sub> em uma coluna fracionada, conforme a Figura 3.1. A contagem dos estágios de equilíbrio começa no refeedor e vai aumentando ao subir na coluna, sendo o acumulador modelado separadamente.



**Figura 3.1:** Coluna de destilação em batelada.

Após a condensação do vapor do último estágio, o CO<sub>2</sub> é separado e a corrente resultante de EtOH-H<sub>2</sub>O é dividida em uma corrente de destilado (D), a qual vai para o acumulador, e uma corrente de refluxo (L) que volta para a coluna.

### 3.3 Hipóteses do modelo

O modelo matemático desenvolvido parte do pressuposto que as seguintes hipóteses são válidas:

- **O sistema encontra-se em equilíbrio termodinâmico**: esta hipótese assume que a transferência de massa entre a fase líquida e a fase vapor é muito rápida e, portanto, não é limitante. Apesar desta hipótese provavelmente não ser totalmente condizente com a realidade, visto que a vazão de CO<sub>2</sub> é bastante elevada (como será comentado posteriormente), ela nos permite ter uma ideia do comportamento da mistura sem nos preocuparmos com os coeficientes de transferência de massa, um dado que não se encontra tão facilmente na literatura.
- **A fase vapor se comporta como um gás ideal**: como a pressão que se pretende trabalhar é relativamente baixa (1 atm), podemos assumir esta hipótese como uma boa aproximação da realidade. Portanto, a fugacidade do componente *i* na fase gás é dada por:

$$\hat{f}_i^{vap} = y_i P \quad (3.1)$$

- **Balço de energia é desconsiderado nos estágios**: ao assumir esta hipótese, temos que considerar também que as vazões de líquido e de vapor são constantes em cada estágio, ou seja:

$$V_{NE} = V_j = V_{j-1} = \dots = V_1 \quad (3.2)$$

$$L_{NE} = L_j = L_{j-1} = \dots = L_2 \quad (3.3)$$

Como pode ser visto na Figura 3.1, o refeedor não possui nenhuma saída de líquido, portanto:

$$L_1 = 0 \quad (3.4)$$

- **A fração molar de CO<sub>2</sub> na fase vapor é constante em todos estágios**: esta afirmação é uma consequência direta da hipótese anterior e do fato do CO<sub>2</sub> ser muito pouco solúvel na fase líquida (pode-se considerar a vazão de CO<sub>2</sub> na fase vapor constante). A demonstração é feita a seguir:

$$V_{total} = V_{CO_2} + V_{EtOH+H_2O} \quad (3.5)$$

$$V_{CO_2} = \text{Constante} \quad (3.6)$$

Como sabemos da equação 3.2 que  $V_{total}$  é constante, podemos considerar que

$$y_{CO_2} = \frac{V_{CO_2}}{V_{total}} = \text{constante} \quad (3.7)$$

- **Estimativa de energia gasta considera líquido ideal no refeedor**: apesar do modelo termodinâmico para a fugacidade do líquido utilizado não ser o de líquido ideal, esta aproximação nos permite obter uma estimativa rápida da energia gasta ao vaporizar o líquido no refeedor.
- **O hold-up (Hu) da fase vapor é muito menor do que o da fase líquida**: esta hipótese simplifica bastante os cálculos uma vez que o Hu do vapor é

desconsiderado. Além disto, ela é bastante razoável considerando que  $\rho_{liq} \gg \rho_{vap}$ .

### 3.4 Modelo de fugacidade da fase líquida

Apesar da mistura analisada ser composta por substâncias relativamente comuns, são raros os dados de equilíbrio encontrados na literatura para a faixa de pressão (1 atm) e composição de interesse. Também se faz bastante difícil a busca de parâmetros para os modelos termodinâmicos de fugacidade mais conhecidos.

Dalmolin *et al.* (2006) fornece em seu trabalho dados da constante de Henry do CO<sub>2</sub> em solução de EtOH-H<sub>2</sub>O para uma faixa considerável de concentrações e temperatura. A Tabela 3.1 apresenta uma compilação destes dados.

**Tabela 3.1:** Constantes de Henry (atm) para o CO<sub>2</sub> em diversas composições e temperaturas.

$X_{EtOH}$	288 K	298 K	308 K	323 K
0,1	1199	1546	1794	2134
0,25	846	965	1097	1227
0,5	399	441	502	580
0,75	234	272	298	345
0,9	169	197	228	275

Porém, apenas valores pontuais não são úteis para serem utilizados em uma simulação. Uma curva bastante utilizada (Perry, Green e Maloney, 1997) para descrever a variação da constante de Henry com a temperatura é dada por:

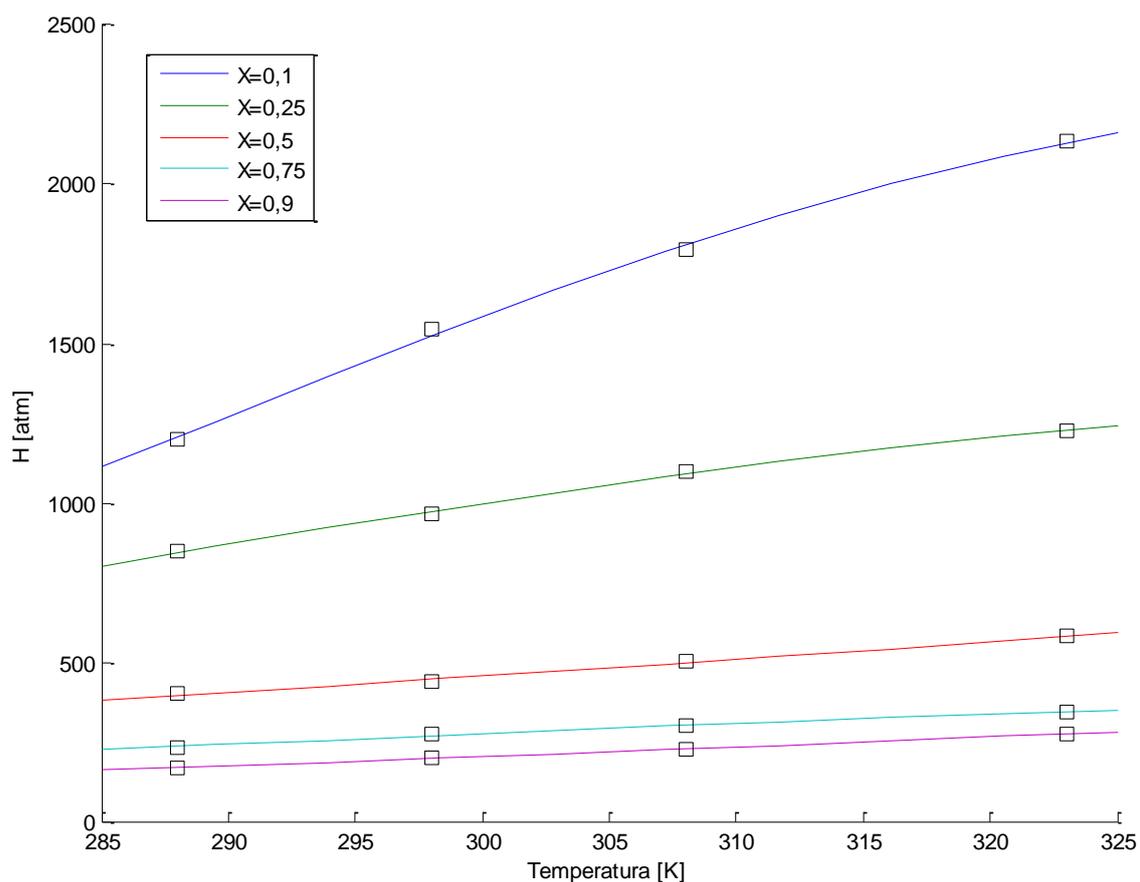
$$\text{Log } H = A + \frac{B}{T} + C * \log T + D * T \quad T \text{ em K} \quad (3.8)$$

Portanto foi realizado um ajuste da constante de Henry com a temperatura para cada valor de  $X_{EtOH}$ . Os valores encontrados para as constantes A, B, C e D estão resumidos na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2:** Parâmetros da equação 3.8 obtidos após ajuste com dados experimentais

$X_{EtOH}$	A	B [K]	C	D [K <sup>-1</sup> ]
<b>0,1</b>	51,0	-4072	-11,3	-0,0206
<b>0,25</b>	-25,4	-736,5	15,5	-0,0253
<b>0,5</b>	-39,6	771,0	17,5	-0,0119
<b>0,75</b>	41,0	-1995	-13,1	0,0020
<b>0,9</b>	-27,9	70	13,6	-0,0126

A comparação do ajuste obtido com os dados de origem está representada na Figura 3.2.



