

UFRRJ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

ESTUDO DO DESEMPENHO DE UMA COLUNA
DE DESTILAÇÃO RECHEADA NA PRODUÇÃO
DE ETANOL ANIDRO USANDO GLICEROL
COMO SOLVENTE

Wagner Leandro Rocha de Souza

2012



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTUDO DO DESEMPENHO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO
RECHEADA NA PRODUÇÃO DE ETANOL ANIDRO USANDO
GLICEROL COMO SOLVENTE**

WAGNER LEANDRO ROCHA DE SOUZA

Sob a Orientação da Professora
Dr^a. Marisa Fernandes Mendes

e Co-Orientação do Professor
Dr. Luiz Augusto da Cruz Meleiro

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Processos de Separação e Termodinâmica Aplicada.

Seropédica, RJ
Agosto de 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO

INSTITUTO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

WAGNER LEANDRO ROCHA DE SOUZA

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências** no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Processos de Separação e Termodinâmica Aplicada.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: ____/____/____

Marisa Fernandes Mendes, Prof. D.Sc., DEQ/UFRRJ
(Orientador)

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, Prof. D.Sc., EQ/UFRRJ

Leonardo de Gil Torres, Prof. Ph.D., DEQ/UFRRJ

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por todas as oportunidades que recebi até hoje. Graças a Ele, tive saúde e força para concluir mais uma etapa da vida.

A meus pais, Valdo Soares de Souza e Maria Damiana Rocha de Souza, pelo amor, pela educação, pela compreensão e apoio incondicional que sempre me deram.

À minha filha, Isabella Paiva de Souza, pelo amor, carinho e compreensão. Este trabalho também é para ela, que é o amor da minha vida.

À Prof^a. Dr^a. Marisa Fernandes Mendes, pela oportunidade de conhecer uma área que eu sempre quis trabalhar. Tenho uma grande admiração por sua competência e seriedade. Agradeço pela orientação, pelos conselhos, pela paciência, pelos momentos de descontração e pelas advertências. Tudo isso me fez amadurecer como profissional e ser humano.

Ao Prof. Dr. Luiz Augusto da Cruz Meleiro, pela co-orientação, pelas ideias e pela paciência. É outro exemplo de profissional em que eu me espelho. Foi muito bom trabalharmos juntos.

À Camila Silva pela ajuda no decorrer de todo o trabalho.

A todos os colegas de mestrado e a todos que contribuíram direta ou indiretamente para que eu chegasse até aqui.

RESUMO

SOUZA, Wagner Leandro Rocha de. **Estudo do desempenho de uma coluna de destilação recheada na produção de etanol anidro usando glicerol como solvente.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Processos de Separação e Termodinâmica Aplicada). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2012. 104p.

O etanol tem uma grande variedade de aplicações, sendo utilizado em indústrias de tintas, farmacêutica e de alimentos, além do seu uso como combustível. Visto que a preocupação com o meio ambiente é cada vez maior, o interesse no etanol também é crescente, já que o mesmo é um combustível de origem renovável e de queima limpa. O etanol anidro também é de grande importância. No Brasil, por exemplo, a legislação obriga a adição de 20 a 25% de etanol anidro à gasolina. Outra importante aplicação é como reagente na produção do biodiesel. Diante disso, o interesse na separação do sistema etanol-água é atual. Sendo assim, este trabalho tem o objetivo de avaliar tecnicamente o uso do glicerol na desidratação do etanol. Esta proposta visa a integração do processo de produção do biodiesel com a desidratação do etanol, formando uma biorrefinaria. Neste estudo, foram realizados experimentos em uma coluna de destilação em batelada, contendo uma seção recheada de 37 cm de altura e 5,9 cm de diâmetro interno e preenchida com anéis de Raschig. Trabalhou-se com soluções de etanol-água nas frações molares de 0,2, 0,4, 0,6 e 0,85 em etanol e três relações solvente/carga: 0,5, 0,7 e 0,9 em peso. As análises foram feitas em um medidor de densidade de líquidos digital. Os resultados experimentais mostraram que o uso do glicerol aumenta a concentração de etanol principalmente no produto de fundo da seção recheada. Para a carga de 0,85, observou-se a quebra do azeótropo usando relação $S/F=0,9$. Com o intuito de prever a concentração de etanol no topo da coluna no estado estacionário, realizou-se a simulação da mesma usando o modelo NRTL para representar o ELV da mistura ternária. Os resultados da simulação foram comparados com os experimentais, obtendo-se um desvio máximo de 2,99%, considerando o estado estacionário. A eficiência da seção recheada também foi avaliada utilizando algumas das correlações empíricas mais difundidas para a estimativa do HETP. Os resultados obtidos por estas correlações foram comparados com os resultados pseudo-experimentais, determinados com auxílio da equação de Fenske, para estimar o número mínimo de estágios teóricos envolvidos na separação. Os resultados mostraram que o modelo de Bolles e Fair (1982) é uma boa ferramenta para o *scale-up* de colunas recheadas.

Palavras-chave: HETP, anéis de Raschig, azeótropo.

ABSTRACT

SOUZA, Wagner Leandro Rocha de. **Estudo do desempenho de uma coluna de destilação recheada na produção de etanol anidro usando glicerol como solvente.** Dissertation (Master Science in Chemical Engineering). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2012.

Ethanol is widely used in chemical, pharmaceutical, paints and food industries, in addition to its use as a fuel. Since the environmental concern is increasing, the interest in ethanol-water separation is also increasing, since it is a renewable and a clean-burning fuel. Anhydrous ethanol is also very important. In Brazil, for example, government laws determine that gasoline must be mixed with 20 to 25% of anhydrous ethanol. Biodiesel can also be produced by using anhydrous ethanol as reactant. Considering such information, ethanol-water separation process can be very attractive. The aim of this work was to study the ethanol dehydration in a batch extractive distillation column using glycerol as entrainer. Since glycerol is a byproduct of biodiesel chain processing, its production is increasing greatly and, as result, there are several researches on glycerin applications. The use of glycerol as a separating agent to ethanol dehydration may suggest an important integrated process concept, known as biorrefinery. Experimental tests had been performed in a laboratory scale distillation column with a packed section (37 cm height and 5.9 cm of internal diameter) containing Raschig rings made of glass and with a nominal size of 0.73 cm. The experiments were done with ethanol-water mixtures containing 0.20, 0.40, 0.60 and 0.85 ethanol mole fraction, with three different solvent to feed ratio (S/F): 0.5, 0.7 and 0.9, measured in weight fraction. The composition analysis of the samples was obtained using the experimental measurements of specific mass, using a digital densimeter. The results showed that glycerol was effective to promote ethanol dehydration and the presence of azeotrope was not observed using an ethanol-water solution containing 85 mole% of ethanol and a solvent to feed ratio (S/F) equal to 0.9. In order to predict the ethanol composition at steady state of the process, simulations were carried out using the NRTL model. The deviations obtained between the experimental and predicted data did not exceed 2.99%, for steady state. Some of the most applied general HETP correlations were also used in order to evaluate the packing efficiency. The results obtained with these correlations were compared with the pseudo-experimental values, obtained with the Fenske equation. The results showed that Bolles and Fair (1982) model is a good tool for scale-up of a packed bed.

Keywords: HETP, azeotrope, raschig rings, liquid-vapor equilibrium.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Algumas propriedades do etanol.	3
Tabela 2 – Propostas de agentes separadores para desidratação do etanol.	11
Tabela 3 – Consumo de energia em diferentes processos de desidratação do etanol obtidos via simulação.	15
Tabela 4 – Algumas propriedades do glicerol.	22
Tabela 5 - Condições iniciais para o refeedor utilizadas nas simulações.	37
Tabela 6 – Resultados experimentais obtidos para a carga de 0,2.	46
Tabela 7 – Resultados experimentais obtidos para a carga de 0,4.	46
Tabela 8 – Resultados experimentais obtidos para a carga de 0,6.	47
Tabela 9 – Resultados experimentais obtidos para a carga de 0,85.	47
Tabela 10 – Comparação entre os resultados experimentais e os dados de ELV estimados para todos os experimentos.	50
Tabela 11 – Comparação entre os dados de ELV da literatura e os preditos para o sistema etanol-água.	52
Tabela 12 – Comparação entre os dados preditos e os obtidos por Lee e Pahl (1985).	54
Tabela 13 - Validação do modelo frente aos dados de composição do produto de fundo.	55
Tabela 14 – Resultados da vazão de vapor e do número de estágios utilizados nas simulações.	57
Tabela 15 – Comparação entre os resultados de simulação e os dados experimentais.	61
Tabela 16 – Comparação entre o HETP experimental e predito pela correlação de Onda <i>et al.</i> (1968).	62
Tabela 17 - Comparação entre o HETP experimental e predito pela correlação de Bolles e Fair (1982).	64
Tabela 18 - Comparação entre o HETP experimental e predito pela correlação de Bravo e Fair (1982) com K_v e K_l calculados pela correlação de Shulman <i>et al.</i> (1955).	65
Tabela 19 - Comparação entre o HETP experimental e predito pela correlação de Bravo e Fair (1982) com K_v e K_l calculados pela correlação de Onda <i>et al.</i> (1968).	65
Tabela 20 – Comparação entre as correlações utilizadas para estimar o HETP.	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Dados de ELV para o sistema etanol-água a 1 atm.	4
Figura 2 – Processo de produção do etanol anidro.	5
Figura 3 – Processo de destilação azeotrópica com formação de azeótropo heterogêneo.	7
Figura 4 – Processo de destilação extrativa.	7
Figura 5 – Ilustração do efeito do solvente sobre o ELV do sistema água-etanol.	8
Figura 6 – Ilustração do processo de produção de etanol anidro proposto por Brandt <i>et al.</i> (1982).	12
Figura 7 – Processo de desidratação de etanol simulado por Dias <i>et al.</i> (2008).	16
Figura 8 – Ilustração do contato líquido-vapor em recheios randômicos (esquerda) e estruturados (direita).	18
Figura 9 - Recheios randômicos de primeira geração.	20
Figura 10 - Recheios randômicos de segunda geração.	20
Figura 11 - Recheios randômicos de terceira geração.	21
Figura 12 – Conceito de biorrefinaria envolvendo o biodiesel e o etanol anidro.	23
Figura 13 – Efeito do glicerol sobre o ELV do sistema etanol-água.	23
Figura 14 – Representação esquemática da unidade experimental utilizada neste estudo.	26
Figura 15 – Foto da unidade experimental usada neste estudo.	27
Figura 16 – Visualização mais detalhada da seção recheada.	28
Figura 17 – Variação do índice de refração no sistema etanol-água.	29
Figura 18 – Medidor de densidade de líquidos usado na análise das amostras.	30
Figura 19 – Curva de calibração para a massa específica obtida para o sistema etanol-água a 30° C.	31
Figura 20 – Algoritmo do cálculo do ponto de bolha aplicado neste trabalho.	33
Figura 21 – Ilustração do sistema em batelada utilizado na modelagem.	34
Figura 22 – Resultados experimentais de concentração de etanol no topo e fundo para a carga de fração molar 0,2 em etanol.	48
Figura 23 – Resultados experimentais de concentração de etanol no topo e fundo para a carga de fração molar 0,4 em etanol.	48
Figura 24 – Resultados experimentais de concentração de etanol no topo e fundo para a carga de fração molar 0,6 em etanol.	49
Figura 25 – Resultados experimentais de concentração de etanol no topo e fundo para a carga de fração molar 0,85 em etanol.	49
Figura 26 – Curvas de PB e PO experimental e predita para o sistema etanol-água.	53
Figura 27 – Dados de ELV para o sistema etanol-água.	53
Figura 28 – Comparação entre os dados de equilíbrio líquido-vapor preditos para o sistema etanol-água-glicerina.	56
Figura 29 – Resultado de simulação da variação da concentração no destilado para a carga de 0,2 e S/F=0,5.	57
Figura 30 – Resultado de simulação variação da concentração de etanol para a carga de 0,2 e S/F=0,5.	58
Figura 31 – Resultado de simulação da variação da concentração da água para a carga de 0,2 e S/F=0,5.	58
Figura 32 – Resultado de simulação da variação da concentração de glicerol para a carga de 0,2 e S/F=0,5.	59
Figura 33 – Resultado de simulação da variação da temperatura na coluna para a carga de 0,2 e S/F=0,5.	59

Figura 34 – Resultado de simulação da constante de equilíbrio do etanol para a carga de 0,2 e $S/F=0,5$. 60

Figura 35 – Resultado de simulação da constante de equilíbrio da água para a carga de 0,2 e $S/F=0,5$. 60

Figura 36 – Resultado de simulação da constante de equilíbrio do glicerol para a carga de 0,2 e $S/F=0,5$. 60

NOMENCLATURA

- a_{ij} – Parâmetro do modelo NRTL
 a_e – Área interfacial efetiva (cm^2/cm^3)
 a_p – Área específica do recheio (cm^2/cm^3)
 a_w – Área interfacial molhada (cm^2/cm^3)
 b_{ij} – Parâmetro do modelo NRTL
 C_{A_L} – Número de capilaridade para a fase líquida
 C_{f_L} – Coeficiente de aproximação do ponto de inundação para a fase líquida
 d_p – Diâmetro ou tamanho nominal do recheio (cm)
 D – Coeficiente de difusão (cm^2/s) / Diâmetro da coluna (cm) / Vazão de destilado (mol/s)
 f – Fugacidade
 f_1 – Fator de correção da viscosidade
 f_2 – Fator de correção para a massa específica
 f_3 – Fator de correção para a tensão superficial
 Fr – Número de Froude
 g – Aceleração da gravidade (cm/s^2)
 g_c – Fator de conversão da Lei de Newton ($\text{g.cm}/\text{N.s}^2$)
 G – Velocidade superficial do vapor ($\text{g}/\text{cm}^2.\text{s}$)
 G_{ij} – Parâmetro do modelo NRTL
 H – Altura de uma unidade de transferencia de massa (cm)
 $HETP$ – Altura equivalente a um estágio teórico (cm)
 H_{OV} – Altura da unidade de transferência de massa global (cm)
 K – Constante de equilíbrio
 k_L – Coeficiente de transferencia de massa da fase líquida (cm/s)
 k_V – Coeficiente de transferencia de massa da fase vapor ($\text{gmol}/\text{atm.cm}^2.\text{s}$)
 M – Peso molecular do vapor (g/gmol) / Hold-up (mol)
 M_B – Hold up no balão (mol)
 N – Número de estágios teóricos
 N_T – Prato do topo
 P – Pressão absoluta (atm)
 P^{Sat} – Pressão de saturação (atm)
 PM – Peso molecular
 Q – Calor adicionado no refeedor (J/s)
 R – Constante universal dos gases ($\text{atm.cm}^3/\text{gmol.K}$) / Vazão de refluxo (mol/s)
 Re – Número de Reynolds
 S/F – Relação solvente-carga, (base mássica)
 S_c – Número de Schmidt
 T – Temperatura (K)
 V – Vazão de vapor (mol/s)
 We – Número de Weber
 x – Fração molar na fase líquida

y – Fração molar na fase vapor
 Z – Altura da seção recheada (cm)

Símbolos Gregos:

α – Volatilidade relativa
 α_{ij} – Parâmetro do modelo NRTL
 γ – Coeficiente de atividade
 ε – Fração de espaço vazio no recheio
 λ – Razão entre as retas de equilíbrio e de operação
 μ – Viscosidade (g/cm.s)
 ρ – Massa específica (g/cm³)
 ρ_{VM} – Massa específica molar do vapor (mol/cm³)
 σ – Tensão superficial (dyna/cm ou g/cm²)
 σ_c – Tensão superficial crítica do recheio (dyna/cm)
 τ_{ij} – Parâmetro do modelo NRTL
 ϕ – Parâmetro de transferência de massa para a fase líquida
 ψ – Parâmetro de transferência de massa para a fase vapor
 φ_i^V – Coeficiente de fugacidade da fase vapor

Subscritos

B – Produto de fundo
D - Destilado
L – Líquido
V – Vapor
w – Água
 i,j,k,m,n – Componente ou estágio

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. O Etanol	3
2.2. Panorama do processo de produção do etanol no Brasil	4
2.3. Destilação azeotrópica/extrativa	6
2.3.1. Aplicação da destilação azeotrópica/extrativa na produção de etanol anidro	9
2.3.2. Simulação de colunas de destilação para produção de etanol anidro	13
2.4. Colunas de destilação recheadas	17
2.4.1. A evolução dos recheios randômicos	19
2.5. O glicerol	21
2.6. Equilíbrio líquido-vapor do sistema água-etanol-glicerol	23
2.7. Considerações acerca da Revisão Bibliográfica	24
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1. Materiais	25
3.2. Unidade Experimental	25
3.3. Procedimento Experimental	28
3.4. Metodologia de análise das amostras	29
CAPÍTULO 4 – MODELAGEM TERMODINÂMICA E SIMULAÇÃO DO PROCESSO	32
4.1. Modelagem Termodinâmica (MTD)	32
4.2. Modelagem e simulação da unidade experimental	34
CAPÍTULO 5 – MODELOS PARA ESTIMATIVA DE HETP EM COLUNAS DE DESTILAÇÃO CONTENDO RECHEIOS RANDÔMICOS	38
5.1. Eficiência do recheio na destilação – HETP	38
5.2. Cálculo do HETP através de correlações generalizadas	40

CAPÍTULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
6.1. Resultados Experimentais	46
6.2. Metodologia de validação do cálculo do equilíbrio de fases envolvendo os sistemas de interesse	52
6.3. Comparação entre os dados experimentais e os obtidos pelo modelo	54
6.4. Resultados da simulação	56
6.5. Resultados e discussão da estimativa do HETP	62
CONCLUSÕES E SUGESTÕES	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
ANEXOS	73
A – Propriedades físico-químicas tabeladas	74
B – Métodos utilizados para estimar as propriedades físicas	76
C – Parâmetros referentes ao recheio	82
D – Resultados Experimentais	83
E – Dados de ELV do sistema etanol-água retirados do DECHEMA (1981)	89
F – Parâmetros do modelo NRTL utilizados na Modelagem Termodinâmica	90
G – Dados de ELV do sistema etanol-água-glicerol obtidos na Modelagem Termodinâmica	91
G – Resultados de simulação	94

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Na última década, o esforço em encontrar fontes de energia para substituir os combustíveis fósseis aumentou devido à preocupação com o fim das reservas, oscilações nos preços e os problemas de poluição relacionados aos mesmos. As pesquisas nesta área estão atraindo muitos investimentos. Contudo, o desenvolvimento científico ainda tem muito a avançar, visando, por exemplo, tornar a produção de biodiesel viável sem a necessidade de subsídios. Neste contexto, junto ao biodiesel, o etanol é uma promissora fonte de energia alternativa, pois o mesmo é um combustível de origem renovável e de queima limpa. O uso do etanol como combustível ajuda a reduzir as emissões de gases causadores do efeito estufa em até 90% quando comparado com a gasolina (UNICA, 2012). Os melhoramentos na tecnologia de produção, no sentido de torná-la cada vez mais econômica, contribuirão para o desenvolvimento de qualquer nação.

No Brasil, que é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, a produção de etanol vem da cana-de-açúcar. Na safra de 2008/2009 foram 569 milhões de toneladas produzidas. Isto levou o Brasil ao segundo lugar na produção mundial de etanol, com aproximadamente 6,5 milhões de galões produzidos, perdendo para os Estados Unidos. Em 2010, a produção nacional de cana-de-açúcar moída, pela indústria sucroalcooleira, continuou a bater recordes e chegou a 624,99 milhões de toneladas (UNICA, 2012). Mesmo estando atrás dos EUA em termos quantitativos, o etanol brasileiro tem algumas vantagens em relação ao norte-americano. Para cada 1 kcal aplicada na sua produção via cana-de-açúcar, os EUA produzem-se 1,12 kcal, enquanto que o Brasil produz 1,38 kcal (PIMENTEL e PATZEK, 2007). Outro fator importante é a matéria-prima, pois a maior parte do etanol dos EUA vem do milho. Os grãos de milho são ricos em amido, portanto, é necessária a etapa de hidrólise, a fim de liberar os açúcares fermentáveis. Estes açúcares já se encontram no caldo da cana, o que significa uma etapa a menos no processo brasileiro. Ainda com relação à matéria-prima, o uso do milho gera competição com o mercado de alimentos, aumentando os preços dos produtos que dependem dele, como a carne, ovos, leite e derivados. O uso da cana-de-açúcar não influenciou no aumento do preço dos alimentos e o Brasil ainda dispõe de muitas áreas que podem ser destinadas ao cultivo da cana sem que haja competição com o mercado de alimentos (O GLOBO, 2009). Há ainda a possibilidade da produção de energia elétrica através da queima do bagaço, tornando as usinas auto-suficientes. Vale lembrar que se encontra em desenvolvimento uma tecnologia para produzir etanol partindo de matéria-prima ligno-celulósica, como é o caso do bagaço. Tudo isso contribui para que as perspectivas para o etanol brasileiro sejam animadoras.

A maior parte do etanol produzido é destinada ao uso combustível, seja na forma hidratada ou adicionado à gasolina na forma anidra. Em relação ao etanol hidratado, destaca-se a participação cada vez maior dos veículos bicomcombustíveis na frota brasileira a partir de 2003, aumentando a demanda pelo combustível. Para se ter uma ideia, em 2009 foram vendidos 2,6 milhões de veículos flex e 221 mil veículos movidos apenas a gasolina (UNICA, 2012). Já com relação ao etanol anidro, a maior parte de sua produção é para adição à gasolina. O etanol substitui o chumbo como aditivo da gasolina e ainda melhora a combustão. No Brasil há uma lei que obriga a adição de etanol anidro à gasolina, atualmente em um percentual que varia de 20 a 25%. Entre 2003 e 2004, a demanda pelo etanol anidro brasileiro aumentou 259% (EMBRAPA, 2007). Na União Europeia há um decreto que obriga o aumento gradual na participação dos biocombustíveis em sua matriz energética. Na posição de maior exportador mundial, o Brasil certamente será responsável por uma fatia considerável

desse mercado. A fim de atender a demanda interna e externa, o país deve aumentar a sua produção e diminuir os custos da mesma.

Apesar da grande ênfase do uso do etanol como combustível, o mesmo não está restrito a apenas esta aplicação. Na indústria química, por exemplo, o etanol atua como reagente, intermediário ou solvente na produção de ésteres e compostos cíclicos, dentre outras substâncias de interesse. É usado na produção de tintas, vernizes, aerossóis, perfumes e cosméticos. É também usado nas indústrias farmacêuticas e de alimentos (GIL *et al.*, 2005). Pode, ainda, ser usado como reagente na reação de transesterificação para produção do biodiesel, aplicação esta que requer o etanol anidro.

Sendo assim, percebe-se claramente que o interesse na separação do sistema etanol-água é crescente, apesar da limitação do processo de obtenção do álcool puro por simples destilação à pressão atmosférica (1 atm) devido à formação do azeótropo. O método de destilação empregado usa um solvente para “quebrar” o azeótropo. Ao longo dos anos foram propostos muitos solventes para produzir o etanol puro, sempre buscando processos mais limpos e econômicos. O composto vigente é o etilenoglicol, uma substância relativamente tóxica. Nesse contexto, a aplicação do glicerol é uma boa alternativa, pois é um composto não-tóxico e elimina o azeótropo etanol-água (LEE e PAHL, 1985). Além disso, a maior motivação para o uso do glicerol é o problema da alta produção deste composto devido ao aumento da produção de biodiesel. A demanda do mercado não utilizará tamanha oferta do subproduto e, conseqüentemente, haverá muita glicerina acumulada nos estoques. Com o aumento da oferta, os preços diminuirão e o direcionamento do subproduto para a produção do etanol tornará o álcool brasileiro ainda mais lucrativo e competitivo, contribuindo diretamente para o crescimento do Brasil e tornando o processo de produção do biodiesel mais viável do ponto de vista econômico. Nesse sentido, ainda poderiam ser usadas colunas de destilação recheadas de pequenos diâmetros em algumas destilarias, pois são mais baratas do que as colunas de pratos.

Vale mencionar que o glicerol produzido no processo de produção do biodiesel tem muitas impurezas, o que é conhecido como glicerina. Este trabalho trata do uso do composto com maior grau de pureza, o glicerol.

Diante do exposto, o presente trabalho tem o objetivo de estudar a etapa de desidratação do etanol através da destilação extrativa, fazendo a avaliação técnica da utilização do glicerol como agente separador, analisando a influência da quantidade de glicerol na pureza do etanol obtido. Para tal, foram feitos experimentos em uma coluna de destilação recheada com anéis de Raschig operando em batelada. A simulação do processo foi também realizada após o estudo sobre o equilíbrio líquido-vapor do sistema água-etanol-glicerol. Para auxílio no projeto das colunas recheadas de pequenos diâmetros, foi feito um estudo sobre o uso de correlações generalizadas para estimar o HETP, visando o aumento de escala do processo.

Com isso, essa dissertação foi dividida em 7 capítulos. No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica acerca dos diversos compostos que foram propostos para “quebrar” o azeótropo etanol-água e produzir o etanol anidro. A escolha do glicerol também é justificada neste capítulo. No capítulo 3, todos os materiais que foram utilizados são apresentados, assim como a unidade e o procedimento experimental. Comenta-se também sobre a metodologia de análise das amostras. O capítulo 4 trata da Modelagem Termodinâmica e simulação. Neste capítulo são abordados os principais fundamentos termodinâmicos para a simulação do processo de destilação. A avaliação do HETP é tratada no capítulo 5, que contém uma breve revisão sobre as correlações empíricas mais utilizadas para estimar o HETP em colunas preenchidas com recheios randômicos. No capítulo 6, todos os resultados experimentais, de simulação e de estimativa do HETP são apresentados e discutidos. Por fim, as conclusões obtidas no presente trabalho são apresentadas no capítulo 7.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentadas algumas características do etanol, bem como o processo de sua produção. As características gerais da destilação extrativa também são comentadas. A revisão bibliográfica apresenta a maioria dos compostos propostos ao longo do tempo para a produção de etanol anidro via destilação azeotrópica ou extrativa, a fim de contextualizar a escolha do glicerol neste trabalho.

2.1. O Etanol

Os alcoóis são compostos cujas moléculas têm um grupo hidroxila ligado a um átomo de carbono saturado (carbono sp^3). O álcool etílico é o mais comum deles. Conhecido como etanol e ainda popularmente como álcool, pode ser preparado através da fermentação de açúcares. É um líquido incolor, de fácil inflamação e odor ardente. Sua queima apresenta uma chama azulada pálida. É muito higroscópico e consegue coagular albuminas e conservar tecidos animais nele submersos. Quando desidratado, é solúvel em substâncias orgânicas ou minerais, como ésteres e cetonas. Nestes casos, a solubilidade diminui com o aumento do teor de água. Solubiliza sulfatos, carbonatos, cloretos e acetatos de potássio. Não dissolve sulfatos, carbonatos, sais alcalinos e acetato de sódio. Quando misturado ao cloro, forma acetaldeídos (RASOVSKY, 1973 *apud* SOARES, 2010). Na Tabela 1 são mostradas algumas de suas características.

Tabela 1 – Algumas propriedades do etanol.

Fórmula molecular	CH_3CH_2OH
Peso molecular	46,07 g/gmol
Ponto de ebulição a 1 atm	78,3 °C
Ponto de fusão a 1 atm	-117 °C
Massa específica a 20 °C	0,789 g/cm ³
Solubilidade em água (g/100 mL de H ₂ O)	∞

Fonte: SOLOMONS e FRYHLE (2005)

A fermentação dos açúcares contidos em sucos de fruta para obtenção de vinho foi, provavelmente, o primeiro processo de síntese de compostos orgânicos realizado pela humanidade. Muitas das vezes os açúcares que podem ser usados para produzir etanol estão contidos em grãos, e, por esta razão, ele também é conhecido como “álcool dos grãos” (SOLOMONS e FRYHLE, 2005).

Alternativamente, o etanol pode ser produzido a partir da hidratação do etileno ou a redução do acetaldeído. A fermentação, por si só, não leva a um produto com teor alcoólico

maior que 12-15%, pois as leveduras são desativadas em altas concentrações de etanol (SOLOMONS e FRYHLE, 2005).

O processo mais utilizado para concentrar o etanol é a destilação. A destilação de uma solução de etanol e água não produz etanol mais concentrado que 95,6% em massa. Nesta concentração, na pressão atmosférica, o vapor gerado na sua ebulição tem concentração igual à da fase líquida que a originou. Esta característica é denominada azeotropia. A palavra azeótropo significa “aquele que não sofre mudança ao ferver” (WIDAGDO e SEIDER, 1996 *apud* REIS, 2002). Esta característica torna impossível a obtenção do álcool puro, chamado de etanol anidro ou etanol absoluto, através de uma destilação “convencional” a 1 atm. Na Figura 1 encontram-se os dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) isobáricos do sistema etanol-água, mensurados a 1 atm, retirados do DECHEMA (1981). Nesta Figura, a ocorrência do azeótropo é constatada quando a curva de equilíbrio encontra a reta de referência $x=y$. O azeótropo do sistema etanol-água ocorre na fração molar de etanol igual a 0,893 e tem ponto de ebulição de 78,15 °C (PERRY e CHILTON, 1980). Tal mistura é um exemplo de um azeótropo de mínimo, pois o ponto de ebulição é menor que o dos componentes da mistura.

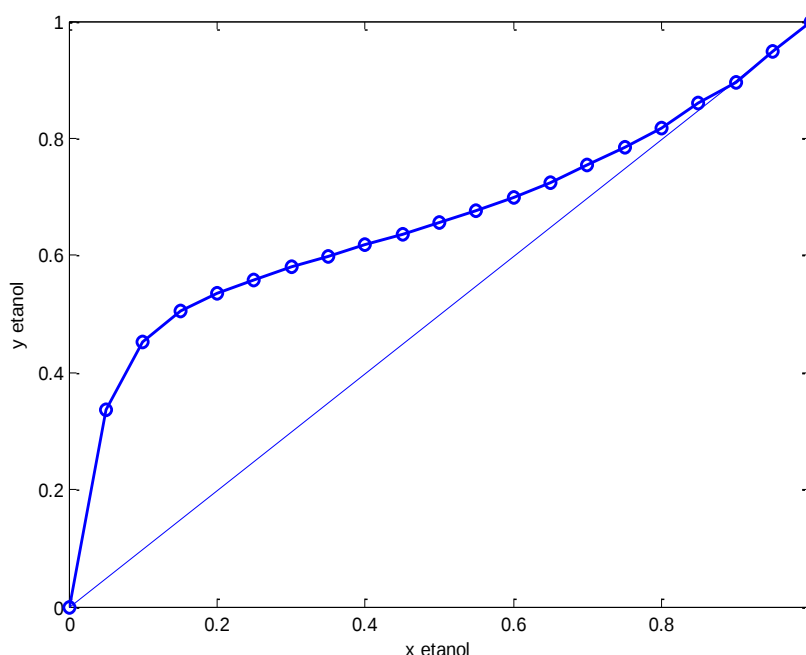


Figura 1 – Dados de ELV para o sistema etanol-água a 1 atm.
Fonte: DECHEMA (1981)

2.2. Panorama do processo de produção do etanol no Brasil

Conforme dito anteriormente, o etanol brasileiro vem da cana-de-açúcar. Após sua colheita, a cana é levada para a usina o mais rápido possível a fim de evitar perdas de sacarose. Na usina, ela é lavada e encaminhada para as moendas, onde o caldo é extraído sob a pressão de rolos. O bagaço é usado como combustível na planta de energia da usina (BNDES e CGEE, 2008). O caldo passa por um processo de filtração para que os restos de

bagaço e areia sejam removidos. Em seguida, é feito o processo de preparação do mosto, terminologia usada para se referir a um líquido açucarado apto a ser fermentado. Nesta etapa ajusta-se a concentração de açúcar em um valor ótimo (16 °Brix), geralmente por diluição. Se o teor de açúcar for maior que este valor, a fermentação será lenta e incompleta, pois as leveduras são inibidas em grandes quantidades de etanol. Consequentemente, uma parte considerável do açúcar não será fermentada. Por outro lado, diluindo-se ainda mais o caldo, o volume de mosto será demasiadamente alto, exigindo um número maior de dornas de fermentação e maior consumo de energia na destilação (SANTOS, 2009 *apud* SOARES, 2010).

O mosto segue para as dornas de fermentação, onde ocorre a adição das leveduras, fungos unicelulares da espécie *Saccharomyces cerevisiae*. A fermentação ocorre por 8 a 12 horas, dando origem ao vinho, com concentração de etanol de 7 a 10%. O processo de fermentação predominante no Brasil é o Melle-Boinot, que tem como característica marcante a recuperação das leveduras do vinho mediante a centrifugação. As leveduras são recuperadas e tratadas para novo uso, enquanto o vinho segue para a destilação. Vale lembrar que neste ponto, o vinho é denominado vinho delevedurado, por estar livre das leveduras (BNDES e CGEE, 2008). Até a desidratação, o vinho passa por uma série de três destilações.

A primeira destilação tem o objetivo de recuperar todo o álcool contido no vinho delevedurado. O produto de topo, que contém algumas impurezas, é denominado flegma e tem graduação alcoólica entre 50 e 94 °GL. Como resíduo, é obtido a vinhaça ou vinhoto, numa proporção de 10 a 13 litros para cada litro de etanol obtido. Já a segunda destilação é denominada retificação e visa remover todas as impurezas contidas no álcool, que juntas formam o óleo fúsel, importante em outros segmentos da indústria. O destilado obtido é o etanol hidratado, com graduação alcoólica de, aproximadamente, 96° GL e que pode ser armazenado como produto final ou enviado para a terceira e última etapa, que é a desidratação (BNDES e CGEE, 2008). Na Figura 2 é mostrado um diagrama que resume o processo supracitado.



Figura 2 – Processo de produção do etanol anidro.

Fonte: BNDES e CGEE (2008)

Conforme dito no item 2.1, a desidratação do etanol não é possível através de destilação simples a 1 atm devido à formação do azeótropo. Deve-se então fazer o uso de um processo “especial” de destilação, no qual se emprega solvente (destilação azeotrópica ou destilação extrativa). Estes processos serão discutidos na próxima seção. Após a desidratação, o solvente é encaminhado para a coluna de recuperação a fim de que possa ser utilizado novamente na desidratação. Segundo Lee & Pahl (1985), a destilação até o ponto do azeótropo, a desidratação e a recuperação do solvente consomem, juntos, de 50 a 80% da energia utilizada em todo o processo de produção do etanol, desde o plantio da cana. Este percentual é bastante elevado e há o interesse da indústria em encontrar alternativas para diminuí-lo. Sendo assim, pesquisas nesta área visando novas tecnologias de produção, com processos mais limpos e econômicos, tornarão o etanol brasileiro ainda mais sustentável e competitivo.

2.3. Destilação azeotrópica/extrativa

A separação de misturas não-ideais, como é o caso da mistura etanol-água, é feita através de métodos “especiais” de destilação, que empregam um componente adicional à mistura original, chamado de solvente, *entrainer* ou ainda, agente separador. Dependendo da volatilidade do composto adicionado, a destilação é classificada como azeotrópica ou extrativa. Apesar destes processos serem frequentemente empregados na indústria, a necessidade de viabilizar a separação de um sistema azeotrópico ou até mesmo diminuir gastos de energia em uma separação difícil impulsiona pesquisas na área da destilação, que é o processo de separação mais usado na indústria química.

O processo de destilação azeotrópica constitui-se na adição de um composto volátil à mistura original a fim de formar um azeótropo com algum componente do sistema. O solvente é alimentado pela parte superior da coluna e o azeótropo formado é geralmente recolhido como produto de topo. É conveniente neste processo a formação de um azeótropo heterogêneo. Assim, a separação das duas fases é feita em um decantador. A fase rica em solvente retorna à coluna azeotrópica, enquanto a outra fase segue para a coluna de recuperação do solvente, conforme é mostrado na Figura 3.

Assim como na destilação azeotrópica, a destilação extrativa faz o uso de um *entrainer* e a alimentação deste também ocorre pela parte superior da coluna, sempre acima do estágio de alimentação da carga fresca. Porém, o solvente adicionado é um composto não-volátil e não há a formação de outro azeótropo. Consequentemente, o agente separador será recolhido pelo fundo da coluna extrativa. A corrente rica em solvente é encaminhada para a coluna de recuperação visando a reutilização do agente separador. Ele é facilmente recuperado por destilação comum, já que tem alto ponto de ebulição. Na Figura 4 é mostrada uma ilustração simplificada do processo.

Ambos os processos apresentados anteriormente empregam um solvente para atingir a separação desejada. Nesse contexto, a escolha do mesmo é uma etapa importantíssima da concepção do processo. As principais características que um composto deve apresentar para ser considerado atrativo para um dos processos são:

- Não reagir com nenhuma das espécies da mistura a ser fracionada;
- Não ser corrosivo;

- Não ser tóxico;
- Permitir uma separação fácil na coluna de recuperação, a fim de que seja reciclado;
- Baixo custo;
- Baixo calor de vaporização;
- Proporcionar a separação desejada empregando mínima quantidade.

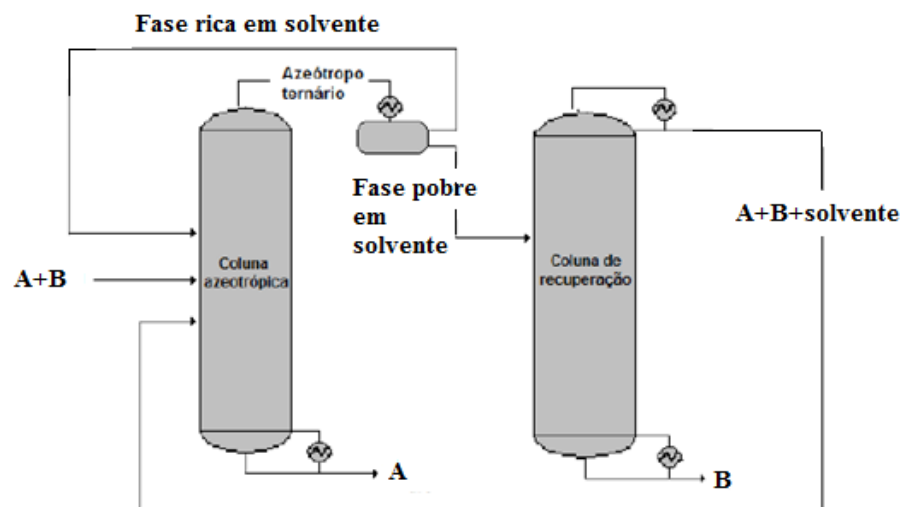


Figura 3 – Processo de destilação azeotrópica com formação de azeótropo heterogêneo.
Fonte: JUNQUEIRA (2010)

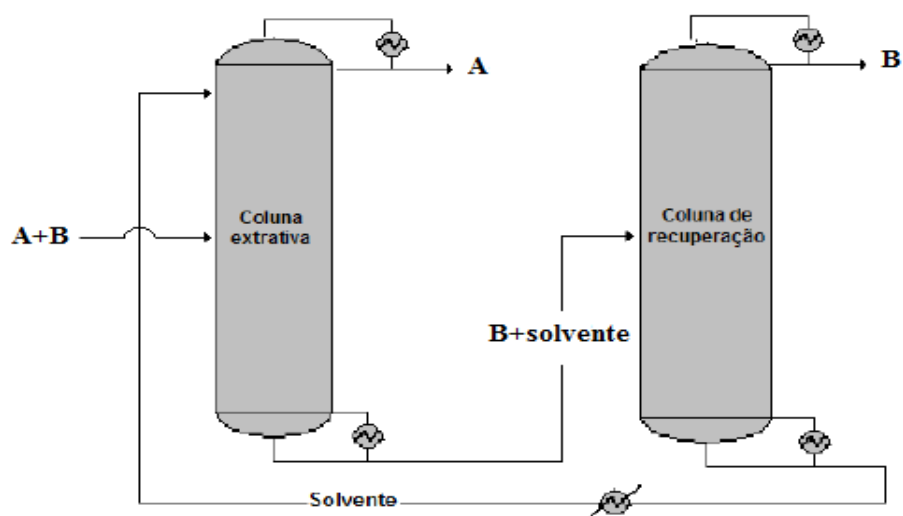


Figura 4 – Processo de destilação extrativa.
Fonte: JUNQUEIRA (2010)

O solvente escolhido tem o objetivo de modificar o equilíbrio líquido-vapor do sistema inicial. Na destilação extrativa, o mecanismo deste fenômeno está relacionado com a interação preferencial das moléculas do *entrainer* com um dos constituintes do sistema. Isto permite que uma determinada separação seja atingida com um número de estágios menor do que os necessários numa destilação comum, além de promover o deslocamento e a “quebra” de azeótropos. Na Figura 5 é apresentado o efeito de um solvente fictício no equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água, com a “quebra” do azeótropo.