**Figura 3.2:** Variação da constante de Henry com a temperatura para diversas frações molares de EtOH. As linhas sólidas representam o ajuste obtido com a equação 3.8 enquanto os quadrados vazios representam os dados de origem.

Após verificar que o ajuste proposto mostrou-se adequado, foi realizado um segundo ajuste. Cada parâmetro (A,B,C e D) da equação 3.8 foi aproximado por um polinômio de terceiro grau com relação a fração molar de etanol. A Tabela 3.3 resume os polinômios assim obtidos.

**Tabela 3.3:** Ajuste para os parâmetros da equação 3.8.

<b>A</b>	$-2373 x_{EtOH}^3 + 3804 x_{EtOH}^2 - 1744 x_{EtOH} + 195,3$
<b>B [K]</b>	$78916 x_{EtOH}^3 - 132820 x_{EtOH}^2 + 66186 x_{EtOH} - 9658,7$
<b>C</b>	$907,07 x_{EtOH}^3 - 1435 x_{EtOH}^2 + 641 x_{EtOH} - 64,0$
<b>D [K<sup>-1</sup>]</b>	$-0,4561 x_{EtOH}^3 + 0,6489 x_{EtOH}^2 - 0,2237 x_{EtOH} - 0,0039$

Uma vez que se obteve H<sub>CO<sub>2</sub></sub> como função de X<sub>EtOH</sub> e T, pode-se utilizar este resultado em um modelo termodinâmico para fase líquida. Para tanto, foi realizada uma aproximação onde se considerou uma mistura binária etanol-água cujos coeficientes de atividade são calculados com o modelo de Wilson (Wilson, 1964):

$$\ln \gamma_1 = -\ln (x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} x_1} \right) \quad (3.9)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln (x_2 + x_1 \Lambda_{21}) - x_1 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} x_1} \right) \quad (3.10)$$

Em que cálculo de  $\Lambda_{12}$  e  $\Lambda_{21}$  é dado por:

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp \left( \frac{-\lambda_{12}}{RT} \right) \quad (3.11)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp \left( \frac{-\lambda_{21}}{RT} \right) \quad (3.12)$$

Onde  $v_1$  e  $v_2$  são os volumes molares e  $\lambda_{12}$  e  $\lambda_{21}$  parâmetros de interação entre as espécies 1 e 2 ( $v_1, v_2, \lambda_{12}, \lambda_{21}$  são facilmente encontrados na literatura para a solução etanol/água (Kobuchi *et al.*, 2011)).

Assim, temos que a fugacidade do etanol e da água é dada pelo produto de sua pressão de vapor (calculada pela lei de Antoine) pelo seu respectivo coeficiente de atividade. Já a fugacidade do CO<sub>2</sub> é simplesmente sua constante de Henry. A Tabela 3.4 resume as expressões de cálculo de fugacidade do modelo considerado.

**Tabela 3.4:** Resumo do cálculo de fugacidade para as fases líquido e vapor.

	Fase líquida $\hat{f}_i^{liq}$	Fase vapor $\hat{f}_i^{vap}$
EtOH	$\gamma_{EtOH} \cdot x_{EtOH} \cdot P_{EtOH}^{sat}$	$y_{EtOH} \cdot P$
H <sub>2</sub> O	$\gamma_{H_2O} \cdot x_{H_2O} \cdot P_{H_2O}^{sat}$	$y_{H_2O} \cdot P$
CO <sub>2</sub>	$x_{CO_2} \cdot H_{CO_2}$	$y_{CO_2} \cdot P$

Para o sistema atingir o equilíbrio termodinâmico, as fugacidades de cada componente nas fases líquido e vapor devem ser iguais, ou seja,  $\hat{f}_i^{liq} = \hat{f}_i^{vap}$ . Uma forma de atingir matematicamente esta condição é utilizando uma rotina de ponto de bolha que vai determinar numericamente T em que para uma dada composição da fase líquida e pressão isso acontecerá.

Apesar deste modelo de fugacidade ser uma aproximação bastante simplificada da realidade, ele é capaz de reproduzir de maneira qualitativa o comportamento da mistura. Para se obter um modelo termodinâmico mais preciso será necessária a realização de experimentos para coletar mais dados do equilíbrio líquido-vapor na faixa de pressão e temperatura trabalhada.

### 3.5 Modelagem matemática da destilação

Nesta seção serão explicitados os detalhes matemáticos considerados no desenvolvimento do modelo.

- **Equilíbrio termodinâmico:** em cada estágio, se faz necessária a determinação de 8 variáveis:  $x_{EtOH}, x_{H_2O}, x_{CO_2}, y_{EtOH}, y_{H_2O}, y_{CO_2}, T$  e  $P$ . Como a pressão é considerada constante e igual a atmosférica, a fração molar de CO<sub>2</sub> no gás também é fixa (ver equação 3.7) e  $x_{EtOH}$  é dado pelo balanço de massa, ainda se faz necessário o uso de 5 equações para determinação das variáveis restantes:

$$\hat{f}_{EtOH}^{liq} = \hat{f}_{EtOH}^{vap} \quad (3.13)$$

$$\hat{f}_{H_2O}^{liq} = \hat{f}_{H_2O}^{vap} \quad (3.14)$$

$$\hat{f}_{CO_2}^{liq} = \hat{f}_{CO_2}^{vap} \quad (3.15)$$

$$\sum x_i = 1 \quad (3.16)$$

$$\sum y_i = 1 \quad (3.17)$$

Todas essas equações são resolvidas pela rotina de ponto de bolha mencionada anteriormente, que ao ser executada, devolve as frações molares das fases líquida e vapor e a temperatura do estágio.

- **Balanço de massa:** Como já dito antes, o fato da fração molar de CO<sub>2</sub> ser fixa retira um grau de liberdade do sistema de equações, portanto, apesar da mistura ser ternária, só se faz necessário o balanço de massa de um dos componentes (no caso, o escolhido foi o etanol). Existem 3 situações com

formulações diferentes do balanço de massa: no acumulador, no refervedor ( $j=1$ ), e nos demais estágios ( $j=2:NE$ ).

**Acumulador** – como a corrente que chega no acumulador é isenta de CO<sub>2</sub>, podemos dizer que a sua vazão é igual a  $V_{EtOH+H_2O}$ . Portanto:

$$RR = \frac{L}{D} \quad (3.18)$$

$$V_{EtOH+H_2O} = L + D \quad (3.19)$$

$$D = \frac{V_{EtOH+H_2O}}{1+RR} \quad (3.20)$$

$$L = D \cdot RR \quad (3.21)$$

Temos também que:

$$x_{D,EtOH} = x_{NE+1,EtOH} = \frac{Y_{NE,EtOH}}{Y_{NE,EtOH} + Y_{NE,H_2O}} \quad (3.22)$$

Então, finalmente:

$$\frac{dHu_{acu}}{dt} = D \quad (3.23)$$

$$\frac{dHu_{acu} \cdot x_{acu,EtOH}}{dt} = Hu_{acu} \cdot \frac{dx_{acu,EtOH}}{dt} + x_{acu,EtOH} \frac{dHu_{acu}}{dt} = x_{D,EtOH} D \quad (3.24)$$

$$\frac{dx_{acu,EtOH}}{dt} = \frac{D}{Hu_{acu}} (x_{D,EtOH} - x_{acu,EtOH}) \quad (3.25)$$

**Refervedor** - no refervedor não há saída de líquido, somente de vapor, portanto o balanço de massa fica da seguinte forma:

$$\frac{dHu_1}{dt} = L + V_{CO_2} - V_{total} \quad (3.26)$$

$$\frac{dHu_1 \cdot x_{1,EtOH}}{dt} = Hu_1 \cdot \frac{dx_{1,EtOH}}{dt} + x_{1,EtOH} \frac{dHu_1}{dt} = x_{2,EtOH} L - y_{1,EtOH} V_{total} \quad (3.27)$$

Então:

$$\frac{dx_{1,EtOH}}{dt} = \frac{1}{Hu_1} (L(x_{2,EtOH} - x_{1,EtOH}) + V_{total}(x_{1,EtOH} - y_{1,EtOH}) - x_{1,EtOH} V_{CO_2}) \quad (3.28)$$

**Demais estágios** - o balanço de massa nos estágios acima do refervedor ( $j=2:NE$ ) é dado por

$$\frac{dHu_j}{dt} = 0 \quad (3.29)$$

$$\frac{dx_{j,EtOH}}{dt} = \frac{1}{Hu_j} (L(x_{j+1,EtOH} - x_{j,EtOH}) + V_{total}(y_{j-1,EtOH} - y_{j,EtOH})) \quad (3.30)$$

- **Estimativa da energia gasta na evaporação:** um balanço de energia simples foi feito no refervedor só para se ter uma ideia de quanto se gasta para

evaporar a solução. Neste balanço foi considerada a mistura binária etanol-água como sendo ideal, portanto o balanço fica:

$$\frac{dE}{dt} = V_{EtOH+H2O} \left( \frac{y_{1,EtOH}}{y_{1,EtOH}+y_{1,H2O}} h_{EtOH}^{vap} + \frac{y_{1,H2O}}{y_{1,EtOH}+y_{1,H2O}} h_{H2O}^{vap} \right) \quad (3.31)$$

Onde  $h_{EtOH}^{vap}$  e  $h_{H2O}^{vap}$  são os respectivos calores latentes de vaporização do etanol e da água.