É importante ressaltar que a recuperação do solvente é mais fácil na destilação extrativa do que na azeotrópica devido à diferença de volatilidade entre o solvente e a água em cada processo. Na destilação extrativa o solvente é pouco volátil, sendo necessários poucos estágios para separá-lo da água. Isto aliado à ausência de azeótropos, faz da destilação extrativa um processo mais simples (PERRY e CHILTON, 1980). Ressalta-se ainda que há métodos alternativos para a remoção da água do etanol. Offeman *et al.* (2008) estudaram a utilização de alcoóis de cadeias maiores, contendo de 10 a 18 átomos de Carbono, a fim de conseguir extrair o etanol de soluções aquosas. Cartón *et al.* (1998) propuseram um processo fermentativo com simultânea adsorção usando peneiras moleculares. Ainda são utilizados processos como a separação por membrana e *stripping*. Contudo, Uyazán *et al.* (2006) afirmaram que uma das técnicas mais usadas na indústria é a destilação extrativa, devido aos menores gastos energéticos e menores custos de investimento e de operação.

Atualmente, as destilações extrativa e azeotrópica são usadas em diversas aplicações: desidratação de ácido acético e etanol, produção de 2-propanol, produção de vinil acetato e demulsificação de óleo (REIS, 2002). A preocupação com a economia de energia no processo de destilação e o fato de que a maioria dos solventes líquidos potenciais para a destilação extrativa/azeotrópica serem tóxicos faz despertar o interesse na pesquisa de novos agentes separadores.

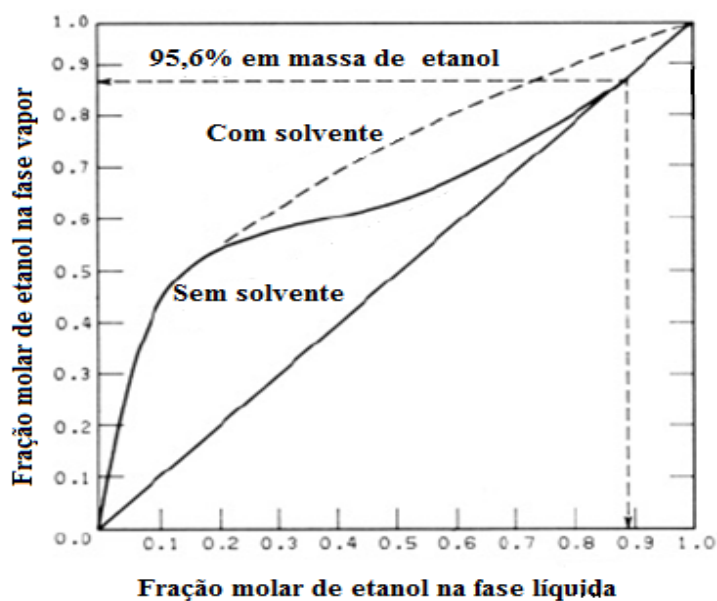


Figura 5 – Ilustração do efeito do solvente sobre o ELV do sistema água-etanol.
Fonte: LEE e PAHL (1985)

2.3.1. Aplicação da destilação azeotrópica/extrativa na produção de etanol anidro

A desidratação do etanol no final do século XIX foi realizada utilizando-se cal como agente desidratante. Nesta época não eram conhecidos outros compostos eficazes para este fim. O uso da cal tem por finalidade a absorção água. Entretanto, grande parte do etanol também era retida. Além disso, havia outras desvantagens: o processo era descontínuo, necessitava de agitação mecânica e alto consumo de cal, o agente separador não podia ser recuperado e ao final, era indispensável a filtração. Tentou-se substituir a cal pelo gesso, pela facilidade deste absorver vapor d'água. A partir de então, começa a busca por compostos líquidos capazes de desidratar o etanol (SOARES, 2010).

O uso da destilação na desidratação do etanol começou oficialmente em 1902 com Sydney Young, que descobriu a destilação azeotrópica. Ele mostrou que a destilação de uma mistura de etanol, água e benzeno permitia a obtenção de etanol anidro como produto de fundo. Segundo Young, seria mais vantajoso remover o composto com maior ponto de ebulição, deixando o álcool livre (YOUNG, 1902).

Schneible (1923) foi o primeiro a aplicar o glicerol como agente separador para obtenção de etanol absoluto partindo do produto da fermentação. Em sua patente, a retificação do etanol ocorria em uma coluna de pratos operando em regime contínuo e pressão menor do que a atmosférica (por volta de 75 mmHg). Próximo ao topo da coluna, o álcool retificado passava em contra-corrente com um spray de glicerol na temperatura de 35 °C. Alguns pratos abaixo, o glicerol era retirado a 32 °C e enviado para um concentrador, com temperatura em torno de 47 °C, que também operava a 75 mmHg, a fim de remover a maior parte da água. O glicerol era então reenviado à coluna de destilação extrativa após passar por um trocador de calor. Não havia refluxo de etanol e o vapor de etanol anidro era recolhido e condensado ao sair pelo topo da coluna.

Em 1924, o engenheiro francês Mariller propôs um processo de absorção usando glicerol. O etanol hidratado na forma de vapor era alimentado a uma coluna de pratos na qual também se alimentava glicerina, esta pela parte superior. O vapor de etanol anidro saía pelo topo da coluna e era condensado e armazenado. A mistura de água e glicerol seguia para uma coluna de recuperação que também era de pratos. Na coluna de recuperação, o produto de topo (etanol e água) era misturado à corrente de alimentação da absorvedora e a glicerina retirada como produto de fundo era reciclada. O processo ficou conhecido como “processo Mariller-Granger” e foi utilizado na Europa até os anos 60. Caiu em desuso por problemas de ordem técnica e econômica, tais como equipamentos e processo de tecnologia ultrapassada, degradação do glicerol e, principalmente, o custo e a escassez do mesmo (DRUMMOND, 2004).

Resgatando a idéia de Young, Keyes (1928) patenteou um processo de remoção de água do etanol com o uso do benzeno. O processo Keyes, como ficou conhecido, é um típico exemplo de destilação azeotrópica heterogênea. A alimentação consistia em uma corrente de vapor com concentração de etanol em torno de 95% em massa. A desidratação era feita à pressão atmosférica e em uma coluna de pratos mediante a adição de benzeno pela parte superior. O etanol absoluto era retirado como produto de fundo e pelo topo da coluna retirava-se um azeótropo ternário com 74,1% de benzeno, 18,5% de etanol e 7,4% de água em massa, o qual era condensado e separado em duas fases. A fase orgânica, constituída de 81% de benzeno, 15% de etanol e 4% de água, era reencaminhada para a coluna de desidratação. Já a fase aquosa, constituída de 55% de etanol, 35% de água e 10% de benzeno seguia para a coluna de recuperação do álcool. Após essa etapa, era obtido um produto com concentração de etanol semelhante à da carga fresca (95% em massa). Ambas eram então misturadas e o processo seguia dessa forma (HENLEY e SEADER, 1981 e KEYES, 1928). Apesar das

propriedades tóxicas do benzeno, esse processo foi muito utilizado no Brasil até o início da década de 90.

Uma inovação importante na história da produção de etanol anidro foi o uso do efeito salino para “quebrar” o azeótropo etanol-água. Na década de 30, Adolf Gohan patenteou um processo de destilação extrativa salina que fazia o uso de uma mistura de sais de acetato de potássio e sódio, na proporção de 70 e 30% respectivamente, para desidratação do etanol. O famoso processo HIAG foi licenciado pela DEGUSSA, na Alemanha. Foi bastante difundido entre 1930 e 1950 na Europa, quando mais de 100 plantas com capacidade de produção de 43 kt/ano foram construídas. O etanol absoluto produzido visava reduzir os custos de combustível, já que o momento era de turbulência devido a Primeira e Segunda Guerra Mundial. O esquema geral do processo salino é praticamente igual ao da destilação extrativa clássica. A única diferença é que em vez de um líquido, emprega-se um sal e, devido a isso, este é recuperado em evaporadores e não em colunas de destilação. O processo HIAG era mais econômico do que o processo Keyes, por exemplo. Mesmo com algumas vantagens, este processo foi caindo em desuso devido a problemas de dissolução/recristalização do sal e corrosão. A última planta encerrou suas atividades em 1965, no Brasil (SOARES, 2010). Uma excelente abordagem da destilação extrativa salina pode ser vista no trabalho de SOARES (2010). Nele é encontrada uma extensa revisão sobre o uso de sais na quebra do azeótropo etanol-água. Vale a pena ressaltar que um agente separador líquido é superior a um sal no que diz respeito ao transporte de massa do sistema. Enquanto líquidos se misturam rapidamente, o sal tem de ser dissolvido antes, o que dificulta a difusão. Sem contar que se deve estar atento aos limites de solubilidade, o que torna mais provável encontrar um agente líquido que seja efetivo (FURTER, 1974).

Catteral (1952) usou gasolina como solvente na destilação extrativa para desidratar etanol. O objetivo era produzir o combustível aditivado com etanol, de acordo com as especificações previstas na lei. O autor também buscava recuperar compostos oxigenados que são subprodutos da síntese de alguns hidrocarbonetos e que podem estar contidos na gasolina, tais como éteres, cetonas e álcoois, para melhorar a combustão. Esse é um exemplo claro de integração de processos. A alimentação da solução de etanol e água ocorria em uma região intermediária de uma coluna de pratos. A gasolina era adicionada à coluna pela parte superior. O produto desejado era retirado via uma saída lateral, abaixo da alimentação. Como produto de fundo, obtinha-se uma gasolina fora das especificações, que era reciclada. O produto de topo passava por um trocador de calor, onde havia a formação de duas fases que eram separadas em um decantador. A fase orgânica, rica em gasolina, voltava à coluna e a fase aquosa era removida para posterior tratamento.

Na Tabela 2 são mostrados outros agentes separadores para a destilação extrativa e azeotrópica que foram propostos ao longo dos anos para a desidratação do etanol. Esta tabela é um resumo da patente de Berg *et al.* (1987), onde encontra-se um histórico das propostas.

Berg *et al.* (1987) ainda citam outros compostos usados em processos que não são a destilação. Estes compostos, que têm a desvantagem da necessidade de serem extensamente tratados a fim de serem reutilizados, são citados a seguir:

- Remoção da água usando um agente desidratante sólido como o cloreto de cálcio anidro, sulfato de cálcio anidro, acetato de sódio e potássio anidro fundidos e sílica gel, este provavelmente o mais usado dentre os citados e
- Óxido de bário, para reagir com a água e formar o hidróxido de bário. Esta técnica era aplicada na remoção de traços de água.

Tabela 2 – Propostas de agentes separadores para desidratação do etanol.

Autores	Ano	Agente separador proposto
Schneible	1923	Glicerina
Smith & Carlson	1951	Etóxietanol e butóxietanol
Catterall	1952	Gasolina
Drout & Dowling	1953	Glicóis, glicol-éteres/ésteres
Washall	1969	Usou etilenoglicol para desidratar álcools de cadeias maiores
Catterall	-	Pentanol, butanol e hexanol
Kirschenbaum	-	Ácido sulfúrico, acetona e furfural
Brandt <i>et al.</i>	-	Etilenoglicol
Mikitenko	-	Etanol-amina
Braithwaite	-	tetraborato de sódio em etilenoglicol, fosfato de potássio em glicerina
Zudkevich	-	Fenil-ciclohexanona, ciclohexil-ciclohexanol, di-isopropil-fenol

Fonte: BERG *et al.* (1987)

Brandt *et al.* (1982) descreveram o uso de etilenoglicol para desidratação do etanol. A coluna de destilação extrativa tinha 1,6 m de diâmetro e 100 pratos do tipo *bubble-cap*. A alimentação, uma corrente de concentração mássica igual a 94% em etanol e a 75 °C, ocorria no 35° prato a uma vazão de, aproximadamente, 7900 kg/h. O etanol absoluto obtido no topo da coluna era condensado e parte voltava à coluna a uma razão de refluxo de 0,9. O etilenoglicol era alimentado no 95° prato a uma vazão de 14300 kg/h a 85 °C. Na coluna extrativa havia uma retirada lateral no 15° prato que trocava calor com parte da mistura de etilenoglicol e água obtida como produto de fundo. Após a troca térmica, a corrente lateral voltava à coluna extrativa alguns pratos abaixo, enquanto a mistura do solvente e água, a 110 °C, era enviada para a coluna de recuperação. A outra parte do produto de fundo retornava à coluna extrativa, a 184 °C. A coluna de recuperação possuía 1 m de diâmetro, 20 pratos do tipo *bubble-cap* e alimentação no 10° prato. No topo, a água era condensada a 52 °C. O produto de fundo, etilenoglicol com menos de 200 ppm de água e a 154 °C, trocava calor com outra retirada lateral da coluna extrativa, localizada no 20° prato. Após a troca de calor, o solvente abaixo de 110 °C voltava à coluna extrativa, fechando o ciclo. Para melhor observação, a configuração proposta pelos autores é mostrada na Figura 6. Segundo os autores, a planta permitia uma produção de 60.000 toneladas por ano de etanol absoluto.

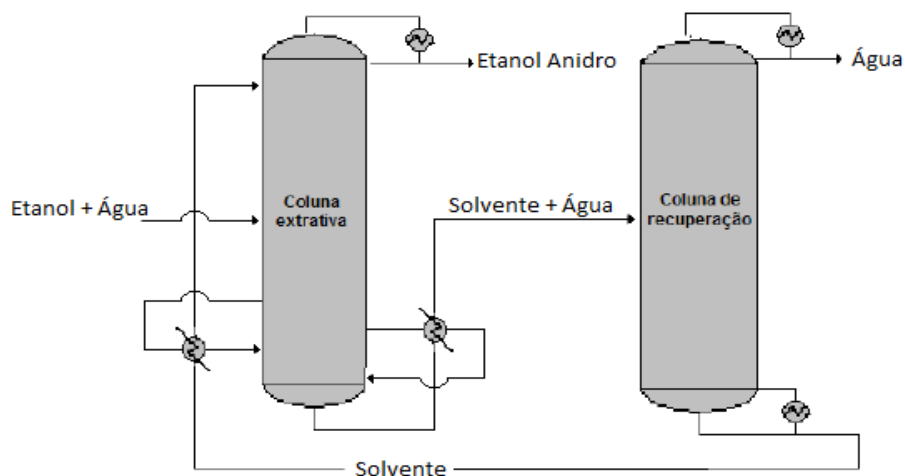


Figura 6 – Ilustração do processo de produção de etanol anidro proposto por Brandt *et al.*(1982).

FONTE: Adaptada de JUNQUEIRA (2010)

Foi apresentado na Comissão Nacional Permanente do Benzeno (CNP-Benzeno) de dezembro de 2000, em Brasília/DF, outro processo de destilação extrativa com etilenoglicol, trazendo novas perspectivas para a produção do etanol anidro no Brasil. Em 2001, a CNP concluiu que os processos para a produção de álcool anidro utilizando como agente separador o ciclohexano ou o etilenoglicol são aceitáveis do ponto de vista de proteção da saúde do trabalhador. Segundo a CNP, o uso do ciclohexano permite um menor consumo de vapor, porém requer maiores investimentos e instrumentação mais completa pois utiliza-se um composto inflamável. Além disso, o processo com etilenoglicol permite a construção de unidades com capacidade de produção de 1 milhão de litros por dia, com a utilização de várias colunas desidratadoras e apenas uma recuperadora.

A Petrobras desenvolveu o solvente sintético SOLBRAX CHX 80, à base de hidrocarbonetos alicíclicos, também proposto para a substituição do benzeno. O objetivo era o de fazer o mínimo de modificações nas unidades existentes. Como desvantagem pode-se citar que é um solvente sintético, que deve ser mantido longe de fontes de ignição, chamas e faíscas e evitar contato prolongado com a pele.

Soares (2010) estudou a destilação extrativa salina para produção de etanol anidro em uma coluna de destilação recheada com 5,9 cm de diâmetro interno, seção recheada de 37 cm de altura preenchida com anéis de Raschig de vidro e tamanho característico de 0,73 cm. O autor trabalhou com as duas cargas representativas do processo real de produção de etanol: uma com 7 °GL e outra com 52 °GL, respectivamente, o vinho delevedurado e o flegma. Trabalhou-se com NaCl, CaCl₂, Ca(NO₃)₂, AcNa, AcK e uma mistura dos dois últimos. As análises foram feitas por refratometria e indicaram um enriquecimento em etanol para todos os sais estudados, sendo o AcK e o AcNa os sais mais efetivos, mas não houve quebra do azeótropo. Segundo Soares (2010), o azeótropo não foi “quebrado” possivelmente pela pequena altura da seção recheada, ratificado pelo pequeno gradiente de temperatura. O autor ainda usou em seus experimentos uma carga de vinho delevedurado real, obtida em uma usina localizada em Campos dos Goytacazes. Esta carga apresentou uma tendência ainda maior de

concentração do etanol em comparação às cargas sintéticas, o que, segundo o autor, possivelmente está relacionado com a presença de sais no vinho obtido da usina.

Pode-se perceber que ao longo dos anos procurou-se substituir um determinado composto por outro mais econômico e também menos tóxico. A glicerina atende esses pré-requisitos e ainda ajuda a resolver o problema de sua superprodução.

2.3.2. Simulação de colunas de destilação para produção de etanol anidro

O projeto de uma coluna de destilação é obtido através da solução dos balanços de massa e energia em conjunto com a relação de equilíbrio. Como exemplo, pode-se citar a determinação do estado estacionário de uma coluna contínua, que requer a resolução de sistemas de equações algébricas não-lineares que interagem fortemente. Os métodos de solução destes sistemas são relativamente difíceis e trabalhosos, porém, com o advento dos computadores, este procedimento tornou-se mais fácil e rápido (HENLEY e SEADER, 1981). Sendo assim, o projeto de uma coluna de destilação a partir da simulação é uma prática bem estabelecida e que permite avaliar o efeito global de cada variável de projeto. Na área da destilação azeotrópica/extrativa, a simulação contribui, por exemplo, na avaliação da quantidade de solvente sobre a pureza do destilado. Outra importante aplicação é a escolha do solvente através da construção do mapa de curvas residuais. Estes dois exemplos mostram que a simulação permite uma redução considerável no número de experimentos para aplicação de uma tecnologia em uma unidade industrial.

Black e Ditsler (1974) estudaram a desidratação do etanol a partir do etilenoglicol. Os autores usaram a equação de van Laar modificada na modelagem do equilíbrio de fases. As simulações foram realizadas no pacote computacional UNIVAC 1108 e partiram de uma carga contendo 85,64% em massa de etanol. A coluna extrativa tinha 46 pratos, alimentação do solvente no 43º prato, alimentação de etanol no 22º prato e operava à pressão atmosférica. Trabalharam com a relação solvente/carga igual a 4,09 (base molar). O etanol anidro produzido tinha 16 ppm de água e 1,2 ppm de solvente, em base molar. A coluna de recuperação tinha 9 pratos, alimentação no 5º prato e permitia a recuperação do etilenoglicol com 41 ppm de água como produto de fundo. Os autores ainda fizeram a comparação com o processo que usa o n-pentano. Observou-se que este requer uma coluna com 18 pratos e propicia a produção de um etanol absoluto com teor de água menor do que 3 ppm, sendo a relação solvente/carga de 3,21. Concluiu-se então que o n-pentano é mais econômico em relação ao etilenoglicol.

Barba *et al.* (1985) mostraram via simulação a obtenção do etanol anidro a partir da destilação extrativa com cloreto de cálcio. A não-idealidade da fase vapor também foi considerada, usando a correlação de Hayden O'Connel para o cálculo do segundo coeficiente do virial. A coluna simulada era contínua e também servia para pré-concentração da carga, já que a alimentação era uma solução diluída de etanol. O sal era alimentado no prato do topo a uma concentração de 12% em massa e, partindo do produto da fermentação e de uma coluna com 30 estágios (22 estágios de desidratação e 8 estágios de pré-concentração) operando a pressão atmosférica, era obtido um produto com 99% de etanol em massa. A fim de verificar o desempenho do modelo, os autores ainda fizeram experimentos usando uma coluna de destilação contínua, de 5 cm de diâmetro e com três seções recheadas de 60 cm. Durante o regime transiente, foram recolhidas amostras do destilado, analisando-as por refratometria. A análise por densidade também foi aplicada. O modelo desenvolvido foi testado para oito experimentos em diferentes condições operacionais, apresentando boa capacidade de predição, com desvio máximo de 1,5% na composição do destilado.

Chianese e Zinamosca (1990) simularam a destilação azeotrópica usando benzeno como *entrainer*. A simulação incluiu a primeira destilação do processo de produção de etanol, realizada para atingir o ponto próximo ao azeótropo (ver seção 2.2). O produto de topo desta coluna alimentava o sexto prato da coluna azeotrópica, que tinha 29 estágios e operava a pressão atmosférica. O etanol anidro era obtido como produto de fundo. O produto de topo da coluna azeotrópica possuía a concentração próxima ao azeótropo ternário e, quando condensado, dava origem a duas fases. A fase rica em benzeno era reciclada para a coluna azeotrópica. A fase aquosa era encaminhada a uma coluna de recuperação. Os autores ressaltaram que a eficiência da separação depende da concentração de benzeno nos estágios da coluna, que deve ser em torno de 40% da fase líquida (base mássica). Através das equações de balanço de massa e energia em conjunto com as relações de equilíbrio e somatório das frações molares (equações MESH – *Mass balance, Equilibrium relation, fraction Summations and energy balance*, HENLEY E SEADER, 1981) e usando o modelo NRTL para descrição da fase líquida, foi obtido o perfil de concentração na coluna azeotrópica. O etanol anidro produzido tinha concentração de 99,3% (base mássica) e a coluna azeotrópica requeria 1060 kcal/kg de etanol.

Restrepo e Arias (2003) simularam uma coluna de destilação extrativa salina. Para quebrar o azeótropo etanol-água propuseram o CaCl_2 na concentração mássica de 16,7% em base livre de sal. O equilíbrio de fases foi modelado usando a equação de NRTL-e, desenvolvida especialmente para sistemas eletrolíticos. A coluna extrativa operava à pressão atmosférica e tinha 22 estágios (contando o refeedor e o condensador), alimentação de sal no 21º prato e alimentação da solução de etanol no 16º prato. Esta última era uma corrente de vapor saturado constituída de 20% de etanol e 80% de água em base molar. Com essa configuração, o etanol obtido apresentou fração molar de 0,99998. Os autores ainda ressaltaram que a proposta ainda permite menor gasto energético comparando seus resultados com o trabalho de outros autores.

Em 2005, Gil *et al.* simularam a desidratação do etanol pela destilação extrativa utilizando uma mistura de etilenoglicol e glicerol. As simulações foram feitas no software *Aspen Plus* e o processo consistia em duas colunas de destilação contínuas. A coluna de destilação extrativa era constituída de 20 estágios e operava a pressão atmosférica com alimentação de etanol no 12º estágio e de solvente no 4º estágio, enquanto que a coluna de recuperação da mistura de solventes tinha 8 estágios e operava a uma pressão de 150 mmHg. O solvente era constituído de 60% de etilenoglicol e 40% de glicerol e a relação S/F foi de 0,8. Os autores obtiveram um destilado com 99,926% em etanol. Também mostraram que o glicerol é mais efetivo em relação ao etilenoglicol pois nas simulações realizadas, quanto mais rica em glicerol a mistura de solventes, maior a pureza do álcool, às custas de um aumento no gasto de energia.

Em 2006, os mesmos pesquisadores simularam a desidratação do etanol pela destilação extrativa com glicerol. As colunas utilizadas na simulação eram menores do que as do estudo anterior: a extrativa tinha 18 estágios e a coluna de recuperação do glicerol tinha 6; a primeira operava à pressão atmosférica e a outra na pressão de 15 mmHg. O glicerol era adicionado à coluna extrativa pelo 3º estágio a uma relação S/F=0,4 (base molar) e o etanol, na composição do azeótropo e como líquido saturado, pelo 10º estágio. Para que o solvente fosse alimentado na temperatura de 80 °C, este passava por um trocador de calor, já que saía da coluna recuperadora a mais de 150 °C. Com esta configuração, obteve-se um destilado com 99,57% de etanol. É mostrado na Tabela 3 a comparação que os autores fizeram com simulações feitas por outros autores. Pode-se ver nesta Tabela que o glicerol é o solvente mais econômico e que só perde para um processo que não é destilação: uso de peneiras moleculares. Vale lembrar que além dos baixos consumos energéticos, o menor investimento

inicial e o menor custo de operação também fazem da destilação extrativa uma tecnologia atrativa para desidratação do etanol (UYAZÁN *et al.*, 2006).

Tabela 3 – Consumo de energia em diferentes processos de desidratação do etanol obtidos via simulação.

Tipo de processo	kJ/kg de etanol
Destilação azeotrópica com ciclohexano (Chianese e Zinamosca, 1990)	4853
Destilação extrativa com acetato de potássio (Ligero e Ravagnani, 2003)	9270
Destilação extrativa com cloreto de cálcio (Llano e Aguilar, 2003)	1998 (sem contar a recuperação do sal)
Destilação extrativa com etilenoglicol (Meirelles, 1992)	1760
Destilação azeotrópica com gasolina (Chianese e Zinamosca, 1990)	3180
Pervaporação (Barba e Meirelles, 1997)	4602
Peneiras moleculares (Carmo e Gubulin, 1997)	1430
Destilação extrativa com glicerol (Gil <i>et al.</i> , 2006)	1473

Fonte: UYAZÁN *et al.* (2006)

A temperatura de alimentação de solvente é uma variável importante no processo de destilação extrativa. Se este estiver com temperatura elevada, irá acarretar em vaporização da água e a pureza do destilado será comprometida. Para compensar, é necessário uma alta razão de refluxo. Consequentemente, a demanda por energia aumentará. Uyazán *et al.* recomendam temperaturas entre 70 e 80 °C se o glicerol for usado. Outra questão importante é a pressão de operação da coluna de recuperação. O glicerol sofre decomposição quando aquecido até próximo a 280 °C, abaixo de seu ponto de ebulição à pressão atmosférica (1 atm), gerando acroleína que é um composto tóxico (DIAS *et al.*, 2008). Sendo assim, é necessário que a operação seja a pressões menores do que a atmosférica.

Já em 2008, Gil *et al.* simularam a destilação extrativa com etilenoglicol e cloreto de cálcio para produção de etanol anidro. Os autores visavam melhorar o comportamento do etilenoglicol, combinando-o com o efeito salino e ainda resolver os problemas de dissolução e transporte do sal, relacionados ao processo HIAG. Nesta proposta, não há a necessidade de separar o sal do solvente, o que permite uma economia de energia. O trabalho foi desenvolvido no software *Aspen Plus* e o modelo termodinâmico NRTL-e foi usado para modelar o equilíbrio de fases. A coluna de destilação extrativa operava na pressão atmosférica e tinha 18 estágios; já a coluna de recuperação operava a 0,2 atm para evitar degradação do solvente e possuía 11 estágios. A alimentação do solvente ocorria no 3º estágio. O etanol era alimentado no 12º estágio como líquido saturado e na fração molar de 0,88 em etanol. O solvente regenerado passava por um trocador de calor e aquecia a carga de etanol. Essa característica proporcionou a economia da energia necessária para aquecer a carga. Por conta disso, o processo estudado mostrou-se mais econômico até em relação à adsorção com

peneiras moleculares, apresentando energia líquida requerida de 1425 kJ/kg de etanol e permitindo a produção de um destilado com 99,63% de etanol.

Dias *et al.* (2008) simularam um processo alternativo de desidratação de etanol através do glicerol, empregando apenas uma coluna de destilação. A coluna simulada tinha 35 estágios de equilíbrio, operava a uma pressão de 60 kPa e permitia a obtenção de um destilado com 98,5% de etanol. Neste caso, é indispensável que a operação da coluna extrativa seja numa pressão menor do que a pressão atmosférica, a fim de evitar a decomposição do glicerol. Segundo os autores, esta configuração requer menor investimento em equipamentos e menores custos operacionais e de controle. Na Figura 7 é apresentada a proposta dos autores. Pode-se ver nesta figura uma retirada lateral de vapor d'água. Para efeito de comparação, os autores simularam o uso do etilenoglicol nessa mesma configuração. Concluíram que o uso do glicerol resulta em um consumo de energia 15% superior em relação ao etilenoglicol. Porém, a perda de solvente é 25 vezes menor. Além disso, vale mais uma vez mencionar que o aumento da disponibilidade do glicerol como subproduto do biodiesel e as vantagens ambientais fazem do glicerol um composto atrativo para desidratação do etanol.

Ravagnani *et al.* (2010) fizeram simulações da produção de etanol anidro com etilenoglicol (MEG) e tetraetilenoglicol, separadamente. O trabalho foi desenvolvido no simulador HYSYS. A proposta dos autores era a de substituir o MEG devido a sua toxidez. Através da análise das curvas de resíduo do sistema água-etanol-tetraetilenoglicol, comprovou-se a viabilidade termodinâmica do processo. Foi simulado o uso do tetraetilenoglicol em um processo convencional, aquele em que se utilizam duas colunas de destilação. A coluna extrativa possuía 50 estágios, alimentação de solvente e de etanol no 3º e 45º estágio, respectivamente. A fração molar de etanol na alimentação era de 0,85 e no destilado foi de 0,9914. Os autores obtiveram como resultado um consumo energético 30% maior em relação ao MEG, que por sua vez possibilitou a obtenção de um destilado com fração molar de 0,9908 em etanol, usando uma coluna com 40 estágios. Os autores justificaram o maior gasto energético para o solvente proposto lembrando que o MEG possui calor de vaporização menor do que o tetraetilenoglicol. Os autores também concluíram que a proposta necessita que a coluna extrativa seja maior. Contudo, eles argumentam que a substituição é vantajosa devido ao solvente vigente ser tóxico.

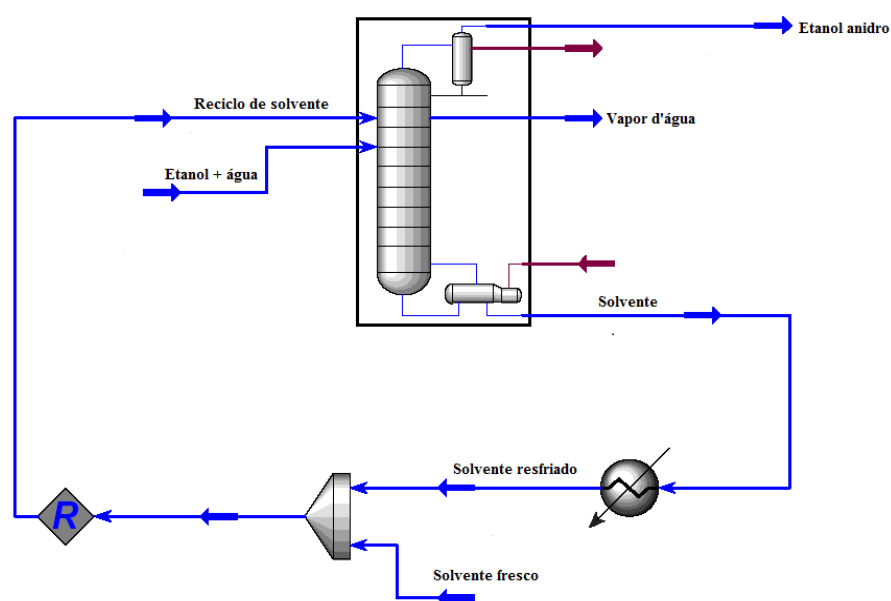


Figura 7 – Processo de desidratação de etanol simulado por Dias *et al.* (2008).
Fonte: DIAS *et al.* (2008)

Bastidas *et al.* (2010) usaram o simulador de processos *Aspen Plus* para comparar as tecnologias existentes para desidratação do etanol. Foi simulada a destilação azeotrópica com ciclohexano, usando o modelo NRTL para descrever a fase líquida. Assim como no processo com benzeno, o etanol anidro é recolhido como produto de fundo e o produto de topo, ao ser resfriado, forma um azeótropo heterogêneo. A fase orgânica, constituída de 92,05% de ciclohexano, 7,65% de etanol e 0,29% de água, voltava à coluna azeotrópica. Já a fase aquosa, com 64,56% de etanol, 28,19% de água e 7,23% de ciclohexano, era encaminhada para a coluna de recuperação. Os resultados mostraram a obtenção de um destilado com 99,5% de etanol. A coluna azeotrópica possuía 30 estágios, e a alimentação era constituída de etanol azeotrópico. Também foi simulado o processo com etilenoglicol, este permitindo a obtenção do etanol com a mesma pureza em uma coluna com 21 estágios. Os autores mostraram que a destilação extrativa é mais econômica em relação à azeotrópica.

Jing *et al.* (2010) propuseram um modelo para a destilação extrativa em batelada. Partindo dos balanços de massa e energia e assumindo *hold up* constante nos pratos, este modelo permitiu a simulação do perfil de concentração e de temperatura do refeedor e dos estágios da coluna. Para validação do modelo foram realizados experimentos a pressão atmosférica em uma unidade de destilação, em batelada, de 3 cm de diâmetro com seção recheada de 1 m, utilizando o etilenoglicol como *entrainer*. As simulações mostraram a obtenção do etanol com pureza de 99,75%. Os desvios máximos em relação aos experimentos foram de 0,39% na composição do destilado e 4,19% na composição do produto de fundo. Visto os baixos desvios, os autores aconselham o uso do modelo para projetar sistemas de destilação em batelada.

2.4. Colunas de destilação recheadas

A etapa seguinte ao projeto do número de estágios necessários para uma determinada separação é a escolha dos equipamentos. Ela deve ser feita visando a maior eficiência no processo. A eficiência na destilação depende da criação e utilização da área de contato entre o líquido e o vapor, uma vez que maiores áreas de contato propiciam maiores eficiências de transferência de massa. Os dispositivos para contato entre o líquido-vapor mais utilizados são de dois tipos: pratos e recheios.

Os pratos são dispositivos de contato onde os estágios são separados uns dos outros, isto é, cada prato é um estágio. A mistura entre o líquido e o vapor é feita através da dispersão do gás no líquido. Após o contato entre o líquido e o vapor, as fases são separadas (HENLEY e SEADER, 1981).

Os recheios são dispositivos de contato contínuo, ou seja, não há separação entre os estágios. Eles podem ainda ser de dois tipos: randômicos e estruturados. Os recheios randômicos são recheios discretos, de forma geométrica bem definida (cilindros, selas) que são dispostos aleatoriamente na coluna. Os recheios estruturados são feitos sob medida para um determinado diâmetro e se constituem, a grosso modo, de placas metálicas dispostas paralelamente. A turbulência causada pelo escoamento tortuoso na superfície dos recheios aliada à criação de elevadas áreas de contato líquido-vapor auxiliam a transferência de massa. Conforme é mostrado na Figura 8, nestes dispositivos as fases são separadas apenas nos pontos terminais da seção recheada. As colunas de recheio, com a ajuda da gravidade, criam área de transferência de massa pela ação do líquido percolando sobre o recheio.

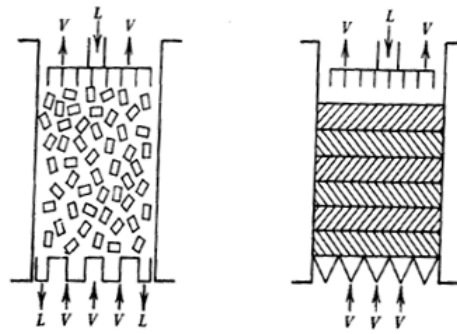


Figura 8 – Ilustração do contato líquido-vapor em recheios randômicos (esquerda) e estruturados (direita).

Fonte: HENLEY e SEADER (1981)

Kister (1992) citou as vantagens das colunas recheadas, a saber:

- Operação a vácuo - As torres recheadas apresentam menores ΔP por estágio teórico ou unidade de transferência de massa em relação aos pratos. Isto é benéfico para aplicações em baixa pressão ou a vácuo. Por exemplo, a queda de pressão gerada em pratos é, aproximadamente, 0,15 psi, ao passo que para os recheios randômicos o ΔP é de 0,04 psi e para os recheios estruturados, cerca de 0,02 psi;
- *Revamp* para operações a vácuo - Visto a baixa perda de carga que os recheios proporcionam, se a pressão de *revamp* for otimizada, o uso dos recheios também levará a maiores capacidades, economia de energia e melhoria na separação;
- Colunas de pequenos diâmetros - Em colunas de diâmetros inferiores a 1 m, a instalação e manutenção dos pratos são dificultadas. Os pratos devem ser flangeados, o que aumenta muito o custo de cada unidade. Os recheios são mais baratos, portanto, uma alternativa mais desejável;
- Sistema corrosivo - Quando o líquido for corrosivo, como em alguns casos de absorção gasosa, devem-se usar recheios de carvão sinterizado ou grafite, que apresentam alta resistência corrosiva. Os recheios estão disponíveis numa maior variedade de materiais do que os pratos. Recheios plásticos e cerâmicos são mais baratos do que os pratos destes materiais;
- Altas capacidade e eficiência combinadas - Como a capacidade de uma torre recheada é maior do que uma torre de pratos de mesmo diâmetro, um recheio menor e, portanto mais eficiente, poderá suportar essa capacidade. A grande variedade de tamanhos e de tipos de recheios permite uma otimização entre eficiência e capacidade;
- Alta capacidade em sistemas que formam espuma - Em colunas de prato, a tendência para formação de espuma é maior devido à alta velocidade do vapor e grande turbulência. As torres de recheio, em geral, produzem filmes, ao invés de gotas, sendo então, mais resistentes ao arraste, quando existe formação de espuma no líquido;
- *Hold up* de líquido - Os recheios apresentam menor retenção de líquido. Quando ocorre polimerização ou degradação térmica dos líquidos de processo a alta temperatura e faz-se necessário minimizar o tempo de residência na coluna, um menor *hold up* é uma característica desejável. Além disso, a retenção de líquido deve ser mínima a fim de melhorar a separação das substâncias;

- Operação em batelada – Como o *hold up* de líquido é menor, maiores quantidades de líquidos podem ser retirados como produto final.

O projeto de colunas recheadas depende, além do sistema a ser separado, de fatores como queda de pressão, capacidade de produção e distribuidores de líquido. Dependendo das vazões de operação, podem ocorrer problemas que irão interferir na eficiência do recheio, tais como arraste, inundação, má distribuição de líquido e gotejamento (HENLEY e SEADER, 1981). A escolha do recheio a fim de minimizar estes problemas é uma etapa preliminar importante para o desempenho do processo.

2.4.1. A evolução dos recheios randômicos

As primeiras aplicações dos recheios randômicos ocorreram por volta de 1820, quando bolas de vidro com 25 mm de diâmetro foram usadas em alambiques de álcool. Em 1847 foi patenteada uma coluna de destilação recheada com coque. Ainda no século XIX, obteve-se sucesso com o uso de elementos esféricos. Visando a diminuição dos custos, passou-se a utilizar recheios não-uniformes como pedaços de vidro, pedras, brita e quartzo, o que levou à elevada má distribuição de líquido, com graves consequências especialmente para colunas de diâmetros maiores. Isto restringiu o uso dos recheios às unidades piloto ou a processos comerciais em pequena escala, bem como a serviços corrosivos, como absorção de ácido sulfúrico, devido à variedade de materiais resistentes à corrosão em que os recheios são produzidos (CALDAS e LACERDA, 1988).

A evolução dos recheios randômicos é tradicionalmente dividida em três gerações. A primeira geração (1907-1950) começou com o alemão Raschig patenteando um recheio em forma de anel, com a altura igual ao diâmetro. Estes recheios ficaram conhecidos como anéis de Raschig. Devido à sua geometria, os anéis de Raschig são recomendados em casos de vibração severa e possibilidade de pancadas. Eles são produzidos em cerâmica, vidro, metal e, eventualmente, em plástico. O segundo recheio mais antigo são as selas de Berl, que apresentam melhor aerodinâmica, a fim de proporcionar menor perda de carga no escoamento do vapor e aumentar a capacidade da coluna. As selas de Berl são encontradas em metal, plástico e cerâmica. Na tentativa de aumentar a área superficial, foram desenvolvidos os anéis de Lessing, dividindo os anéis de Raschig diametralmente com uma parede. Quando a coluna opera logo abaixo da condição de inundação, os anéis de Raschig são levemente menos eficientes em relação às selas de Berl. Porém, a vazões inferiores, a eficiência dos anéis é bem pior (CALDAS e LACERDA, 1988). Na Figura 9 são mostrados os recheios citados anteriormente.