### 3.6 Parâmetros fixados e condições iniciais

Os seguintes parâmetros/condições iniciais foram estipulados para a realização das simulações:

1. Concentração inicial de etanol: foi considerada uma concentração inicial de etanol no refeedor de 10% (base volumétrica). O valor estabelecido foi este, pois o mesmo é um valor típico que se consegue chegar em uma fermentação.
2. Pressão de trabalho: 1 atm.
3. *Hold-up* inicial de água/etanol no refeedor: foi considerado um *hold-up* inicial de etanol+água equivalente a 1250 L. Desta forma, considerando-se 8 bateladas num dia chega-se a uma produção de etanol de 1000 L/dia (carga da destilação com concentração de etanol de 10%). Valores muito superiores a este tornariam a destilação em batelada inviável.
4. *Hold-up* nos demais estágios: considerou-se um *hold-up* de 5 mol para os demais estágios de equilíbrio. Este valor é calculado pensando em obter-se um tempo de retenção do líquido de 3 segundos, baixo o suficiente para assegurar que a “inércia” da coluna não seja muito grande.
5. Vazão de CO<sub>2</sub>: foi arbitrada em 40000 mol/h (1760 kg/h ). Escolheu-se este valor pensando num tempo de batelada de 2 h. Obviamente este tempo também está diretamente relacionado com a razão de refluxo e com o a fração molar de CO<sub>2</sub> no gás nos estágios.
6. Critério de parada: o critério escolhido para parada da simulação foi o de quando a fração molar de etanol no destilado baixar de 90% (em base mássica, equivalente a uma fração molar de 0,78). Apesar de a ANP exigir uma fração mássica de 92,5% para o EHC, a utilização de CO<sub>2</sub> desloca o azeótropo (segundo o modelo termodinâmico adotado) e torna impossível obter um destilado com este grau de pureza.

Uma compilação destes parâmetros é apresentada na Tabela 3.5.

**Tabela 3.5:** Parâmetros e condições iniciais.

Parâmetro	Valor estipulado
$X_{0,EtOH}$	10% (base volumétrica)
P	1 atm
$Hu_1$	1250L
$Hu_j$	5 mol
$V_{CO_2}$	1760kg/h
<b>Critério de parada: <math>X_{acu,EtOH}</math></b>	<b>90% mássico</b>

### 3.7 Variáveis analisadas

Para se analisar os resultados de maneira consistente é muito importante fazer uma escolha acertada dos parâmetros a variar. Após uma análise cuidadosa, foi decidido que as variáveis mais importantes a serem testadas em diferentes condições seriam:

- Razão de refluxo (RR): a razão de refluxo está diretamente relacionada com o tempo da destilação, com o gasto energético e com a recuperação de etanol. Os valores escolhidos de RR a serem testados são: 2, 6 e 10.
- Numero de estágios (NE): o número de estágios está relacionado com a pureza que se consegue obter do produto. Foram estipulados 2 valores de NE: 8 e 16. A escolha de 8 e 16 estágios é decorrente de se estar considerando que a coluna trabalha com recheios estruturados, os quais a cada metro apresentam de 6 a 10 estágios de equilíbrio. Assumiu-se um valor intermediário de 8 estágios por metro, o que levaria a duas configurações, uma com 1 m de recheios estruturados e outra com 2 m.
- Fração de CO<sub>2</sub> na fase vapor ( $y_{CO_2}$ ): esta variável é determinante na temperatura de ebulição do refeedor, sendo que ela também tem efeito indireto no tempo de destilação. Para os ensaios em branco, ou seja, sem injeção de CO<sub>2</sub>, foi considerado um  $V_{EtOH+H_2O}$  igual ao obtido com  $Y_{CO_2}=0,7$  ( $V_{EtOH+H_2O} = 17142 \text{ mol/h}$ ). Valores a variar: 0; 0,7; 0,8 e 0,9.

A Tabela 3.6 resume os valores testados nas simulações.

**Tabela 3.6:** Condições testadas nas simulações.

Variável	Valores a testar
RR	2, 6 e 10
NE	8 e 16
$y_{CO_2}$	0; 0,7; 0,8 0.9

## 4 Resultados e Discussões

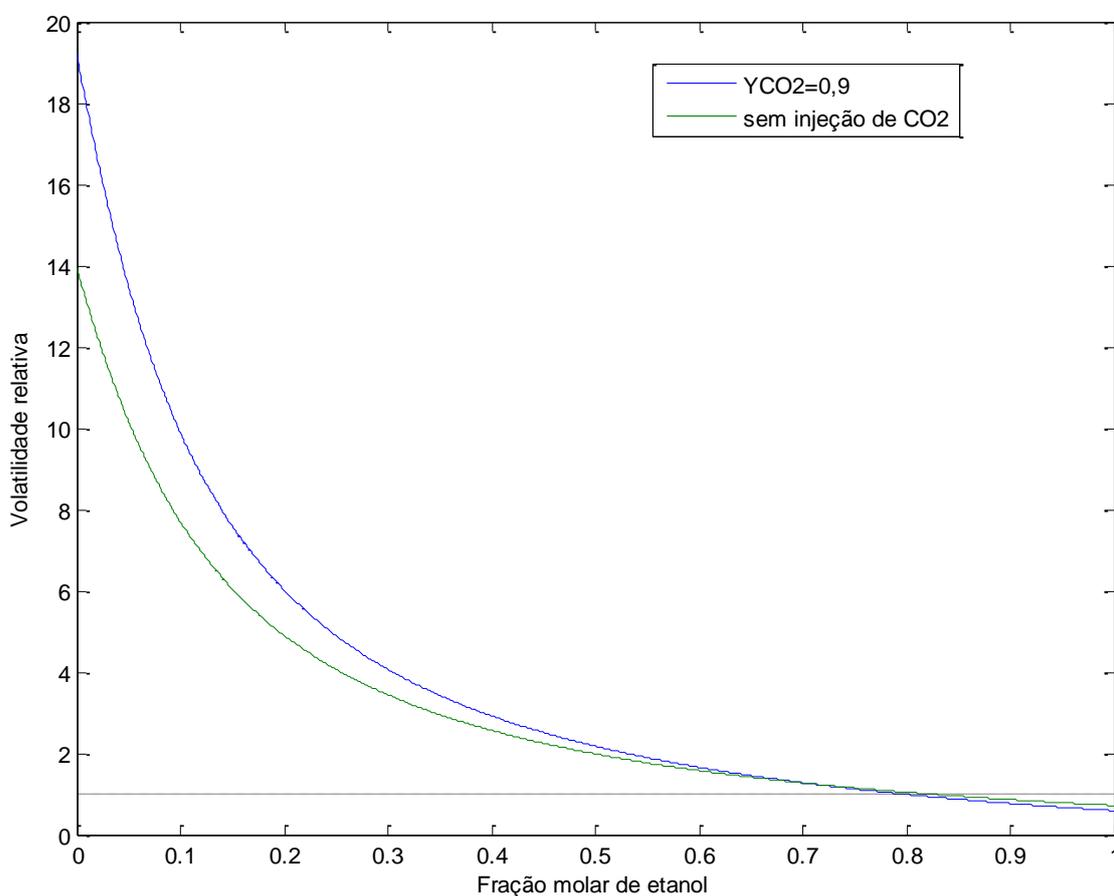
Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos das simulações.