Na segunda geração (1950-1970) foram produzidos os anéis de Pall, as selas Intalox e Super Intalox e o Hy-Pak. O primeiro foi desenvolvido cortando-se algumas “janelas” nos anéis de Raschig e dobrando-as para dentro. As aberturas fizeram com que o atrito diminuísse, melhorando a distribuição do líquido e a molhabilidade do recheio. Os anéis de Pall apresentam maior capacidade e eficiência e menor queda de pressão do que a primeira geração de recheios. São fabricados em metal, plástico e cerâmica. As selas Intalox são um melhoramento das selas de Berl para que dois elementos adjacentes não ficassem com líquido retido, evitando poças de líquido estagnante e mudanças bruscas na direção do gás. Isto resultou em maior capacidade, maior eficiência e menor queda de pressão. Podem ser encontradas em cerâmica, metal e plástico. As selas Super Intalox foram desenvolvidas

criando aberturas nas selas Intalox, além de criar reentrâncias para aumentar a área superficial. A drenagem foi favorecida, eliminando ainda mais a retenção de líquido. Elas são fabricadas em cerâmica e plástico e tem maior capacidade e eficiência do que as selas Intalox. O Hy-Pak é semelhante ao anel de Pall, com maior número de aberturas para aumentar a área superficial. Ele é fabricado apenas em metal e apresenta maior capacidade para a mesma eficiência, se comparado ao anel de Pall. Na Figura 10 são mostrados os recheios de segunda geração (KISTER, 1992).

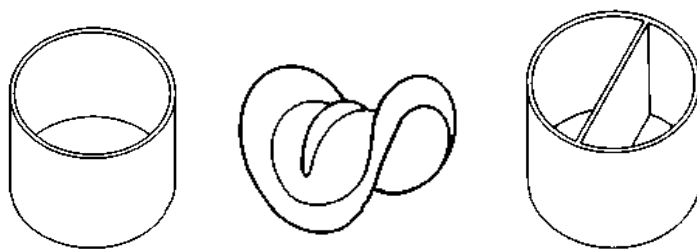


Figura 9 - Recheios randômicos de primeira geração.
Da esquerda para a direita: anel de Raschig, sela de Berl e anel de Lessing
Fonte: KISTER, 1992

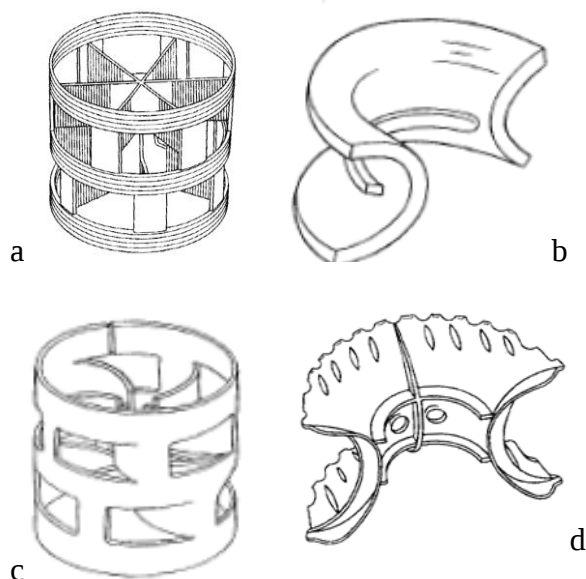


Figura 10 - Recheios randômicos de segunda geração.
a) anel de Pall, b) sela Intalox, c) Hy-Pak, d) sela Super Intalox
Fonte: HENLEY e SEADER, 1981

A terceira geração de recheios randômicos teve início em meados dos anos 70 e está em vigor até a presente data. Os tipos de recheios mais difundidos surgiram de modificações nos anéis de Pall e nas selas Intalox. O IMTP (*Intalox Metal Tower Packing*) combina os espaços vazios e a boa distribuição de área dos anéis de Pall com baixo atrito proveniente do formato aerodinâmico das selas. Se comparados aos anéis de Pall, apresentam um formato mais aberto, acarretando melhor distribuição do líquido e uma maior resistência mecânica e a problemas de entrelaçamento. Para a mesma capacidade, o IMTP é mais eficiente do que as selas Intalox de cerâmica e do que os anéis de Pall também metálicos. O IMTP só é encontrado em metal e foi projetado especialmente para uso em serviços de destilação, onde as vazões mássicas de líquido e de vapor são similares em ordem de grandeza. Outro recheio comum é o CMR (*Cascade Mini-Rings*), um anel semelhante ao anel de Pall, diferindo apenas na relação altura/diâmetro que é de 1:3 em vez de 1:1. A menor altura orienta as partículas, quando jogadas na torre, a se posicionarem com a parte mais aberta virada para o escoamento do vapor, reduzindo assim o atrito e expondo uma maior área para a transferência de massa. O CMR está disponível em metal, plástico e cerâmica. Cortando-se o anel de Pall ao meio, um novo recheio é produzido, o Levapak ou Chempak. O corte expõe e ativa algumas áreas que ficavam inutilizadas nos anéis de Pall, aumentando a eficiência. Nesta geração também foram propostos recheios de formas inovadoras, como o Jaeger Tri-Packs, que em vez das formas clássicas cilíndrica ou de sela, é esférico. Isto possibilita maior espaço vazio e melhor distribuição de líquido, minimizando o acúmulo de líquido estagnado. Este recheio está disponível em metal e plástico (KISTER, 1992). Na Figura 11 encontram-se alguns recheios de terceira geração.

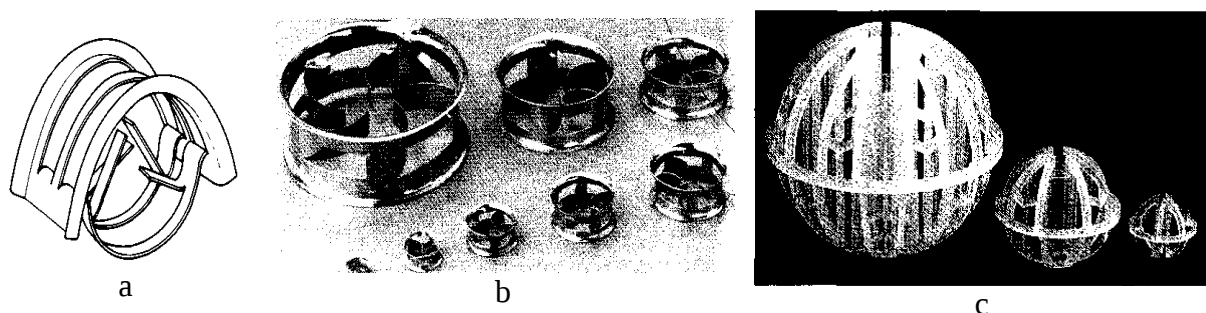


Figura 11 - Recheios randômicos de terceira geração.

a) IMTP, b) CMR, c) Jaeger Tri-Packs

Fonte: KISTER (1992)

2.5. O glicerol

O glicerol, 1,2,3 propanotriol, é um líquido oleoso, incolor, inodoro e viscoso. O nome origina-se da palavra grega *glycos* que significa doce. É solúvel em água e álcool em todas as proporções e pouco solúvel em éter, acetato de etila e dioxano. É insolúvel em hidrocarbonetos. Foi descoberto por Scheele, em 1779, no processo de saponificação de azeite de oliva. O termo glicerol refere-se ao composto puro, enquanto que o termo glicerina é aplicado a compostos comerciais com pureza mínima de 95%. O produto obtido com o biodiesel tem pureza menor que 95% e é conhecido como glicerina bruta. Desde 1959 o glicerol é reconhecido como um composto atóxico, sendo permitida sua adição a alimentos.

No Brasil, seu uso em produtos alimentícios é assegurado pela Resolução de nº 386 de 5 de agosto de 1999. Estudos mostraram que a administração de 5% de glicerol em animais e humanos pode causar apenas uma leve irritação na pele devido à retirada de água em função de seu forte poder higroscópico (ARRUDA *et al.*, 2007). Na Tabela 4 são mostradas algumas das propriedades físicas do glicerol.

Tabela 4 – Algumas propriedades do glicerol.

Fórmula molecular	CH ₂ (OH)CH(OH)CH ₂ (OH)
Peso molecular	92,09
Ponto de ebulição a 1 atm	290 °C
Ponto de fusão a 1 atm	18 °C
Massa específica a 25 °C	1,262 g/cm ³
Viscosidade	939 cP

Fonte: ARRUDA *et al.* (2007)

Tradicionalmente, o glicerol é obtido como subproduto da saponificação. Pode também ser produzido via fermentação, rota que aumenta seu custo final. A sua obtenção através de derivados de petróleo por cloração a altas temperaturas entrou em declínio pois os subprodutos gerados são prejudiciais ao meio ambiente. As aplicações do glicerol são inúmeras, desde a adição a produtos alimentícios até usos terapêuticos, em diagnósticos de doenças, produção de resinas, processamento de tabaco e explosivos (ARRUDA *et al.*, 2007). Recentemente, novos usos do glicerol estão sendo propostos, motivados pela questão do biodiesel.

A glicerina bruta obtida na reação de transesterificação é constituída por 80% de glicerol e o restante é sabão, álcool, ácidos graxos e sais. O mercado, por sua vez, é muito mais favorável à glicerina já purificada, o que requer processos caros. A aplicação direta da glicerina em processos industriais é uma alternativa que contribui para a solução dos problemas gerados na cadeia produtiva do biodiesel (SILVA, 2009).

A valorização dos subprodutos do biodiesel, como a torta das oleaginosas e a própria glicerina, é uma das condições para que o biocombustível seja competitivo em relação ao diesel de petróleo. As indústrias que utilizam o glicerol não conseguirão absorvê-lo no ritmo acelerado em que será produzido. Tendo isto em vista, o presente trabalho propõe o uso do glicerol como solvente no processo de destilação extrativa para produção de etanol, pois sabe-se que o glicerol é capaz de alterar o equilíbrio líquido-vapor do sistema água-etanol (LEE & PAHL, 1985). Em adição, o custo do solvente ficará menor devido à maior oferta. Esta alternativa também está associada a uma vantajosa integração dos processos de produção de biodiesel e de etanol anidro, formando uma biorrefinaria, conforme é mostrado na Figura 12. A glicerina substituiria o etilenoglicol na tecnologia vigente de desidratação do etanol no Brasil, que utiliza o etilenoglicol como solvente. Ravagnani *et al.* (2010) ressaltaram que o etilenoglicol é tóxico, além de ser um composto derivado do petróleo.

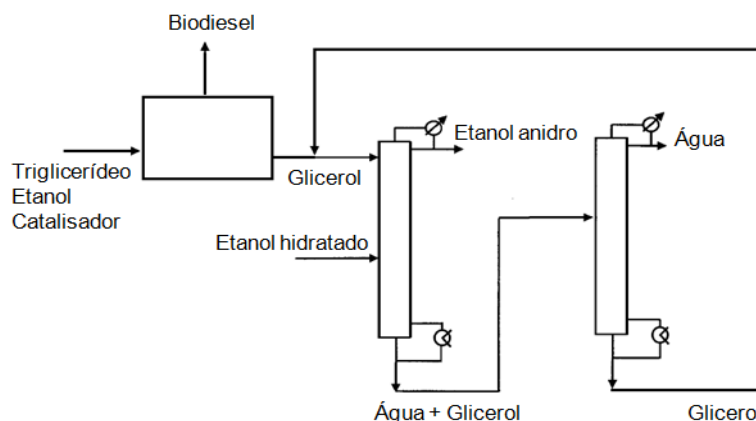


Figura 12 – Conceito de biorrefinaria envolvendo o biodiesel e o etanol anidro.
Fonte: Adaptada de LEI *et al.* (2005)

2.6. Equilíbrio líquido-vapor do sistema água-etanol-glicerol

Lee e Pahl (1985) estudaram o efeito de onze solventes no equilíbrio líquido-vapor do sistema água-etanol utilizando uma célula de equilíbrio semelhante à de Othmer com volume de 500 mL, desenvolvida pelos autores, onde o líquido alimentado permanecia em ebulição até temperatura constante. Os autores concluíram que os glicóis são mais seletivos do que outros solventes orgânicos para a desidratação do etanol. O glicerol foi o solvente mais seletivo, permitindo a quebra do azeótropo e um maior efeito sobre o equilíbrio do sistema original. Na Figura 13, os dados dos autores encontram-se plotados junto com dados de ELV do sistema etanol-água. Percebe-se claramente a influência do solvente e a consequente “quebra” do azeótropo. Estes foram os únicos dados de equilíbrio do sistema etanol-água-glicerol encontrados na literatura.

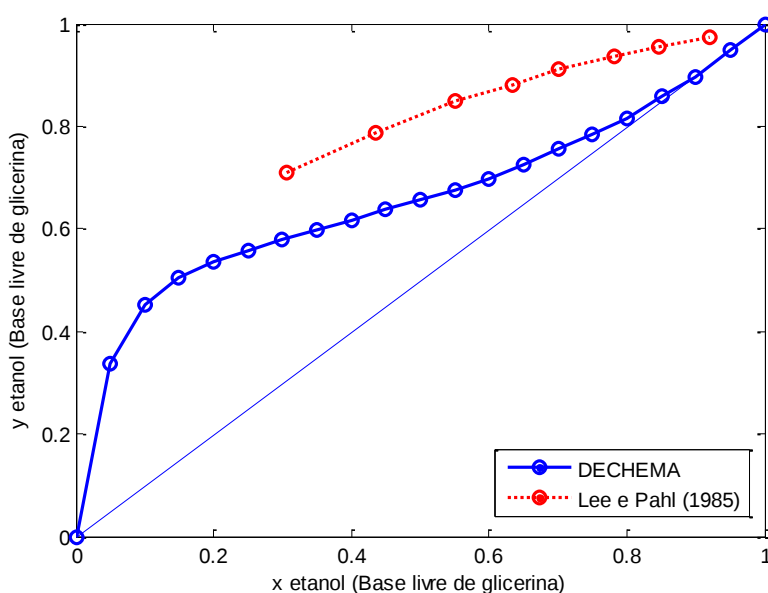


Figura 13 – Efeito do glicerol sobre o ELV do sistema etanol-água.

2.7. Considerações acerca da Revisão Bibliográfica

A partir dos trabalhos apresentados, o glicerol parece ser um solvente adequado para ser empregado na obtenção do etanol anidro. A revisão mostrou que atualmente existem muitos trabalhos de simulação de colunas de destilação empregando o glicerol, em detrimento dos trabalhos experimentais. Na maioria das pesquisas realizadas acerca do glicerol, as colunas de pratos foram empregadas para a obtenção do etanol anidro. Colunas de destilação recheadas tem a vantagem do baixo custo e podem ser facilmente empregadas até em pequenas destilarias. Outro ponto importante é a escassez de dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água-glicerol. Sem esses dados, o projeto de colunas de destilação não pode ser feito adequadamente, dificultado o *scale-up* do processo. Diante disso, essa dissertação tem o objetivo de avaliar tecnicamente o uso do glicerol como solvente na desidratação do etanol, realizando experimentos em uma coluna de destilação recheada e promover a simulação da mesma, visando a aplicação da tecnologia em uma unidade industrial.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo é dividido em quatro itens, nos quais são descritos os materiais, a unidade de destilação, o procedimento experimental e a metodologia de análise das amostras.

3.1. Materiais

Utilizou-se água destilada obtida no Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis (LTAB), localizado nas dependências do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Também foram usados no preparo das soluções os seguintes componentes:

- Álcool Etílico Absoluto P.A. ACS (Etanol), dosagem mínima 99,8%, obtido de VETEC QUÍMICA FINA LTDA., Rio de Janeiro;
- GLICEROL P.A. ACS, dosagem mínima 99,5%, obtido de VETEC QUÍMICA FINA LTDA., Rio de Janeiro.

Trabalhou-se com soluções etanol-água nas frações molares de 0,2, 0,4, 0,6 e 0,85. A quantidade de glicerina adicionada, em cada caso estudado, foi escolhida com base na publicação de Furter (1974). O autor afirmou que um agente separador líquido na destilação extrativa normalmente é encontrado numa concentração que varia entre 50 e 90% da fase líquida. Sendo assim, trabalhou-se com três concentrações de glicerol, 50, 70 e 90%, a fim de observar a influência da quantidade de glicerol na concentração dos produtos obtidos. Neste trabalho, para mencionar a quantidade de glicerol em cada ensaio, ao invés do valor percentual, será usada a relação solvente/carga, S/F, definida pela equação 1. Dessa forma, foram realizados experimentos com três valores de S/F diferentes: 0,5, 0,7 e 0,9.

$$S / F = \frac{massa_{glicerina}}{massa_{EtOH + H_2O}} \quad (1)$$

3.2. Unidade Experimental

Os experimentos foram realizados em uma coluna de destilação que opera em modo batelada e encontra-se nas dependências do LTAB. A coluna possui um balão com capacidade para 6 litros e uma seção recheada com anéis de Raschig de dimensão característica de 0,73 cm, feitos de vidro. A seção recheada tem dimensões de 37 cm de altura e 5,9 cm de diâmetro interno. No topo da coluna há um condensador tipo Gram de 50 cm, com tubo em forma de serpentina e junta esmerilhada. A unidade ainda é composta de uma manta de

aquecimento de 750 W de potência acoplada a um regulador de voltagem. No topo e no fundo da seção recheada há uma válvula de três vias, por onde as amostras são recolhidas. A temperatura do topo e do fundo são medidas utilizando termômetros. Na Figura 14 é apresentada uma ilustração da unidade descrita anteriormente. A Figura 15 e a Figura 16 mostram fotos da unidade experimental.

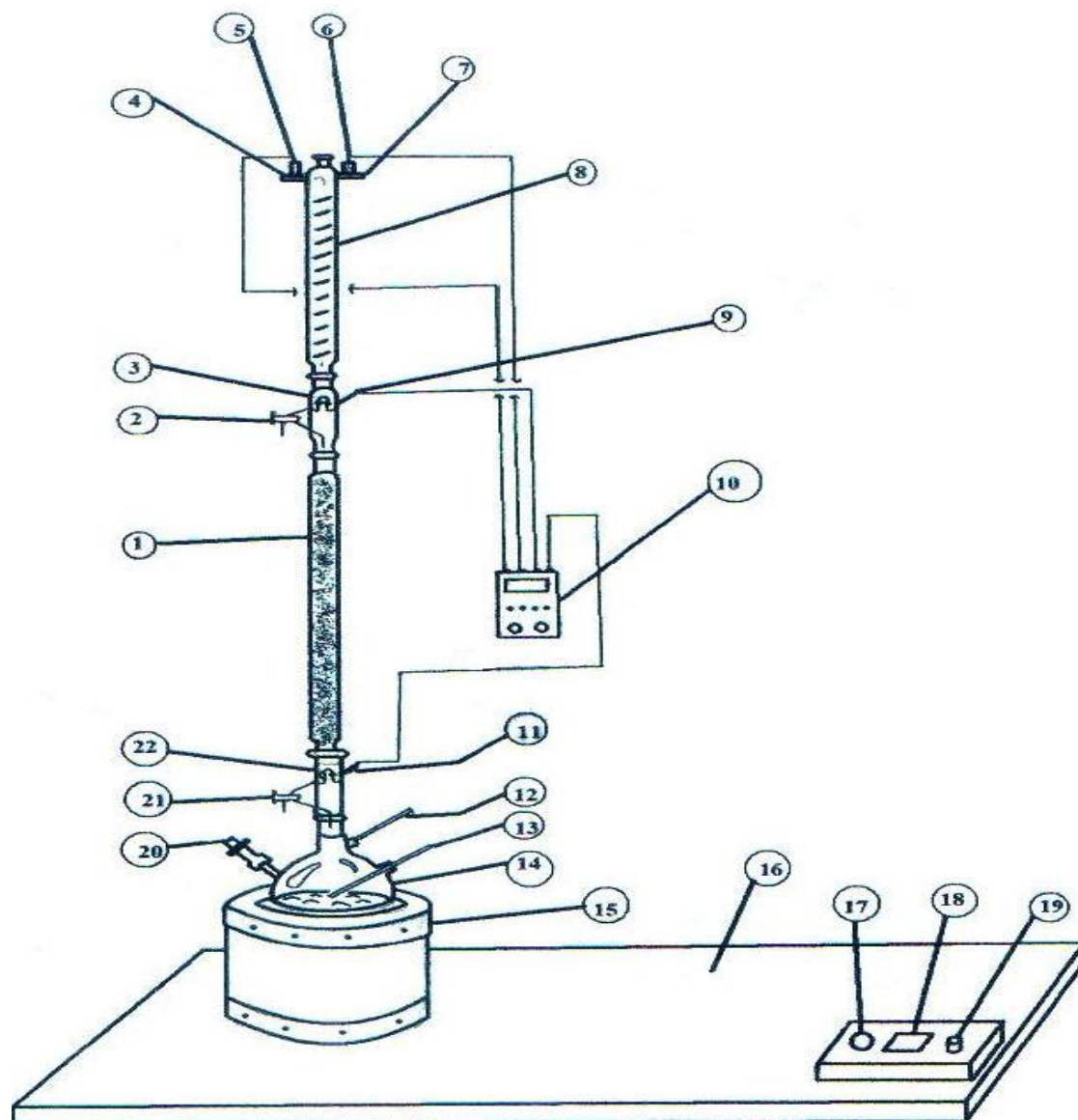


Figura 14 – Representação esquemática da unidade experimental utilizada neste estudo.

1) coluna de recheio; 2) válvula de três vias do topo; 3) campânula do topo; 4) entrada de água do condensador; 5) termopar da entrada do condensador; 6) termopar da saída do condensador; 7) saída de água do condensador; 8) condensador; 9) termopar do topo da coluna; 10) seletor e indicador de temperatura; 11) termopar da base da coluna; 12) termômetro da fase vapor; 13) termômetro da fase líquida; 14) balão de vidro; 15) manta de aquecimento; 16) bancada; 17) indicador de tensão; 18) indicador de corrente e amperagem; 19) controlador de potência do aquecedor; 20) alimentação da mistura em estudo; 21) válvula de três vias do fundo; 22) campânula do fundo.

Fonte: SOARES, 2010



Figura 15 – Foto da unidade experimental usada neste estudo.
Fonte: SOARES, 2010



Figura 16 – Visualização mais detalhada da seção recheada.
Fonte: SOARES, 2010

3.3. Procedimento Experimental

Inicialmente, o balão foi preenchido com os componentes etanol, água e glicerina nas quantidades necessárias para cada concentração descrita no item 3.1. Os volumes de etanol e de água foram determinados arbitrando-se um volume total de solução (em geral 2,5 litros) e, a partir da fração molar desejada, calcularam-se os respectivos volumes. Devido a alta viscosidade da glicerina, este componente foi adicionada com base na massa calculada pela equação 1.

Na sequência, o sistema foi fechado, acionou-se a corrente de água do condensador e a manta de aquecimento foi ligada em sua potência máxima. Após a observação do início do refluxo de topo, o sistema operou por duas horas e meia a refluxo total, monitorando-se as temperaturas do topo e do fundo em intervalos de 15 minutos. O tempo de operação foi o suficiente para a estabilização das temperaturas por, no mínimo, meia hora, permitindo assegurar que o regime permanente fora estabelecido. Ao final, foram retiradas

simultaneamente as amostras do topo e do fundo. O intervalo de tempo em que as amostras foram recolhidas foi computado com o auxílio de um cronômetro. Em seguida, as amostras foram pesadas, resfriadas até a temperatura ambiente e analisadas. Com isso, obteve-se o dado de vazão mássica no topo e no fundo da seção recheada. Estes dados de vazão são necessários para estimativa do HETP e também na simulação. Todos os experimentos foram realizados em triplicata e a pressão atmosférica.

3.4. Metodologia de análise das amostras

Neste trabalho, a metodologia de análise foi modificada em relação ao trabalho de Soares (2010), que usou a mesma unidade apresentada no item 3.2 e determinou a composição das amostras através da análise do índice de refração. O mesmo autor ressaltou que o índice de refração do sistema etanol-água apresenta um ponto de máximo, fato também verificado por Zemp (1989), conforme mostra a Figura 17. Esta característica faz com que um único índice de refração corresponda a dois valores de concentração diferentes. Para resolver este problema, os autores diluíram as amostras a fim de garantir o deslocamento da concentração real para a região diluída no álcool, onde a curva de calibração é monotonicamente crescente. A quantidade de água adicionada foi registrada e através de balanço de massa, a concentração real foi calculada.

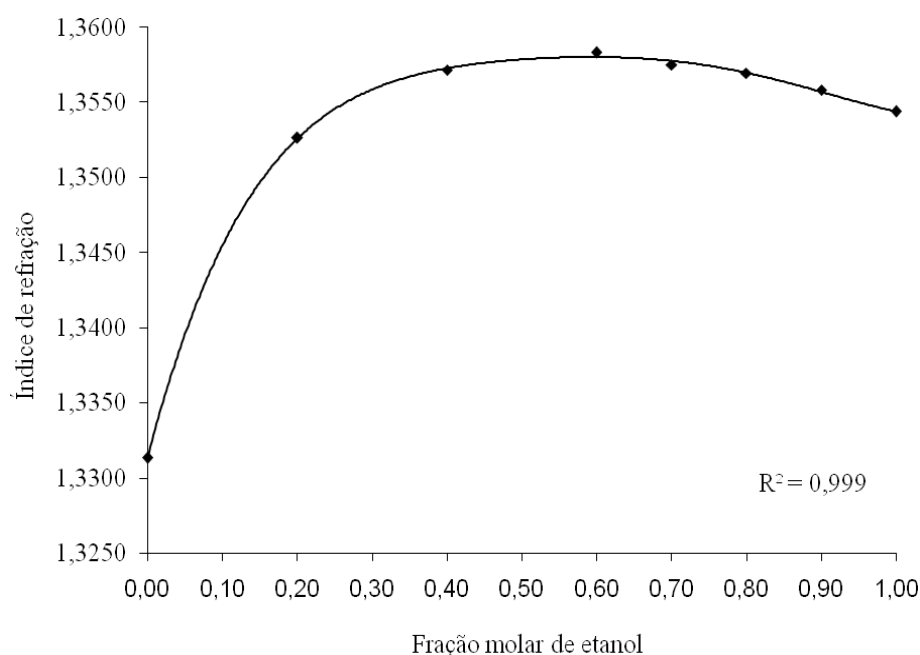


Figura 17 – Variação do índice de refração no sistema etanol-água.
Fonte: SOARES (2010)

Nos experimentos preliminares do presente trabalho testou-se a metodologia descrita acima e verificou-se que o erro da análise depende da concentração inicial da amostra e da quantidade de água usada para diluição. Devido à instabilidade do método, o que levou a altos

erros, decidiu-se determinar a composição das amostras através da análise de uma propriedade física para a qual a sua distribuição por toda a faixa de concentração do sistema etanol-água apresente uma correspondência biunívoca, a fim de evitar a diluição. Sendo assim, escolheu-se trabalhar com a massa específica, utilizando um medidor de densidade de líquidos digital (Gehaka, modelo DSL 920), apresentado na Figura 18. Este densímetro realiza a medida com base no princípio do empuxo e apresenta o resultado com erro experimental na ordem de $10^{-5} \text{ g.cm}^{-3}$.



Figura 18 – Medidor de densidade de líquidos usado na análise das amostras.

O densímetro foi utilizado na construção de uma curva de calibração para a massa específica do sistema etanol-água. No preparo das soluções de concentração conhecida foram utilizadas as propriedades físicas do etanol e da água a 30 °C, encontradas em Perry e Green (1997), contidas no anexo A. Cada solução preparada foi analisada em triplicata e, em seguida, foi calculada a média entre as três medidas da massa específica. Os valores médios obtidos para cada solução foram ajustados por um polinômio de 5º grau e o resultado foi ilustrado na Figura 19. Nesta Figura observa-se que há uma correspondência biunívoca entre a composição e a massa específica, o que permite obter a fração molar de etanol a partir de valores experimentais da massa específica da solução. Este método de análise pode ser aplicado apenas para misturas binárias.

Durante a definição da metodologia foi realizado um experimento em que foi feita a análise de ressonância magnética nuclear (RMN) no Instituto de Química da UFRJ, que não detectou a presença de glicerol nas amostras retiradas no topo da coluna. Vale ressaltar que

Barba *et al.* (1985) citaram que este tipo de análise é vantajosa devido à rapidez, facilidade e necessidade de amostras relativamente pequenas.

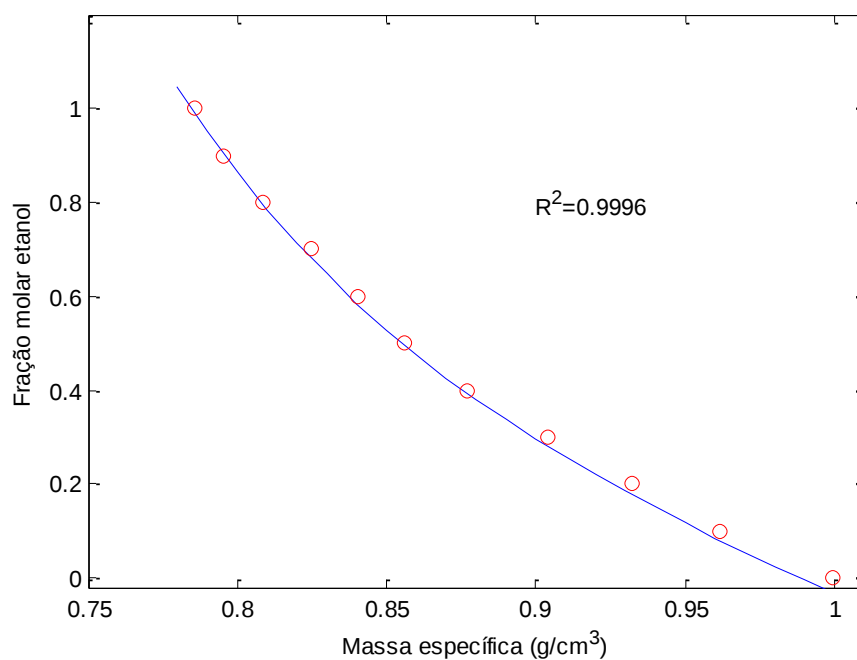


Figura 19 – Curva de calibração para a massa específica obtida para o sistema etanol-água a 30° C.

CAPÍTULO 4 – MODELAGEM TERMODINÂMICA E SIMULAÇÃO DO PROCESSO

De maneira a simular a coluna de destilação estudada neste trabalho, realizou-se a modelagem termodinâmica para descrever o equilíbrio de fases com a presença da glicerina. Toda a descrição da modelagem termodinâmica e das equações para a simulação da coluna é apresentada nesse capítulo.

4.1. Modelagem Termodinâmica (MTD)

A destilação é um processo de separação que envolve o equilíbrio líquido-vapor (ELV) e devido a isso, a simulação deste processo depende do conhecimento do equilíbrio de fases. A termodinâmica do equilíbrio de fases tem o objetivo de descrever de forma quantitativa como se distribui cada componente do sistema nas fases presentes quando o equilíbrio é atingido, ou seja, quando o sistema atinge um estado no qual não ocorrem modificações na temperatura, pressão e composição. No ELV os potenciais químicos de cada componente são iguais nas duas fases presentes. Esta condição pode ser substituída pela igualdade das fugacidades de cada componente em cada fase que compõe o sistema, conforme dedução feita por Lewis. O critério de isofugacidade aplicado ao equilíbrio líquido-vapor é representado pela equação 2 (PRAUSNITZ *et al.*, 2000).

$$f_i^V = f_i^L \quad (2)$$

Neste trabalho, adotou-se a abordagem γ - ϕ para representar o ELV. O fato de se trabalhar à pressão atmosférica permite algumas considerações. Segundo Prausnitz *et al.* (2000), a fase vapor pode ser considerada ideal e assim, $\phi_i^V = 1$. Ainda de acordo com o autor, o efeito da pressão sobre a fugacidade da fase líquida a pressões moderadas é desprezível. Além disto, o vapor em equilíbrio com o líquido é considerado como gás ideal. Sendo assim, a fugacidade padrão de um componente pode ser aproximada pela sua pressão de saturação. Assim, o problema a ser resolvido é definido pela equação 3.

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^{Sat} \quad (3)$$

A pressão de saturação do etanol e da água foi calculada pela equação de Wagner e para o glicerol utilizou-se a equação de Antoine (REID *et al.* 1987). As constantes requeridas para o cálculo encontram-se no Anexo A. Para o cálculo do coeficiente de atividade, utilizou-se o modelo NRTL, composto pelas equações 4, 5 e 6. A escolha deste modelo para a descrição da não-idealidade da fase líquida foi feita com base nos trabalhos de simulação e de equilíbrio de

fases encontrados na literatura, que mostraram que este modelo ajusta satisfatoriamente os dados de equilíbrio dos sistemas binários contendo os compostos de interesse, etanol-água, etanol-glicerina e água-glicerina, bem como os dados do sistema ternário formado pelos mesmos.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^n \tau_{mj} x_m G_{mj}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \right) \quad (4)$$

$$G_{ij} = \exp(-\tau_{ij} \alpha_{ij}) \quad (5)$$

$$\tau_{ij} = \frac{a_{ij} + b_{ij} T}{RT} \quad (6)$$

Pode-se ver nas equações que os parâmetros G_{ij} e τ_{ij} são calculados a partir dos parâmetros experimentais α_{ij} , a_{ij} e b_{ij} , que dependem do sistema a ser estudado.

A partir da modelagem supracitada foi desenvolvido um algoritmo para o cálculo do ponto de bolha, conforme descrito em Henley e Seader (1981). Neste algoritmo, partindo-se da composição da fase líquida e de uma determinada pressão, obtém-se como dado de saída a composição da fase vapor e a temperatura do ponto de bolha, conforme mostrado na Figura 20.

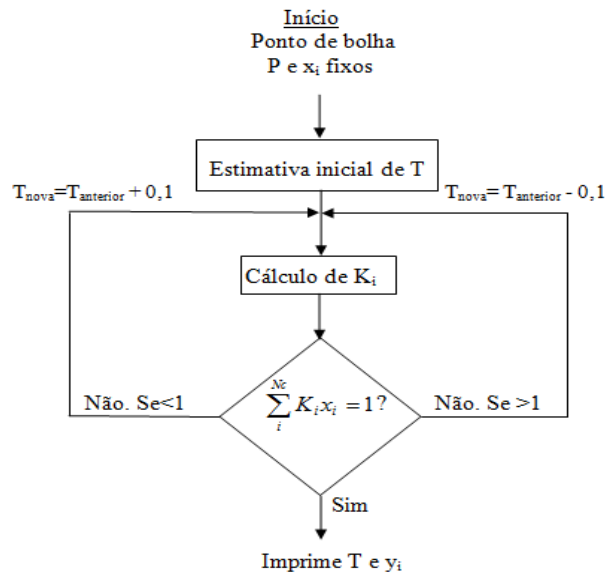


Figura 20 – Algoritmo do cálculo do ponto de bolha aplicado neste trabalho.

4.2. Modelagem e simulação da unidade experimental

A fim de simular os experimentos, foi realizada a modelagem da coluna de destilação em batelada usada neste estudo. Tomou-se por base o modelo da coluna de destilação em batelada descrita em Luyben (1996), substituindo-se o binário sistema ideal – cujo equilíbrio termodinâmico foi modelado pelas volatilidades relativas de seus componentes – pelo sistema ternário real água-etanol-glicerina e relação ELV representada pelo modelo NRTL. O modelo matemático foi escolhido pois se aproxima da configuração da unidade experimental, conforme pode ser visto na Figura 21.

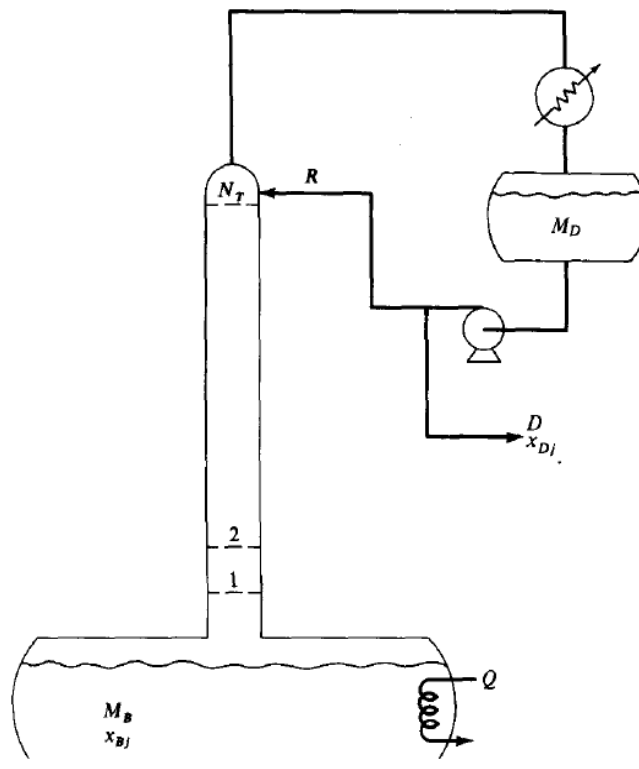


Figura 21 – Ilustração do sistema em batelada utilizado na modelagem.

FONTE: LUYBEN, 1996

Para que a simulação fosse realizada, foram feitas algumas simplificações, caso contrário, o esforço matemático e computacional seria muito grande, pois algumas variáveis seriam muito difíceis, ou até impossíveis de calcular e/ou medir experimentalmente. As considerações do modelo no presente trabalho foram:

- Cada prato foi considerado um estágio de equilíbrio;
- As vazões molares foram consideradas constantes;
- O *hold-up* foi considerado constante; e
- No início do processo, admitiu-se que em todos os pratos havia líquido com a mesma composição da carga.

A última consideração não é o que realmente ocorre, pois na prática, inicialmente todos os pratos e o tambor de refluxo encontram-se secos. O material a ser separado é aquecido no refeedor até atingir o ponto de bolha e, neste instante, o vapor gerado passa pelos pratos e, quase instantaneamente, atinge o condensador. Esta dinâmica é muito rápida e a simulação do período de partida do processo é complexa e necessita de um modelo detalhado, incluindo as relações hidráulicas e a hidrodinâmica dos pratos. Contudo, a simulação pode ser realizada considerando-se o líquido contido no refeedor em seu ponto de bolha. Isto significa que nas equações do modelo, a composição inicial nos pratos e no tambor de refluxo são iguais à composição da carga (MUJTABA, 2004). Sendo assim, as simulações realizadas neste trabalho seguem esta consideração.

Vale mencionar que a simulação foi realizada com o objetivo de prever a concentração de etanol no topo no estado estacionário. Ou seja, não foram obtidos dados experimentais da dinâmica do processo devido a dificuldades operacionais. Sendo assim, o modelo dinâmico foi usado devido a natureza do processo em batelada, mas o foco da análise foi o estado estacionário.

O modelo matemático utilizado é composto pelas equações de balanço global e por componente no refeedor, no condensador e em cada estágio teórico da coluna. Essas equações são representadas pelas Equações 7 a 10, respectivamente.

$$\frac{dM_B}{dt} = -D \quad (7)$$

$$\frac{dx_B}{dt} = \frac{1}{M_B} (Rx_2 - Vy_B + Dx_B) \quad (8)$$

$$\frac{dx_D}{dt} = \frac{1}{M_D} [Vy_D - (R + D)x_D] \quad (9)$$

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{1}{M_i} [R(x_{i+1} - x_i) + V(y_{i-1} - y_i)] \quad (10)$$

A partir das equações que compõem o modelo do processo, conclui-se que para uma coluna com N estágios e NC componentes, deve-se integrar um sistema com $NC-1$ equações diferenciais ordinárias (EDO) por estágio. O sistema a ser integrado é composto por $N+3$ equações por componente. Tendo em vista que o objetivo é simular os experimentos, buscou-se calcular o número de estágios envolvidos em cada experimento. Para tanto, utilizou-se equação de Fenske, equação 11 (HENLEY & SEADER, 1981), que estima o número mínimo de estágios necessários para realizar uma determinada separação a partir da composição dos produtos de fundo e de topo. Esta equação foi utilizada visto que a operação da coluna foi a refluxo total. Dessa forma, foram utilizados os valores experimentais das composições de topo e de fundo e o resultado ($N_{\min}$) foi utilizado para estabelecer o número de estágios usados nos cálculos da simulação.

$$N_{\min} = \frac{\log \left[\left(\frac{x_{i,N+1}}{x_{i,1}} \right) \left(\frac{x_{j,1}}{x_{j,N+1}} \right) \right]}{\log \left[(\alpha_{i,j})_N (\alpha_{i,j})_1 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (11)$$

De acordo com as equações do modelo, verifica-se que o mesmo também depende das vazões de líquido (R), de vapor (V) e da corrente de destilado (D). Esta última foi considerada igual a zero, pois os experimentos foram realizados a refluxo total (D = 0). Nesta condição, o balanço de massa no tambor de refluxo fornece como resultado a igualdade das vazões de vapor e de líquido. Sendo assim, tomaram-se como base os valores experimentais de vazão do produto de topo. Estas vazões (média da triplicata) foram consideradas iguais às vazões de vapor, já que foram obtidas a partir da condensação do vapor proveniente do condensador no topo da coluna de destilação. Tendo em vista que as vazões do modelo são molares, é necessário converter os valores experimentais, que são expressos em vazões mássicas. Isto pode ser feito dividindo a vazão mássica pelo peso molecular do produto de topo, calculado com as respectivas composições experimentais através da equação 12.

$$PM_{mistura} = PM_{Etanol} y_{Etanol} + PM_{Água} (1 - y_{Etanol}) \quad (12)$$

O modelo matemático também depende do *hold-up* nos pratos e no tambor de refluxo. Estas variáveis foram determinadas experimentalmente, conforme o procedimento descrito a seguir:

- Depois de duas horas e meia após o início do refluxo de topo, a manta de aquecimento foi desligada a fim de minimizar a geração de vapor no refeedor;
- A válvula de três vias do topo foi fechada, de modo que o líquido condensado não retornasse para a seção recheada;
- O líquido contido na seção recheada foi recolhido pela válvula do fundo, pesado e analisado conforme o procedimento descrito no capítulo 3. Com isso, determinou-se o *hold-up* total do recheio e de cada prato, de acordo com o número de estágios teóricos calculados para cada experimento;
- Para a determinação do *hold-up* no “tambor de refluxo” recolheu-se o líquido acumulado no topo da seção recheada.