### 4.1 Equilíbrio líquido-vapor

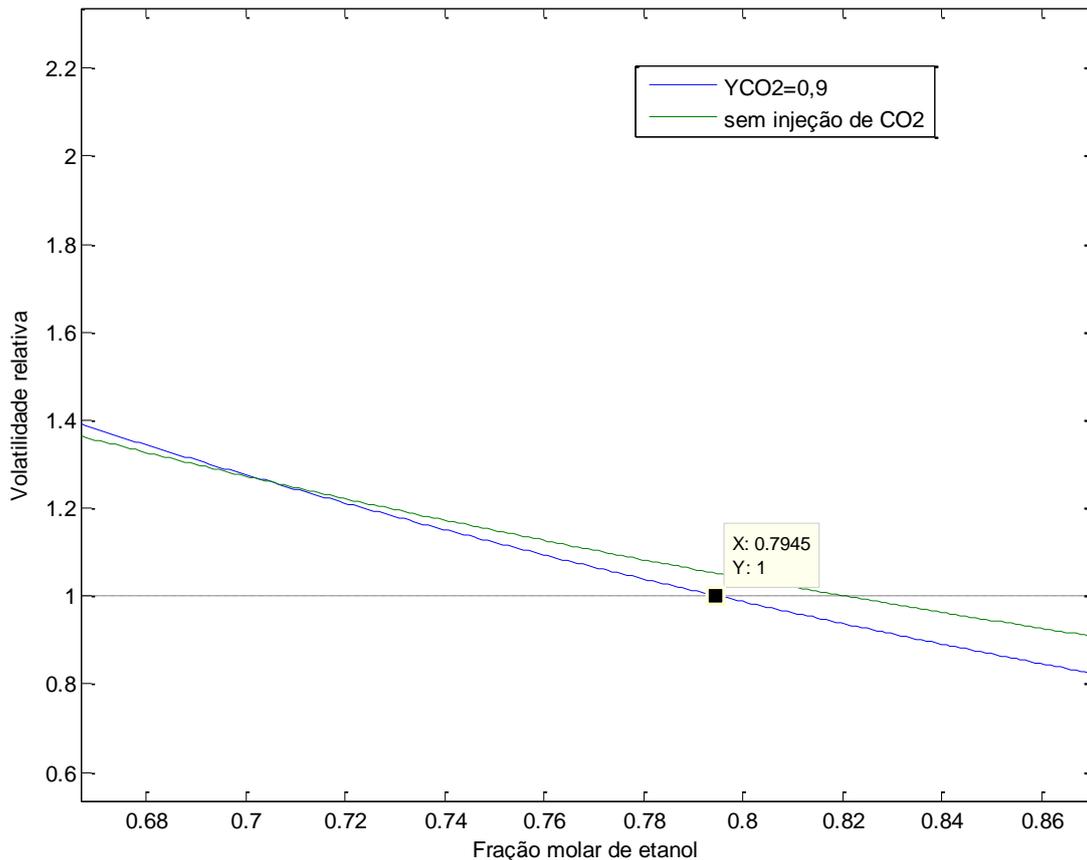
Antes de fazer uma análise da destilação, é interessante justificar a utilização do CO<sub>2</sub> fazendo uma breve comparação do equilíbrio líquido-vapor com e sem o mesmo. A volatilidade relativa é um indicador da eficiência de separação entre dois componentes em um processo de vaporização, sendo expressa por:

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A/x_A}{y_B/x_B} \quad (4.1)$$

A Figura 4.1 mostra a volatilidade relativa ao variar-se a composição de etanol, para uma pressão de 1 atm. Já na Figura 4.2, pode-se observar a mesma imagem aumentada no entorno do azeótropo.



**Figura 4.1:** Volatilidade relativa ( $\alpha_{EtOH-H_2O}$ ) com e sem injeção de dióxido de carbono na pressão de 1 atm.



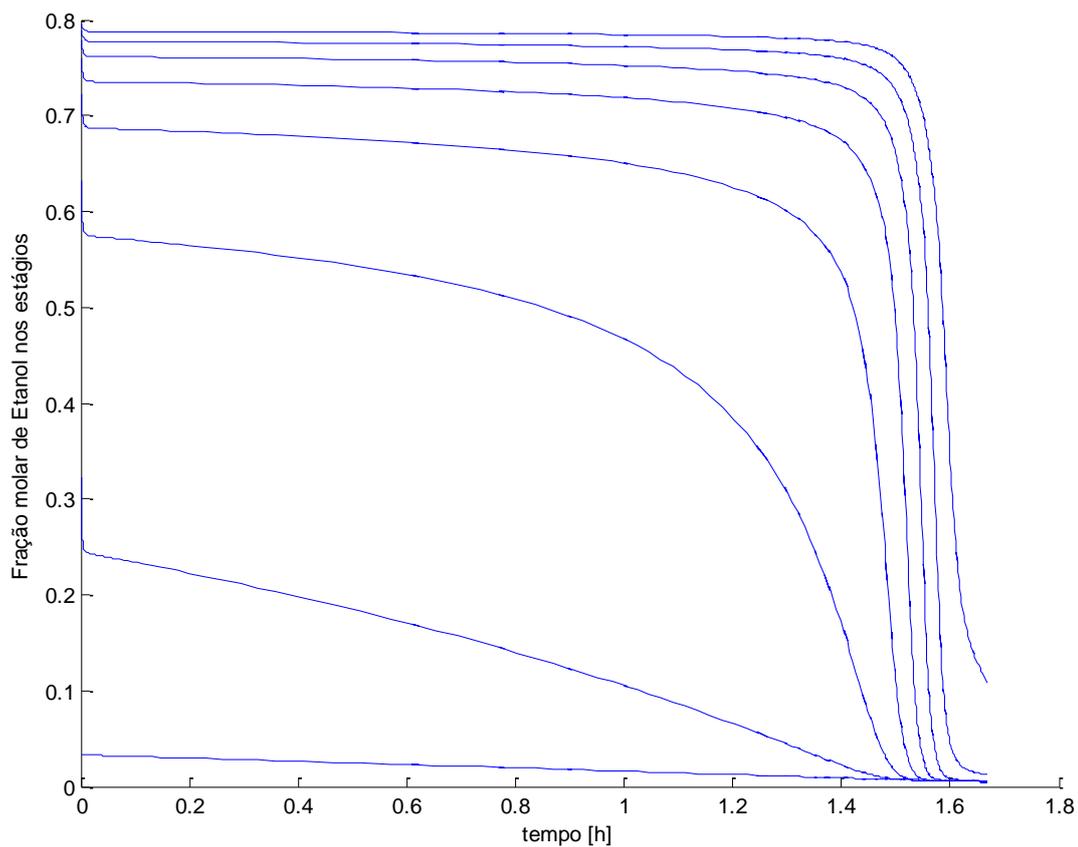
**Figura 4.2:**  $\alpha_{EtOH-H_2O}$  no entorno do azeótropo

Pode-se notar pela Figura 4.1 que a injeção de CO<sub>2</sub> facilita a separação do etanol nos estágios mais próximos ao refeedor ( $x_{EtOH} = 0,03$  em base molar), pois sua volatilidade relativa aumenta significativamente. Por outro lado, para  $x_{EtOH} > \sim 0,71$  essa vantagem já não é mais percebida.