Por fim, determinou-se o número de moles alimentado inicialmente no balão (M_B), que é a condição inicial para o balanço global. Isto foi facilmente calculado a partir dos volumes de etanol e de água e da massa de glicerina utilizados. Os valores de M_B encontram-se na Tabela 5. Nestes cálculos, foram utilizados os dados de densidade a 30 °C encontrados em Perry e Green (1997) e apresentados no anexo A.

Tabela 5 - Condições iniciais para o refeedor utilizadas nas simulações.

x etanol	S/F	V etanol (mL)	V água(mL)	Massa glicerina(g)	M _B (moles)
0,20	50%	1347,4	1652,6	1348,7	128,83
	70%	1347,4	1652,6	1888,2	134,69
	90%	1122,8	1377,2	2023,1	117,13
0,40	50%	2054,8	945,2	1272,7	100,89
	70%	1712,4	787,6	1484,8	88,69
	90%	1712,4	787,6	1909,0	93,30
0,60	50%	2490,8	509,2	1225,8	83,68
	70%	2075,7	424,3	1430,2	74,17
	90%	2075,7	424,3	1838,8	78,61
0,85	50%	2371,7	128,3	989,7	58,04
	70%	2371,7	128,3	1385,6	62,34
	90%	2371,7	128,3	1781,5	66,65

Os resultados das simulações forneceram os perfis dinâmicos das concentrações e das constantes de equilíbrio dos componentes do sistema ternário em cada estágio teórico da coluna, além das respectivas temperaturas de ponto de bolha.

CAPÍTULO 5 – MODELOS PARA ESTIMATIVA DE HETP EM COLUNAS DE DESTILAÇÃO CONTENDO RECHEIOS RANDÔMICOS

Neste capítulo é apresentada uma breve revisão bibliográfica acerca das correlações generalizadas propostas ao longo dos anos para inferir o HETP (Height Equivalent to a Theoretical Plate) que, no presente trabalho, é estimado através da altura da unidade de transferência de massa global. Inicialmente, delineia-se um panorama sobre o método utilizado e, em seguida, são apresentadas algumas das correlações generalizadas mais difundidas, direcionando para aquelas aplicadas neste estudo.

5.1. Eficiência do recheio na destilação – HETP

No início do desenvolvimento dos dispositivos para contato entre o líquido e o vapor em uma coluna de destilação, os pratos foram rapidamente estabelecidos. Em seguida, desenvolveram-se as técnicas de projeto, assim como os métodos de estimativa para a eficiência dos pratos. Com o passar dos anos, as colunas recheadas foram sendo cada vez mais utilizadas e desenvolveram-se vários tipos de recheios, conforme apresentado na revisão bibliográfica deste trabalho. As colunas recheadas são equipamentos relativamente comuns, encontradas em operações de absorção, esgotamento, troca térmica e destilação e seu uso está bem estabelecido na indústria (CALDAS e LACERDA, 1988).

O projeto de uma coluna de destilação com seção recheada visa, entre outras coisas, determinar a altura de recheio necessária para realizar a separação desejada. A sistemática mais usada atualmente se baseia no conceito da altura equivalente a um estágio teórico, HETP (*height of packing equivalente to a theoretical plate*), definida pela equação 13, onde Z é altura de recheio necessária para obter a separação equivalente aos N estágios teóricos. O HETP é uma medida da eficiência do recheio, quanto mais baixo o seu valor, maior é a eficiência.

$$HETP = \frac{Z}{N} \quad (13)$$

A equação 13 tem a vantagem de aproveitar as técnicas de determinação do número de estágios teóricos, que estão bem desenvolvidas. Determinando-se o número de estágios teóricos por métodos rigorosos ou até mesmo pelo método de McCabe-Thiele, calcula-se a altura de leito recheado automaticamente.

A eficiência dos recheios está relacionada com propriedades físicas do sistema em escoamento, a saber: temperatura, composição, densidade, viscosidade, difusividade e tensão superficial. O HETP é, ainda, função de fatores hidrodinâmicos como queda de pressão e vazões de líquido e vapor. Outras variáveis que não podem ser medidas com precisão, tais como formação de espuma, turbulência nas fases líquida e vapor, dimensões de bolhas e gotas, oscilações nas vazões e tempo de contato líquido-vapor, também influenciam na eficiência (HENLEY e SEADER, 1981).

A destilação é uma operação unitária que envolve a transferência de massa entre fases e os fatores citados anteriormente relacionam-se com a eficiência da transferência de massa, o

que é refletido nos valores dos coeficientes de transferência de massa das fases líquida e vapor. As relações teóricas entre os coeficientes de transferência de massa e o HETP não são fáceis de serem obtidas genericamente devido à completa divergência entre os mecanismos de transferência de massa numa coluna recheada e o conceito de estágio ideal. Além disso, visto que os recheios são dispositivos de contato contínuo, a modelagem do processo é mais representativa se feita através de balanços no elemento diferencial de recheio. Este fato dificulta o desenvolvimento de uma correlação generalizada para o HETP. Apesar destas limitações, a determinação do HETP a partir dos coeficientes de transferência de massa é uma prática aconselhável (CALDAS e LACERDA, 1988).

Uma relação teórica entre os coeficientes de transferência de massa e o HETP é apresentada na equação 14. Vale ressaltar que esta equação só é válida para casos de soluções diluídas, inclinação da curva de equilíbrio constante, vazões molares constantes, sistemas binários e difusão equimolar contracorrente. Contudo, esta equação também é aplicada em condições diferentes destas e até mesmo para sistemas multicomponentes (CALDAS e LACERDA, 1988).

$$HETP = H_{OV} \frac{\ln \lambda}{\lambda - 1} \quad (14)$$

Verifica-se na equação 14 que a influência dos coeficientes de transferência de massa na eficiência de um recheio é representada pela altura de uma unidade de transferência de massa global, H_{OV} , calculada através da equação 15.

$$H_{OV} = H_V + \lambda H_L \quad (15)$$

O método de projeto através da unidade de transferência de massa global é largamente empregado por ser matematicamente simples, de fácil visualização conceitual e por permitir resultados confiáveis quando usados fatores de segurança adequados (CALDAS e LACERDA, 1988). Neste método, as alturas das unidades de transferência de massa das fases líquida e vapor são obtidas pelas Equações 16 e 17, respectivamente. Pode-se ver nestas equações que as unidades de transferência de massa dependem explicitamente dos coeficientes de transferência de massa.

$$H_L = \frac{G_L}{k_L a_e \rho_L} \quad (16)$$

$$H_V = \frac{G_V}{k_V a_e M_V P} \quad (17)$$

As principais variáveis que afetam a altura de transferência de massa da fase líquida são a altura da seção recheada, velocidade do vapor, diâmetro da coluna, propriedades físicas do líquido, tipo e dimensões do recheio. Valores de H_L podem ser obtidos experimentalmente pela absorção ou dessorção de um gás levemente solúvel em um filme de líquido escoando em uma coluna recheada, em contracorrente com ar. Sob estas condições, mudanças na concentração do gás são negligenciáveis e assim, considera-se que não há resistência à transferência de massa no filme de gás (CORNELL *et al.*, 1960).

Em relação à altura de transferência de massa da fase vapor, as principais variáveis que interferem são a velocidade do vapor, velocidade do líquido, propriedades físicas do líquido, diâmetro da coluna, tipo e tamanho do recheio. Os valores de H_V devem ser medidos sob as mesmas condições em que a resistência do filme de líquido é conhecida. Isto pode ser feito pela absorção de um gás altamente solúvel. Com isso, a resistência do filme líquido é pequena e pode ser usada para determinar H_V , conhecendo-se H_{OV} . Uma alternativa é a vaporização de um líquido em uma corrente de gás, a temperatura constante. Neste caso, a resistência do filme de líquido é zero e H_V é igual a H_{OV} (CORNELL *et al.*, 1960).

As equações 16 e 17 mostram que o conhecimento da área interfacial efetiva de transferência de massa é fundamental para o projeto de leitos recheados. Nas primeiras correlações para a transferência de massa, a área interfacial efetiva era embutida no coeficiente de transferência de massa, formando um coeficiente volumétrico. Após alguns anos, foi demonstrado que as propriedades físicas e os fatores hidrodinâmicos influenciavam diferentemente tanto o coeficiente de transferência de massa quanto a área interfacial efetiva. Isto descaracteriza o uso de apenas uma equação para correlacionar o coeficiente volumétrico. Sendo assim, foram propostas correlações empíricas para, separadamente, estimar a_e (CALDAS e LACERDA, 1988).

É importante observar que a área interfacial efetiva não é composta apenas pela área molhada do recheio, mas também da área superficial das gotas e bolhas, assim como a área total do filme líquido e dos bolsões estagnantes. Dependendo das condições, a área efetiva pode ser maior ou menor do que a área total do recheio. Em virtude disso tudo, a área efetiva de transferência de massa é difícil de medir diretamente. No caso dos recheios, a área interfacial efetiva é função das propriedades físicas do líquido e algumas propriedades do recheio: tensão superficial crítica, dimensões, rugosidade e porosidade.

5.2. Cálculo do HETP através de correlações generalizadas

Ao longo dos últimos 50 anos foram propostas algumas correlações generalizadas para estimar a eficiência de recheios randômicos, onde a maioria delas lida com recheios tipos anel e sela. O uso dessas correlações é uma prática bem estabelecida e uma das regras tradicionais é apresentada na equação 18.

$$\text{HETP} = \text{Diâmetro da coluna} \quad (18)$$

Esta correlação é a mais simples que existe e não pode ser generalizada, servindo apenas para colunas de diâmetros pequenos (CALDAS e LACERDA, 1988).

A correlação empírica de Murch citada por Mendes (2011) foi desenvolvida com base em valores de HETP para colunas de diâmetro menor que 0,3 m, na maioria dos casos, menores que 0,2 m. O autor incluiu alguns dados adicionais obtidos em colunas com diâmetro de 0,36, 0,46 e 0,76 m. A correlação final é mostrada na equação 19, cujas constantes são especificadas para cada tipo e tamanho de recheio.

$$HETP = K_1 G^{K_2} D^{K_3} Z^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\alpha \mu_L}{\rho_L} \right) \quad (19)$$

Caldas e Lacerda (1988) utilizaram a correlação de Shulman *et al.* (1955) e fizeram um levantamento de uma série de dados da literatura, correlacionando os coeficientes de transferência de massa (k_V e k_L) às propriedades físicas do líquido e do vapor, condições hidrodinâmicas e características do recheio. A correlação proposta é mostrada nas Equações 20 e 21.

$$\frac{k_V \rho_V M^{RT}}{G_V} = 1,195 \left[\frac{d_p G_V}{\mu_V (1-\varepsilon)} \right]^{-0,36} S_{C_V}^{\frac{2}{3}} \quad (20)$$

$$\frac{k_L d_p}{D_L} = 25,1 \left[\frac{d_p G_L}{\mu_L} \right]^{0,45} S_{C_L}^{0,5} \quad (21)$$

Shulman *et al.* (1955) também propuseram uma equação para calcular a área molhada do recheio, equação 22, considerada igual à área efetiva para transferência de massa.

$$a_w = m \left(\frac{808 G_V}{\rho_V^{0,5}} \right)^n G_L^p \quad (22)$$

A equação 22 pode ser usada para a água e soluções aquosas diluídas. As constantes m , n e p são tabeladas para cada tamanho do recheio e faixa de vazão de líquido. Os valores disponíveis são para anéis de Raschig e selas de Berl.

Para outros líquidos, a área efetiva é dada pela equação 23, onde H , um parâmetro calculado em função das propriedades físicas e vazão do líquido, é uma medida da retenção de líquido no recheio. Vale ressaltar que as equações para o cálculo de H só estão disponíveis para anéis de Raschig de cerâmica ou carvão e para selas de Berl de cerâmica.

$$a = a_w H \quad (23)$$

Cornell *et al.* (1960) publicaram uma correlação generalizada para o cálculo da eficiência de recheios randômicos. Diferentemente da correlação de Shulman *et al.* (1955) apresentada anteriormente, a correlação daqueles autores não apresentava explicitamente os coeficientes de transferência de massa. A proposta visava relacionar valores de H_V e H_L à propriedades físicas do líquido e do vapor, fatores hidrodinâmicos e características da seção recheada, desenvolvendo um método bem mais generalizado devido ao grande banco de dados. Os autores fizeram uma busca na literatura, obtendo dados coletados sob diversas condições operacionais, para vários tipos e tamanhos de recheio (em especial, anéis de Raschig) e para vários sistemas, além de seções recheadas de dimensões variadas. As Equações 24 e 25 são as propostas por Cornell *et al.* (1960).

$$H_V = \frac{\psi S_{C_V}^{0,5}}{(G_L f_1 f_2 f_3)^n} \left(\frac{D}{12} \right)^m \left(\frac{Z}{10} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (24)$$

$$H_L = \phi C_{fL} \left(\frac{Z}{10} \right)^{0,15} S_{C_L}^{0,5} \quad (25)$$

Nas duas Equações anteriores, a influência da transferência de massa está representada nas variáveis ψ e ϕ , que são os parâmetros do recheio para a transferência de massa nas fases vapor e líquida, respectivamente. Estes parâmetros, que dependem do tipo e do tamanho do recheio, da vazão de líquido e do percentual de inundação da coluna, são obtidos através de gráficos. C_{fL} é um fator de correção para H_L quando trabalha-se com altas vazões de vapor, também obtido graficamente. As constantes m e n diferenciam o tipo de recheio. Para os anéis de Raschig são, respectivamente 1,24 e 0,6 e para selas de Berl, 1,11 e 0,5. Os fatores f_1 , f_2 e f_3 são calculados a partir das Equações 26, 27 e 28.

$$f_1 = \left(\frac{\mu_L}{\mu_{\text{água}}^{(20^\circ C)}} \right) \quad (26)$$

$$f_2 = \left(\frac{\rho_L}{\rho_{\text{água}}^{(20^\circ C)}} \right) \quad (27)$$

$$f_3 = \left(\frac{\sigma_L}{\sigma_{\text{água}}^{(20^\circ C)}} \right) \quad (28)$$

Onda *et al.* (1968) apresentaram outra proposta para o cálculo do HETP pelo método da unidade de transferência de massa global. Seguindo a linha de Shulman *et al.* (1955), aqueles autores separaram a área efetiva de transferência de massa dos coeficientes de transferência, que eram volumétricos, conforme visto no item anterior. Para fazer a correlação dos dados, Onda *et al.* (1968) dividiram os valores de k_V e k_L pela área interfacial efetiva, considerada como a área molhada da superfície do recheio. Dessa forma, eles propuseram uma nova equação para calcular a área molhada, levando em consideração a tensão superficial do líquido. A correlação obtida é mostrada nas Equações 29, 30 e 31, para o cálculo de K_V , K_L e a_w , respectivamente.

$$k_V \left(\frac{RT}{a_p D_V} \right) = K \left(\frac{G_V}{a_p \mu_V} \right)^{0,7} (a_p d_p)^{-2} S_{C_V}^{\frac{1}{3}} \quad (29)$$

$$k_L \left(\frac{\rho_L}{g \mu_L} \right)^{\frac{1}{3}} = 0,005 \left(\frac{G_L}{a_w \mu_L} \right)^{\frac{2}{3}} (a_p d_p)^{0,4} S_{C_L}^{\frac{1}{2}} \quad (30)$$

$$\frac{a_w}{a_p} = 1 - \exp \left[-1,45 Re_L^{0,1} Fr_L^{-0,05} We_L^{0,2} \left(\frac{\sigma}{\sigma_C} \right)^{-0,75} \right] \quad (31)$$

A equação da área molhada proposta por Onda *et al.* (1968) é um avanço em relação à de Shulman *et al.* (1955) pois pode ser usada para qualquer tipo de recheio. O tipo de material também é levado em consideração, já que o cálculo depende da tensão superficial crítica do recheio. Os adimensionais são o número de Reynolds, o número de Froude e o número de Weber, todos para a fase líquida, apresentados respectivamente nas Equações 32 a 34.

$$Re_L = \frac{G_L}{a_p \mu_L} \quad (32)$$

$$Fr_L = \frac{a_p G_L^2}{g \rho_L^2} \quad (33)$$

$$We_L = \frac{G_L^2}{a_p \sigma \rho_L} \quad (34)$$

Bolles e Fair (1982) mantiveram o banco de dados de Cornell *et al.* (1960) e adicionaram diversas outras informações, totalizando 545 observações obtidas diretamente de 13 fontes diferentes, incluindo dados de outro recheio, os anéis de Pall metálicos. O limite das condições operacionais também foi aumentado. Com isso, os autores mantiveram a proposta de Cornell *et al.* (1960) e atualizaram os gráficos usados para determinar ψ , ϕ e C_{FL} . A única diferença está na equação para o cálculo da altura de transferência de massa para a fase líquida, apenas por mudanças de unidades, conforme é mostrado na equação 35.

$$H_V = \psi \frac{(d'_C)^m \left(\frac{Z_P}{10} \right)^{\frac{1}{3}}}{(3600 f_1 f_2 f_3)^n} \sqrt{s_{cV}} \quad (35)$$

Para que 95% dos valores preditos sejam iguais ou superiores aos experimentais, é necessário um fator de segurança de 1,7. Antes do aumento do banco de dados, era necessário um fator igual 1,87. Estes elevados fatores de segurança refletem o alto grau de superdimensionamento considerado nos projetos. Todavia, estes métodos são bastante difundidos, pois a prática dos fatores de segurança é bem estabelecida. De acordo com a experiência, um valor menor pode ser usado, contornando-se alguns problemas pelo ajuste das condições de operação ou trocando o recheio por um mais eficiente (CALDAS e LACERDA, 1988).

Bravo e Fair (1982) desenvolveram uma correlação generalizada para o cálculo da área efetiva de transferência de massa, direcionada para a destilação. Foram avaliadas 231 medidas, cobrindo 11 sistemas, obtidas do banco de dados de Bolles e Fair (1982). O principal objetivo era desenvolver um modelo que não necessitasse do conhecimento do percentual de inundação, fator limitante na confiabilidade da proposta de Bolles e Fair (1982). Desejava-se também desenvolver uma correlação aplicável a qualquer tipo de recheio randômico regular, que dependesse apenas das dimensões dos mesmos. Os autores combinaram as Equações 15, 16 e 17 e obtiveram a relação apresentada na equação 36.

$$a_e = \frac{(a_e H_V + \lambda a_e H_L)}{H_{OV}} \quad (36)$$

O banco de dados forneceu as variáveis para o cálculo de a_e tanto pelo método de Shulman *et al.* (1955) quanto pelo de Onda *et al* (1968). Este último foi escolhido como fonte de k_V e k_L porque forneceu menores valores de a_e , além de ter abrangido uma maior parte dos tipos e tamanhos de recheio e dos sistemas testados. Com isso, os autores propuseram uma nova equação para a área efetiva de transferência de massa, equação 37.

$$a_e = 0,498 a_p \left(\frac{\sigma^{0,5}}{Z^{0,4}} \right) (Ca_L Re_V)^{0,392} \quad (37)$$

Os adimensionais são dados pelas Equações 38 e 39.

$$Ca_L = \frac{\mu_L G_L}{\rho_L g_c} \quad (38)$$

$$Re_V = \frac{6G_V}{a_p \mu_V} \quad (39)$$

Os autores afirmaram que estas equações são mais gerais e cobriram 96% dos casos estudados com uma margem de $\pm 20\%$. O fator de segurança requerido nos projetos é 1,6.