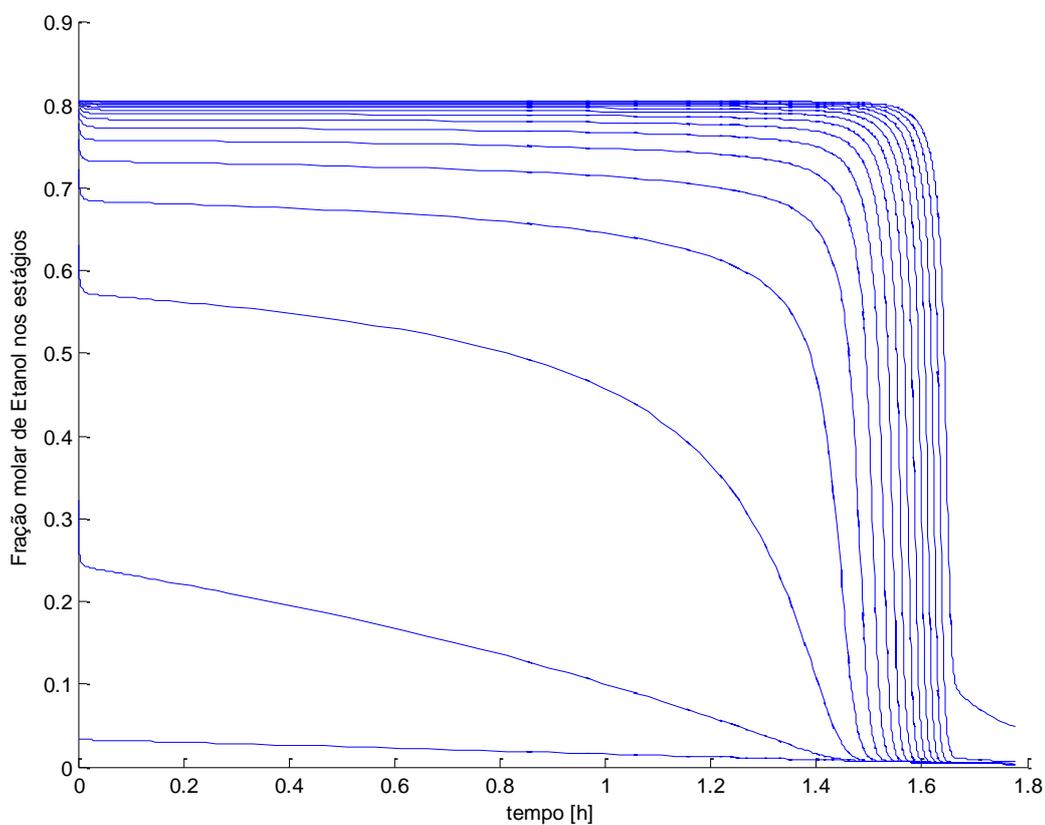
Outro ponto importante de mencionar é que a injeção do gás de arraste adianta o azeótropo (representado pela linha pontilhada em  $\alpha_{EtOH-H_2O} = 1$ ) para  $x_{EtOH} = 0,79$ , impossibilitando assim a purificação do etanol até os padrões exigidos pela ANP, que exige uma pureza mínima de  $x_{EtOH} = 0,83$  para o EHC (Agência Nacional Do Petróleo, 2011). Uma solução para contornar esse problema seria o de realizar essa separação com duas colunas, uma primeira com injeção de CO<sub>2</sub> para retirar o excesso de água e uma segunda sem, somente para levar o produto até a especificação desejada, porém essa combinação combinada não será abordada neste trabalho.

## 4.2 Influência do número de estágios

A Figura 4.3 e a Figura 4.4 ilustram o comportamento de uma coluna com 8 estágios e uma com 16 estágios respectivamente. Ambos os resultados consideram fração molar de CO<sub>2</sub> no vapor de 80% e razão de refluxo igual a 6.



**Figura 4.3:** Fração molar de etanol em uma coluna de 8 estágios. A linha mais abaixo representa o refeedor e a mais acima o topo da coluna.

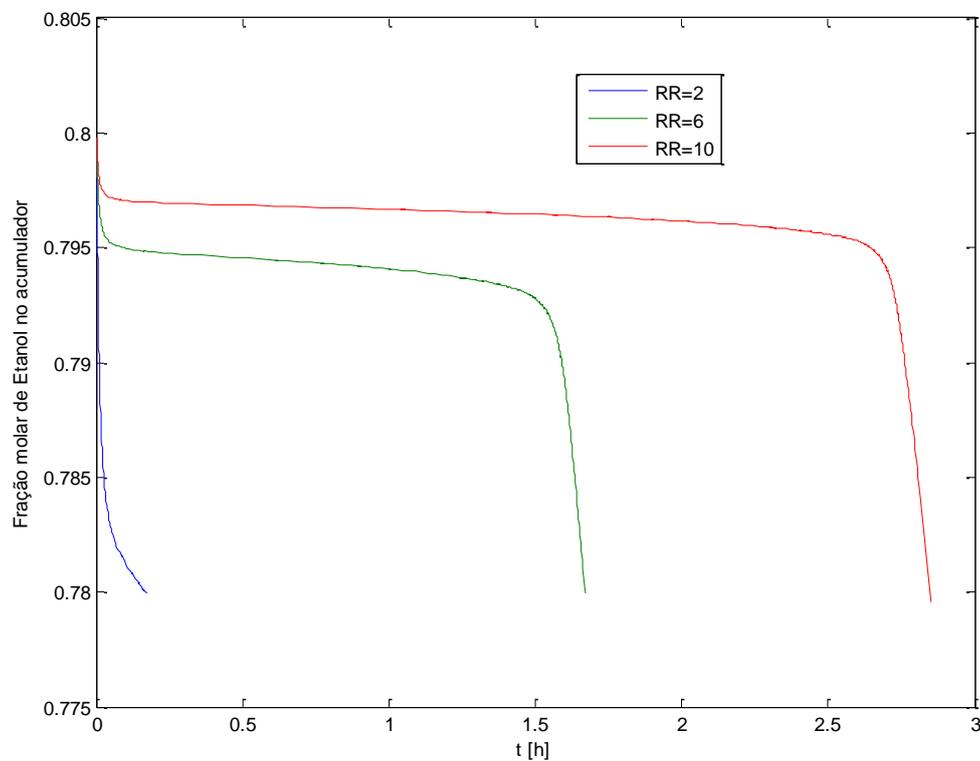


**Figura 4.4:** Variação da fração molar de etanol em uma coluna de 16 estágios. A linha mais abaixo representa o refeedor e a mais acima o topo da coluna.

Como se pode observar, os primeiros estágios são responsáveis pela maior parte da separação (“remoção”) de água enquanto nos últimos estágios, ao aproximar da composição azeotrópica, não se nota um aumento significativo na pureza do produto. Apesar de se fazer necessário uma análise econômica mais detalhada, a primeira vista pode-se dizer que não se justifica a utilização de uma coluna de 16 estágios.

### 4.3 Influência da RR no tempo de batelada e na recuperação de etanol

Apesar de  $y_{CO_2}$  também influenciar, a razão de refluxo é a variável que mais tem impacto no tempo de batelada. Ao aumentarmos RR tem-se uma diminuição da vazão da corrente de destilado (D) ao mesmo tempo em que se observa um aumento na recuperação de etanol. Na Figura 4.5, podemos perceber como o tempo de destilação se modifica ao variar RR (na imagem foi simulada uma coluna com NE=8 e  $Y_{CO_2}=0.8$ ).



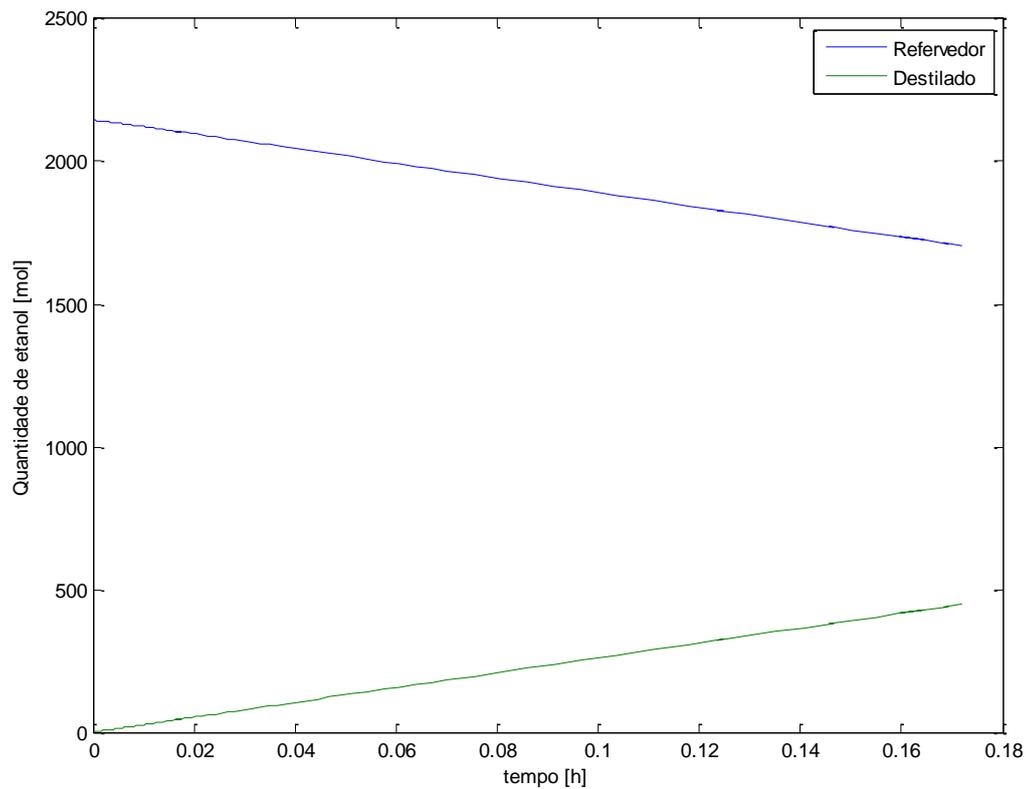
**Figura 4.5:** Influência da RR no tempo de batelada. Vale ressaltar que critério de parada da simulação é quando a fração de etanol no acumulador chega a 78% molar.

Na Tabela 4.1 é mostrada uma compilação de todos os resultados obtidos em termos de tempo de batelada.

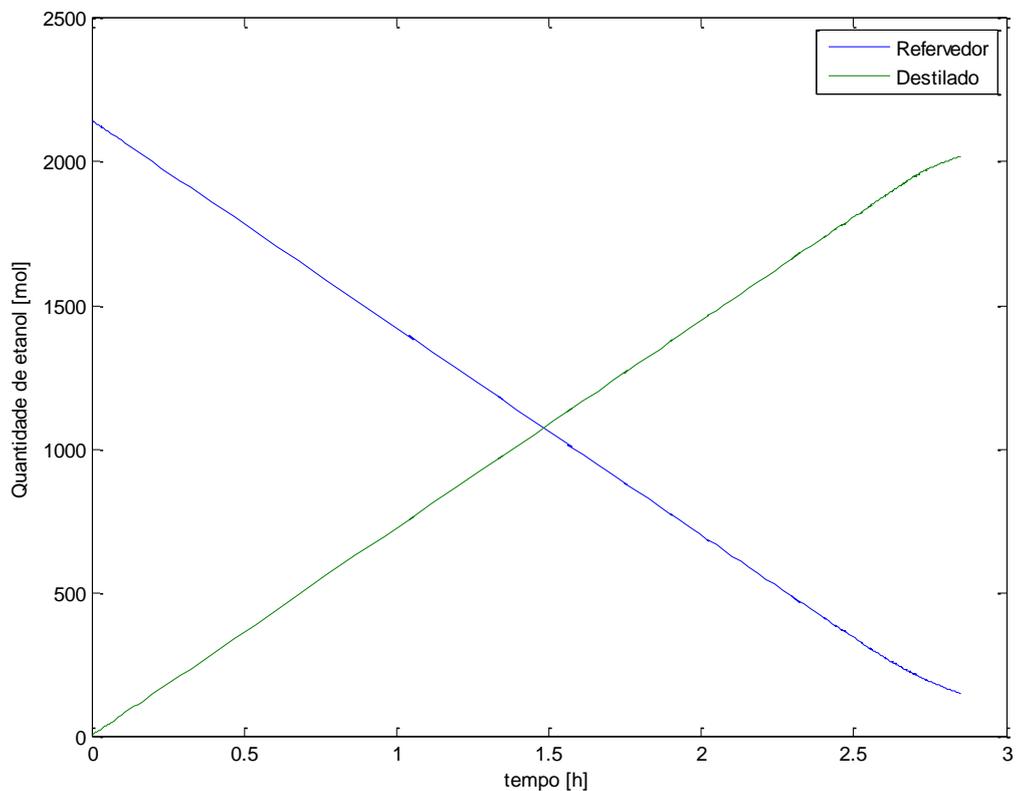
**Tabela 4.1:** Tempo de batelada (em horas).

$y_{CO_2}$	NE=8			NE=16		
	RR=2	RR=6	RR=10	RR=2	RR=6	RR=10
0	0,013	0,90	1,61	0,11	0,98	1,70
0,7	0,047	0,96	1,65	0,21	1,03	1,72
0,8	0,172	1,66	2,85	0,41	1,78	2,96
0,9	0,720	3,83	6,48	1,06	4,02	6,70

Já nas figuras 4.6 e 4.7 podemos observar o impacto de RR sobre a quantidade de EtOH separado na coluna.



**Figura 4.6:** Relação entre as quantidades de etanol no referedor e no acumulador (destilado) para  $RR=2$ ,  $y_{CO_2}=0,8$  e  $NE=8$ .



**Figura 4.7:** Relação entre as quantidades de etanol no referedor e no acumulador (destilado) para  $RR=10$ ,  $y_{CO_2}=0,8$  e  $NE=8$ .

Novamente, um resumo dos resultados gerais é mostrado na Tabela 4.2.

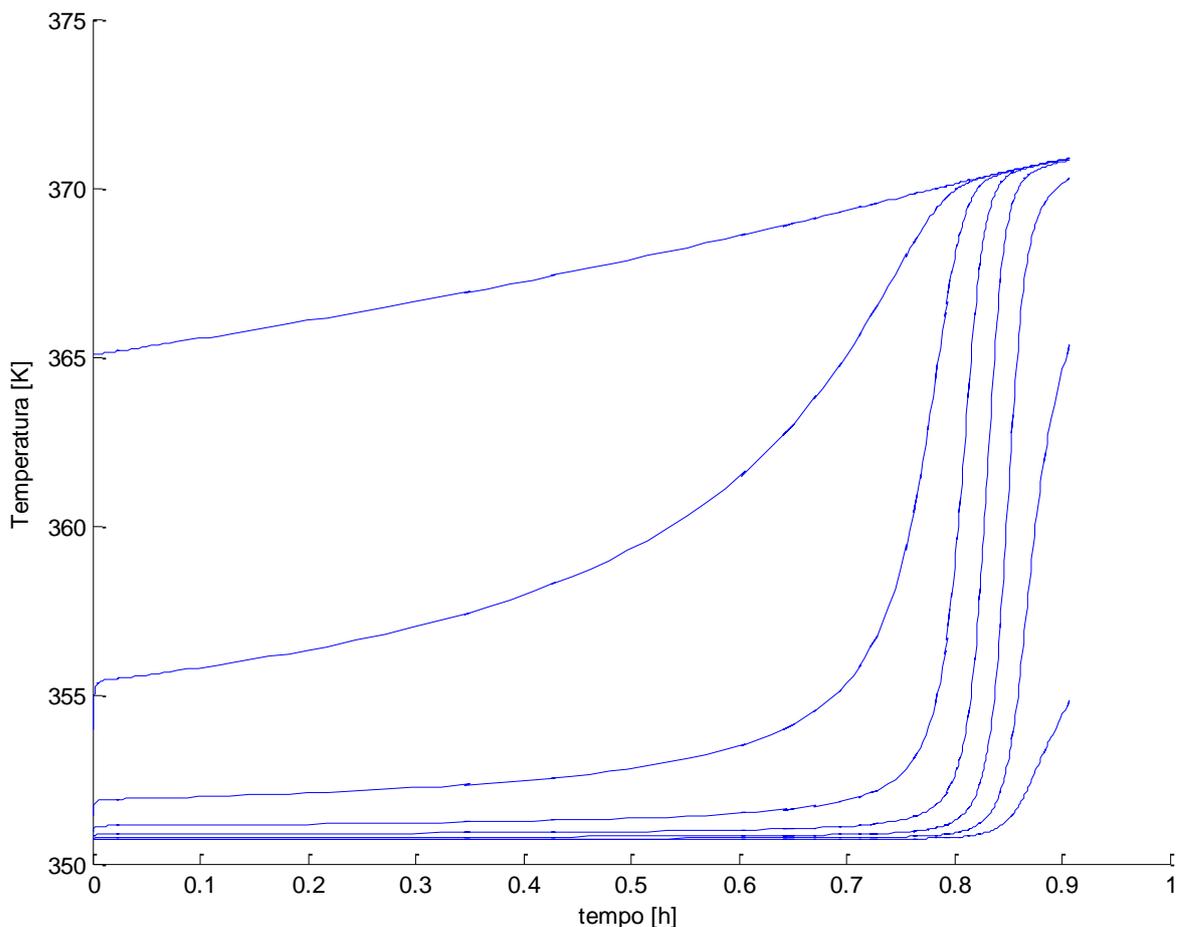
**Tabela 4.2:** recuperação de etanol (% de EtOH recuperado).

$y_{CO_2}$	NE=8			NE=16		
	RR=2	RR=6	RR=10	RR=2	RR=6	RR=10
0	2,35	79,71	90,38	22,52	85,27	93,55
0,7	9,65	84,52	92,57	42,08	88,58	94,94
0,8	20,56	85,60	93,10	47,28	89,46	95,29
0,9	38,24	87,31	93,92	54,24	90,36	95,70

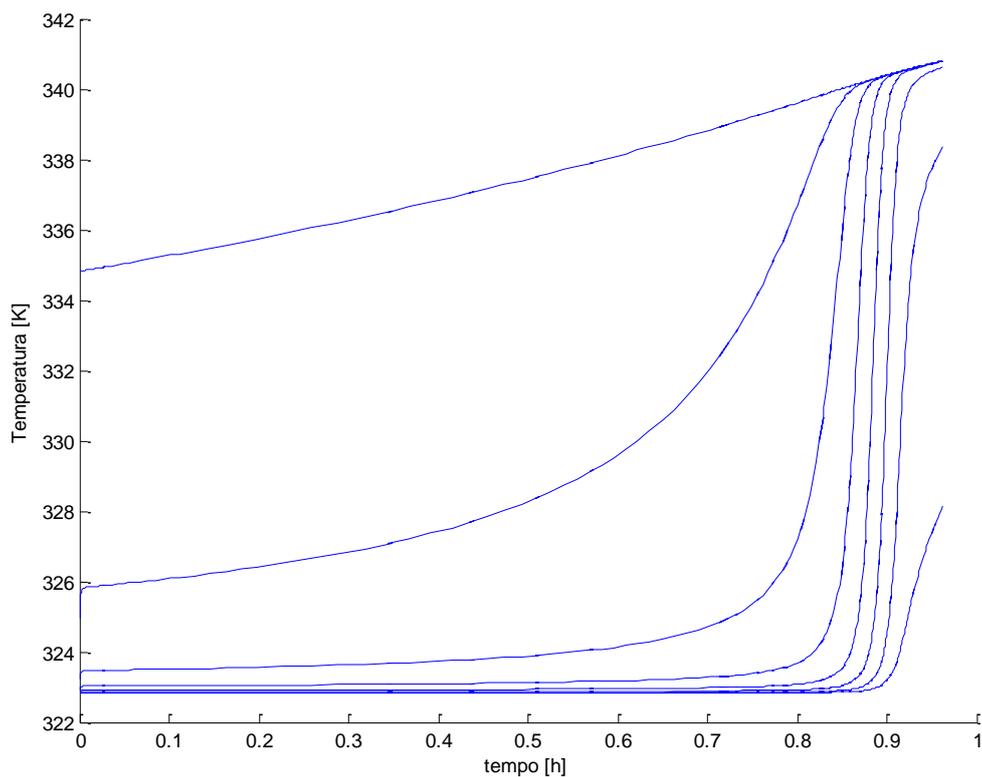
Esta tabela deixa bem claro que a variável chave para controlar a recuperação do álcool etílico é realmente a razão de refluxo.

#### 4.4 Influência de $y_{CO_2}$ na temperatura e em $V_{EtOH+H_2O}$

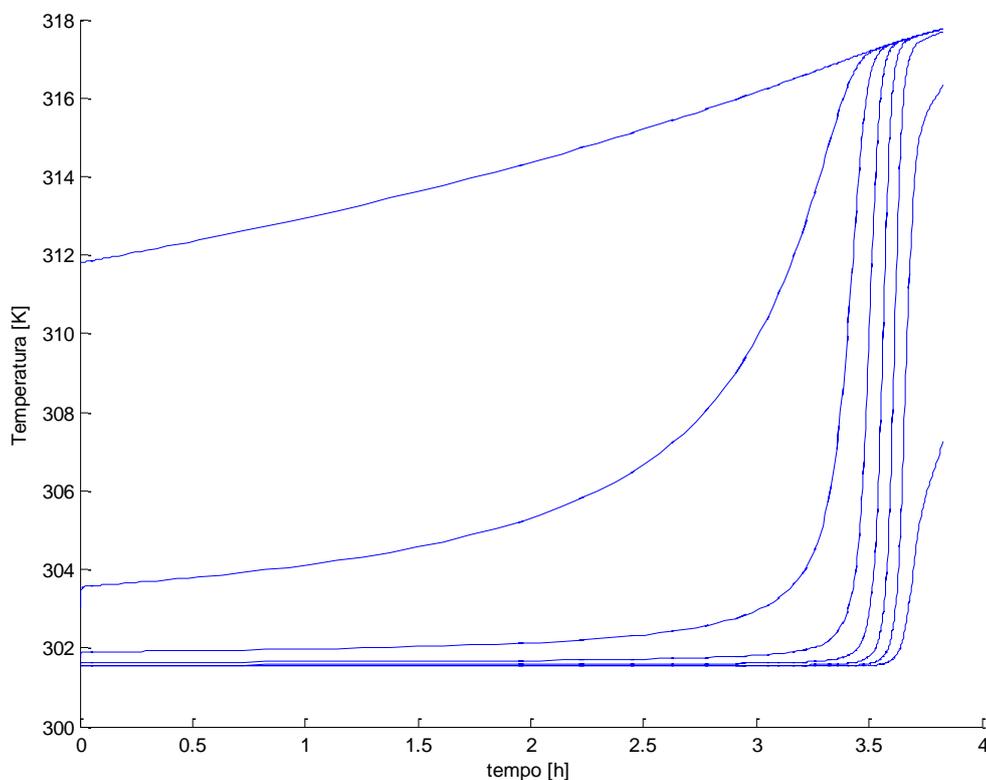
Visto que o CO<sub>2</sub> é um gás muito pouco solúvel na mistura, pode-se pensar intuitivamente que ao se aumentar a fração do mesmo no gás, para uma dada pressão, diminui-se a temperatura do sistema. As Figura 4.8, Figura 4.9 e Figura 4.10, que consideram RR=6 e NE=8, ilustram esse comportamento.



**Figura 4.8:** Comportamento da temperatura estágio a estágio **sem injeção de CO<sub>2</sub>**. A linha superior representa o refeedor e as subsequentes os demais estágios.



**Figura 4.9:** Comportamento da temperatura estágio a estágio para uma fração molar de  $\text{CO}_2$  na fase vapor de 70%. A linha superior representa o refeedor e as subsequentes os demais estágios.



**Figura 4.10:** Comportamento da temperatura estágio a estágio para uma fração molar de  $\text{CO}_2$  na fase vapor de 90%. A linha superior representa o refeedor e as subsequentes os demais estágios.

Como esperado, nota-se uma substancial diminuição de temperatura no refeedor para uma maior quantidade de CO<sub>2</sub>. Este resultado é muito interessante, pois uma diminuição na temperatura do refeedor significa que será necessária menos energia para levar a carga inicialmente na temperatura ambiente até o ponto de ebulição. Fazendo uma análise rápida que considera o ponto de ebulição igual ao da Figura 4.8 (mistura inicial) e o calor específico da mistura aproximadamente igual ao da água (bastante razoável, visto que a carga tem uma concentração volumétrica de 10% em etanol, ou 3% em termos de fração molar), ou seja, 75,4 J/gmol.K, e uma batelada de 1250L (65 mil gmols), chegamos a uma economia de energia de  $(365 - 312) * 75,4 * 65.10^3 = 2,6.10^8 J$  para o aquecimento do líquido (se compararmos com a situação de injeção de CO<sub>2</sub> a 90%).

É claro que outros fatores devem ser considerados nesta análise, como por exemplo, a quantidade de CO<sub>2</sub> gasta e o custo energético para circulá-lo através da coluna. A Tabela 4.3 explicita esta quantidade de dióxido de carbono que circula na torre, calculada por:

$$CO_2 \text{ consumido} = \text{vazão de } CO_2 * t_{\text{batelada}} \quad (4.2)$$

**Tabela 4.3:** Quantidade de CO<sub>2</sub> que circula na torre no tempo de batelada (em kg).

$y_{CO_2}$	NE=8			NE=16		
	RR=2	RR=6	RR=10	RR=2	RR=6	RR=10
0,7	84,18	1692	2910	377,08	1804	3035
0,8	302,82	2938	5019	722,97	3126	5226
0,9	1266	6742	11396	1854	7087	11793

Tais valores são bastante elevados e, se fosse considerada a compra de CO<sub>2</sub> em cilindros, tornariam impraticável a implementação do projeto. A única maneira de torná-lo economicamente viável seria desenvolvendo um método de aproveitamento do dióxido de carbono produzido na fermentação e posterior recirculação do mesmo.

Outro fator bastante influenciado pela concentração de dióxido de carbono no gás (como visto na equação 3.6) é a vazão interna de vapor (etanol e água). A mesma também influencia diretamente na potência requerida para evaporação, como explicitado na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4:** Potência requerida para evaporação da mistura no refeedor.

$y_{CO_2}$	$V_{EtOH+H_2O}$ [mol/h]	Potência média requerida [kW]
0	$= V_{(y_{CO_2}=0,7)} = 17143$	190
0,7	17143	190
0,8	10000	112
0,9	4444	50

#### 4.5 Energia total gasta na vaporização

A Tabela 4.5 expõe os dados da energia estimada na vaporização (ver equação 3.31).

**Tabela 4.5:** Energia gasta para evaporação da mistura ( $\times 10^{-9}$  J).

$y_{CO_2}$	NE=8			NE=16		
	RR=2	RR=6	RR=10	RR=2	RR=6	RR=10
0	0,0090	0,6295	1,1229	0,0823	0,6851	1,1820
0,7	0,0328	0,6673	1,1498	0,1476	0,7122	1,2002
0,8	0,0678	0,6758	1,1569	0,1651	0,7198	1,2054
0,9	0,1283	0,6895	1,1676	0,1883	0,7253	1,2089

Como o consumo energético está diretamente relacionado com a recuperação de etanol, esta tabela tem um comportamento similar aquele da Tabela 4.2, ou seja, a energia consumida sofre forte influencia da razão de refluxo e pouca de  $y_{CO_2}$ . Também é importante observar que o número de estágios não afeta significativamente os resultados.

## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Uma modelagem da destilação em batelada da mistura etanol-água com arraste de CO<sub>2</sub> foi realizada com sucesso. Apesar de qualitativo, o presente estudo identificou alguns aspectos técnicos a serem analisados para possibilitar a implementação deste sistema na prática. Para tornar o processo viável, ainda serão necessários alguns trabalhos de ordem experimental e teórica em cima deste assunto.

Como não foram encontrados modelos termodinâmicos que descrevessem a mistura etanol-água-CO<sub>2</sub> satisfatoriamente nas pressões e temperaturas consideradas, foi necessário o desenvolvimento de uma ferramenta que fosse capaz de fazê-lo, ao menos de maneira aproximada. Para fase líquida, considerou-se que o par etanol-água se comporta de acordo com o modelo de Wilson, enquanto a fugacidade do CO<sub>2</sub> foi calculada a partir de dados experimentais de sua constante de Henry. A fase gasosa, devido a baixa pressão de trabalho escolhida, foi modelada como um gás ideal. Uma rotina iterativa de ponto de bolha foi utilizada para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor.

Ao se analisar a volatilidade relativa  $\alpha_{EtOH-H_2O}$  com e sem injeção de CO<sub>2</sub>, chegou-se a conclusão que o mesmo facilita a separação do etanol em concentrações moderadas de EtOH no líquido. Por outro lado, para valores de concentração molar maiores do que 0,71, este comportamento se inverte. Além disto, o CO<sub>2</sub> tem um efeito de adiantar o azeótropo formado entre a água e o álcool etílico, impossibilitando assim a purificação do produto até os padrões exigidos pela ANP. Este problema pode ser contornado de diversas formas, uma delas seria de realizar a destilação em duas colunas, uma com CO<sub>2</sub> para se retirar o excesso de água e uma segunda para levar o produto até a especificação desejada. Um estudo mais detalhado precisa ser feito para verificar se de fato este sistema é energeticamente mais eficiente que o processo tradicional de destilação.

Um dos aspectos mais interessantes da injeção de CO<sub>2</sub> reside na redução do ponto de ebulição da mistura. Este estudo mostrou que para uma fração molar de dióxido de carbono na fase vapor  $y_{CO_2} = 0,9$ , reduz-se a temperatura de evaporação em aproximadamente 50°C com relação ao caso de não injeção de CO<sub>2</sub>, o que pode representar uma economia de energia de aquecimento de  $2,6 \cdot 10^8 J$ . Além disso, como a carga da destilação para o qual foi pensado este sistema é uma mistura bastante viscosa proveniente da fermentação da batata-doce, a redução da temperatura reduz os gradientes de temperatura, diminuindo a possibilidade de formação de crostas e melhorando a homogeneização térmica no refeedor.

O lado negativo da utilização do dióxido de carbono é a quantidade do gás consumida. Para 8 estágios de equilíbrio,  $y_{CO_2} = 0,9$  e RR=10, estimou-se que seria necessária a circulação de 11 toneladas de CO<sub>2</sub> na torre. Com essa demanda, a única forma de tornar o sistema viável economicamente seria a de, ao se projetar a coluna, pensar-se em uma forma de aproveitar o gás carbônico produzido na fermentação e fazê-lo recircular na coluna durante a destilação.

Verificou-se também que a razão de refluxo é a variável que tem mais impacto sobre o tempo de batelada, a recuperação de etanol e a energia consumida na evaporação. O tempo de batelada ainda sofre influência de  $y_{CO_2}$  pois o mesmo está diretamente relacionado com  $V_{EtOH+H_2O}$ , mas as outras duas variáveis são praticamente independentes da utilização ou não de dióxido de carbono como gás de arraste (a recuperação de etanol sempre vai acompanhar a energia consumida na evaporação, uma vez que quanto mais

etanol se destila, mais energia se consome). É importante notar que neste trabalho foram utilizadas razões de refluxo constantes em todas as simulações. Pelo processo ser em batelada, seria bastante interessante fazer uma análise de um controlador agindo sobre a razão de refluxo, de maneira que no começo da destilação a mesma seja baixa (tempo e gasto energético reduzidos) e no final ela aumente (aumentando assim a recuperação de etanol).

Um último ponto a se mencionar seria o fato de que em nenhum momento deste trabalho foi considerada a energia consumida na circulação do dióxido de carbono. Como se pretende que o mesmo atue como gás de arraste e agitador do sistema, a perda de carga sofrida dependerá fortemente da maneira como será feita sua injeção. Para se fazer uma análise de viabilidade econômica rigorosa, se fará necessário projetar um sistema de injeção eficiente e considerá-lo no balanço de energia.

## 6 Referências

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, G. N. E. B. **ANP Nº 3/2011** 2011.

BLANCH, H. W. et al. **Fermentative alcohol production**: Google Patents 1982.

BRASKEM. **Plástico verde** 2011.

CARDONA, C. A.; SÁNCHEZ, Ó. J. Fuel ethanol production: process design trends and integration opportunities. **Bioresource technology**, v. 98, n. 12, p. 2415-2457, 2007. ISSN 0960-8524.

CONAB. **Série histórica de área plantada, produtividade e produção**. 2014

DALMOLIN, I. et al. Solubility of carbon dioxide in binary and ternary mixtures with ethanol and water. **Fluid Phase Equilibria**, v. 245, n. 2, p. 193-200, 8/10/ 2006. ISSN 0378-3812. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381206002020> >.

DEMIRBAS, A. Producing and using bioethanol as an automotive fuel. **Energy Sources, Part B**, v. 2, n. 4, p. 391-401, 2007. ISSN 1556-7249.

DIAS, M. **Simulação do Processo de Produção de Etanol a Partir do Açúcar e do Bagaço, Visando a Integração do Processo e a Maximização da Produção de Energia e Excedentes do Bagaço**. 2008.

KOBUCHI, S. et al. **Correlation of Vapor-Liquid Equilibria Using Wilson Equation with Parameters Estimated from Solubility Parameters and Molar Volumes** 2011.

KVAALEN, E. **Alcohol Distillation: Basic Principles, Equipment, Performance Relationships and Safety** 1984.

LAREO, C. et al. Evaluation of sweet potato for fuel bioethanol. **SpringerPlus**, 2013.

**Lei Nº10.203/01**. Governo Federal 2001.

LIU , Z.; HAO, J. J.; ZENG, A. W. Simulation of the strip-flash ethanol continuous fermentation process. **Journal of Energy and Power Engineering**, v. 4, 2010.

MASIERO, S. **Microusinas de etanol de batata-doce:viabilidade técnica e econômica**. 2012. (Mestrado). UFRGS

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. **Perry's chemical engineers' handbook**. 1997.

SONEGO, J. L. S. et al. Extractive Batch Fermentation with CO<sub>2</sub> Stripping for Ethanol Production in a Bubble Column Bioreactor: Experimental and Modeling. **Energy & Fuels**, 2014. ISSN 0887-0624. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ef5018797>>. Acesso em: 2014/11/25.

TAYLOR, F. et al. Continuous fermentation and stripping of ethanol. **Biotechnology progress**, v. 11, n. 6, p. 693-698, 1995. ISSN 1520-6033.

TEIXEIRA, C. G.; JARDINE, J. G.; BEISMAN, D. A. Utilização do sorgo sacarino como matéria-prima complementar à cana-de-açúcar para obtenção de etanol em microdestilaria. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 17, p. 248-251, 1997. ISSN 0101-2061. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0101-20611997000300011&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20611997000300011&nrm=iso)>.

UNICA. **Produção e uso do etanol combustível no Brasil 2012**.

UNICADATA. **Consumo de combustíveis**.

WILSON, G. M. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, n. 2, p. 127-130, 1964. ISSN 0002-7863.