Soares (2010) citou que, segundo Wagner *et al.* (1997), as equações de Cornell *et al.* (1960), Onda *et al.* (1968), Bolles e Fair (1982) e Bravo e Fair (1982) têm sido, geralmente, viáveis o suficiente para serem aplicadas nos projetos de absorção e destilação. Sendo assim, elas foram o alvo de estudo no presente trabalho, exceto as de Cornell *et al.* (1960) pois a proposta de Bolles e Fair (1982) é o seu melhoramento. O recheio utilizado foram os anéis de Raschig, os primeiros estabelecidos na indústria e, embora menos eficientes, têm a vantagem de terem sido amplamente estudados.

Todas as propriedades físicas necessárias nas correlações estudadas foram calculadas por métodos descritos em Reid *et al.* (1987), os quais encontram-se no anexo B. Os parâmetros do recheio encontram-se no anexo C.

CAPÍTULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados todos os resultados obtidos, tanto experimentais como os de simulação. Quando possível, os dados obtidos foram comparados com dados experimentais encontrados na literatura.

6.1. Resultados Experimentais

Seguindo a metodologia experimental descrita no item 3.3, foram obtidos os resultados apresentados nas Tabelas 6 a 9. Nestas tabelas encontram-se a média da triplicata para o experimento sem glicerol e para cada uma das três relações S/F estudadas. São apresentadas a fração molar de etanol na alimentação, esta em base livre de glicerol, e a fração molar de etanol obtida nos produtos de fundo e topo da seção recheada (mais adiante será comentado que os produtos de fundo e de topo da seção recheada são isentos de glicerol). As vazões mássicas do topo e do fundo também são apresentadas, assim como as respectivas temperaturas.

Tabela 6 – Resultados experimentais obtidos para a carga com fração molar de etanol igual a 0,2 (base livre de glicerol).

	Sem glicerina	S/F=0,5	S/F=0,7	S/F=0,9
Alimentação	0,2	0,2	0,2	0,2
Topo	0,724	0,734	0,735	0,758
Fundo	0,505	0,538	0,501	0,532
W topo (g/s)	0,304	0,338	0,343	0,323
W fundo (g/s)	0,396	0,365	0,183	0,182
T topo (°C)	78,50	78,50	78,93	78,87
T fundo (°C)	79,17	79,17	79,97	79,70

Tabela 7 – Resultados experimentais obtidos para a carga com fração molar de etanol igual a 0,4 (base livre de glicerol).

	Sem glicerina	S/F=0,5	S/F=0,7	S/F=0,9
Alimentação	0,4	0,4	0,4	0,4
Topo	0,778	0,764	0,787	0,819
Fundo	0,555	0,642	0,645	0,686
W topo (g/s)	0,375	0,367	0,368	0,338
W fundo (g/s)	0,182	0,264	0,202	0,192
T topo (°C)	78,73	78,87	78,77	78,80
T fundo (°C)	79,50	79,10	79,10	79,07

Os resultados obtidos em cada uma das três corridas, para todos os experimentos, encontram-se no Anexo D. Foi observado em todos os casos estudados que os resultados variaram pouco de uma corrida para outra, o que foi refletido pelos baixos valores de desvio padrão obtidos, mostrando que os experimentos foram conduzidos seguindo uma metodologia adequada.

Em todos os experimentos realizados, observou-se uma maior concentração de etanol no topo, o que já era esperado. Em decorrência disso, as temperaturas observadas também estão coerentes, já que no topo espera-se que a temperatura seja menor devido ao maior teor de etanol. A vazão do topo foi, na maioria dos casos, maior devido à configuração da unidade, já que o líquido que retorna à coluna passa, necessariamente, pela válvula de três vias do topo. Assim, no momento de retirada das amostras, a coluna tende a secar, o que diminui a vazão do fundo da seção recheada. É importante acrescentar que, além disso, as vazões que percolam a coluna são baixas.

Tabela 8 – Resultados experimentais obtidos para a carga com fração molar de etanol igual a 0,6 (base livre de glicerol).

	Sem glicerina	S/F=0,5	S/F=0,7	S/F=0,9
Alimentação	0,6	0,6	0,6	0,6
Topo	0,812	0,816	0,823	0,822
Fundo	0,682	0,753	0,773	0,785
W topo (g/s)	0,360	0,368	0,382	0,375
W fundo (g/s)	0,201	0,210	0,219	0,217
T topo (°C)	78,87	78,57	78,37	78,47
T fundo (°C)	79,00	78,93	78,97	78,90

Tabela 9 – Resultados experimentais obtidos para a carga com fração molar de etanol igual a 0,85 (base livre de glicerol).

	Sem glicerina	S/F=0,5	S/F=0,7	S/F=0,9
Alimentação	0,85	0,85	0,85	0,85
Topo	0,883	0,891	0,894	0,916
Fundo	0,872	0,889	0,894	0,913
W topo (g/s)	0,392	0,408	0,394	0,400
W fundo (g/s)	0,222	0,291	0,236	0,231
T topo (°C)	78,70	78,20	78,10	78,23
T fundo (°C)	78,70	78,90	78,90	78,93

Nas Figuras 22 a 25, para uma melhor visualização, são apresentadas as médias das triplicatas em relação à concentração de etanol, separadas de acordo com a concentração da solução etanol-água na alimentação. Foram realizados experimentos sem a presença do glicerol a fim de perceber a influência do solvente no equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água puro. Foi acrescentado em cada figura uma linha base, a fim de ressaltar a concentração da solução etanol-água na alimentação.

Pode-se observar nas quatro figuras seguintes que, conforme a concentração de etanol aumenta nas soluções iniciais, os produtos de topo e de fundo também são mais concentrados. Conforme maior a concentração de etanol na alimentação, menor o grau de separação, ou seja, menor a relação $x_{\text{ETOH},\text{topo}} / x_{\text{ETOH},\text{alimentação}}$. Isto está de acordo com o esperado, pois conforme o teor de etanol aumenta, a volatilidade relativa do sistema etanol-água diminui.

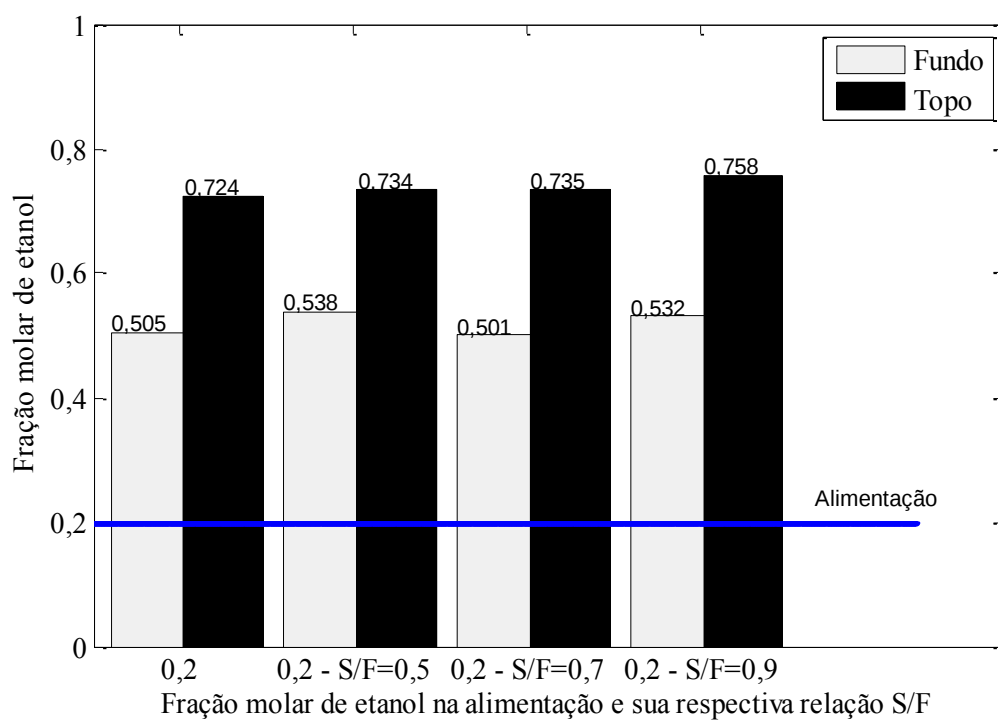


Figura 22 – Resultados experimentais de concentração de etanol no topo e fundo para a carga de fração molar 0,2 em etanol.

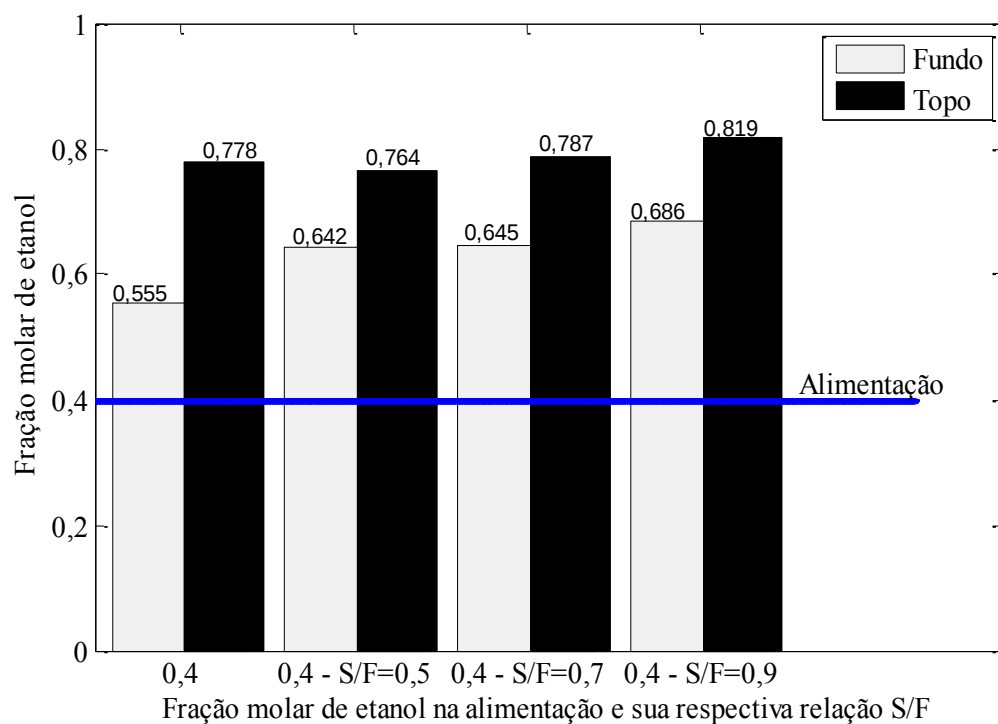


Figura 23 – Resultados experimentais de concentração de etanol no topo e fundo para a carga de fração molar 0,4 em etanol.

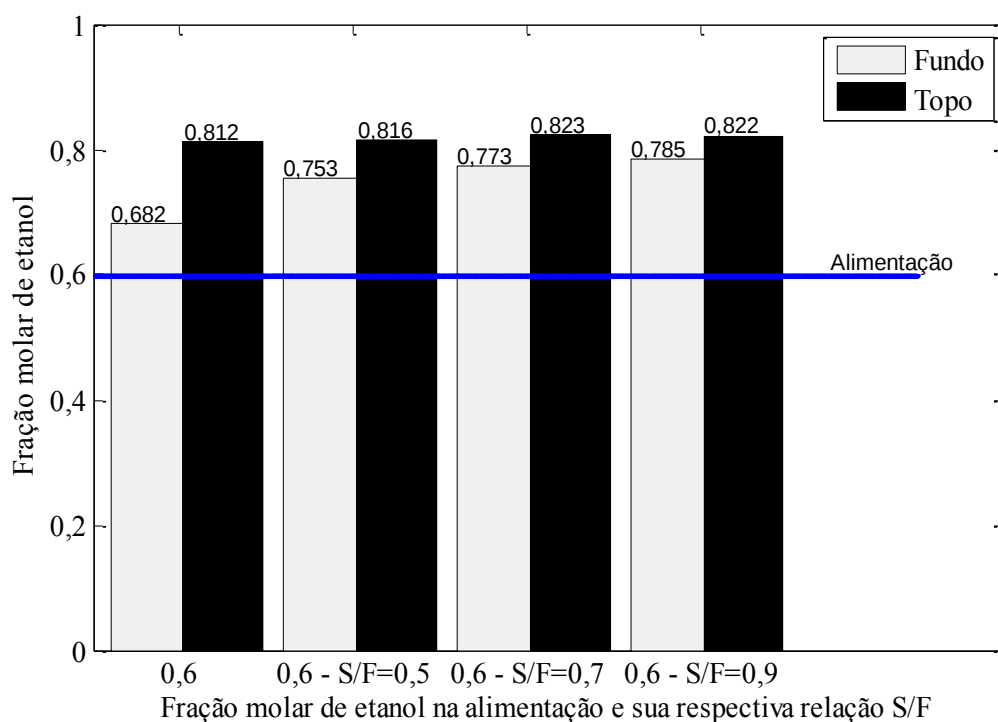


Figura 24 – Resultados experimentais de concentração de etanol no topo e fundo para a carga de fração molar 0,6 em etanol.

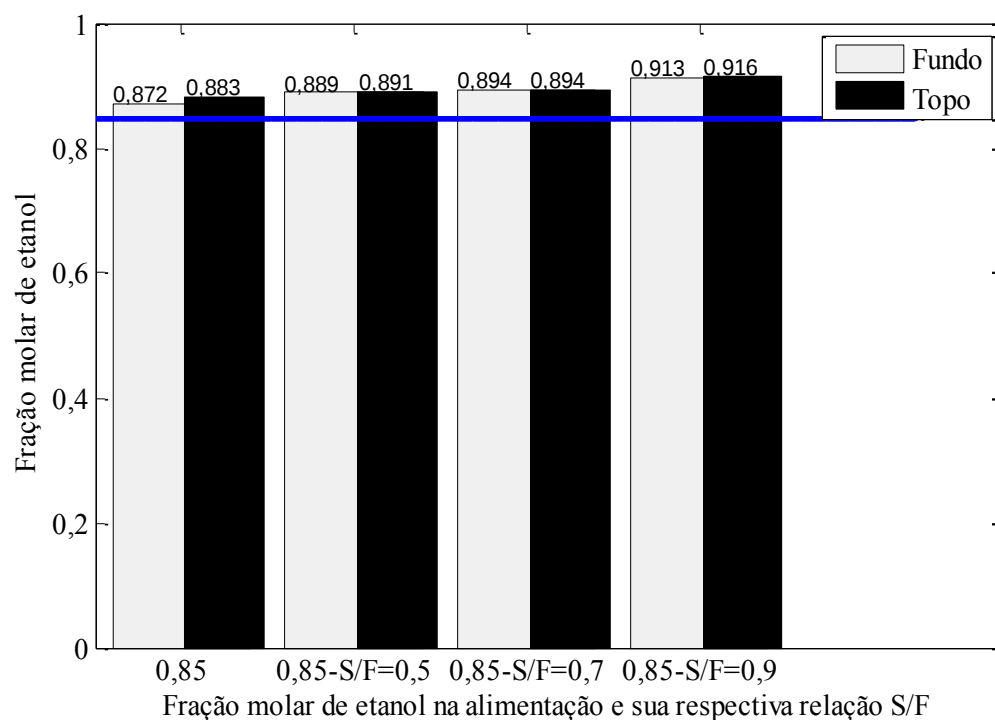


Figura 25 – Resultados experimentais de concentração de etanol no topo e fundo para a carga de fração molar 0,85 em etanol.

Para uma mesma concentração inicial, o uso do glicerol conduziu à obtenção de produtos mais concentrados no álcool, em especial no produto de fundo da seção recheada, em comparação aos produtos dos experimentos sem a presença do solvente. Nota-se, a partir da composição dos produtos de fundo, que o efeito do glicerol sobre o equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água foi menor para a carga de 0,2. Isto pode ter ocorrido devido ao maior conteúdo de água nessas soluções, de forma a permitir que haja mais moléculas de água “livres”. Nesse contexto, conforme o esperado, à medida que a quantidade de glicerol aumenta, a concentração de etanol no produto de fundo e de topo da seção recheada aumenta, sendo mais evidenciado no fundo. A proximidade da concentração dos produtos de topo está relacionada à pequena altura da seção recheada e à utilização de um recheio de menor eficiência. Isso é comprovado pelo pequeno gradiente de temperatura observado em todos os experimentos.

Os resultados dos experimentos sem glicerol foram comparados com os dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema etanol-água encontrados no DECHEMA (1981), contidos no anexo E. De posse dos valores de concentração e temperatura experimentais, foram feitas interpolações lineares nos dados de equilíbrio da literatura a fim de estimar os dados de ELV nas condições experimentais e assim calcular o desvio relativo (DR) para a temperatura e composição segundo a equação 40. As estimativas dos dados de ELV nas condições experimentais (resultados da interpolação), bem como os desvios obtidos encontram-se na Tabela 10.

$$DR(\%) = \left(\frac{Experimental_{Literatura} - Experimental}{Experimental_{Literatura}} \right) \cdot 100 \quad (40)$$

Tabela 10 – Comparação entre os resultados experimentais e os dados de ELV estimados para todos os experimentos.

x etanol		T topo (°C)	T fundo (°C)	y etanol (topo)	x etanol (fundo)
0,20	Estimativa	78,86	79,72	0,771	0,588
	DR (%)	0,46	0,69	6,1	14,12
0,40	Estimativa	78,46	79,39	0,743	0,538
	DR (%)	0,34	0,14	4,71	3,16
0,60	Estimativa	78,32	78,69	0,72	0,623
	DR (%)	0,7	0,39	12,78	9,47
0,85	Estimativa	78,21	78,21	0,743	0,68
	DR (%)	0,63	0,63	18,84	28,23

Pode-se ver na Tabela 10 que foram encontrados menores desvios na temperatura do que na composição. Para a temperatura, obteve-se desvio mínimo de 0,14% e máximo de 0,7%. A composição apresentou desvio mínimo de 3,16% e máximo de 28,23%. Isto ocorre devido à composição ser uma variável mais suscetível a erros em sua determinação do que a temperatura, ou seja, a composição é uma variável mais “sensível”. Além disto, para o sistema etanol-água, uma pequena variação na temperatura resulta em uma variação maior na

composição. Isto também contribui para que os desvios na composição sejam maiores. Os experimentos com glicerol não puderam ser comparados com dados da literatura devido à ausência de dados de equilíbrio líquido-vapor nas respectivas quantidades de glicerol aplicadas neste trabalho.

O experimento que apresentou certa peculiaridade foi aquele com a carga contendo 85% em etanol. O experimento sem glicerol está de acordo com o resultado encontrado por Jing *et al.* (2010). Estes autores estudaram a separação do sistema etanol-água usando uma unidade de destilação em batelada contendo uma seção de retificação (25 cm de altura e 30 mm de diâmetro interno) e uma seção de destilação extrativa (1 m de altura e 30 mm de diâmetro interno), ambas recheadas com anéis de dixon de dimensão característica de 3 mm. Operando a refluxo total e partindo de uma carga com porcentagem molar de 88% em etanol, os autores observaram a composição do azeótropo sem o uso de um agente separador. No presente trabalho, também se observou a composição do azeótropo sem a presença do glicerol partindo de uma solução com fração molar igual a 0,85 em etanol.

Conforme é mostrado na Figura 25, a utilização de S/F igual a 0,5 e 0,7 também levou à obtenção de produtos com a composição do azeótropo. A “quebra” do azeótropo foi possível usando S/F=0,9. Visto que o glicerol não foi adicionado pela seção recheada, pode-se afirmar que a “quebra” do azeótropo ocorre no balão. O valor de S/F para a “quebra” do azeótropo está de acordo com a condição proposta por Uyazán *et al.* (2006) em seu trabalho de simulação (ver seção 2.3.2). No presente trabalho foram obtidos produtos mais concentrados do que os obtidos por Soares (2010). Isso também era esperado, pois o autor trabalhou com cargas mais diluídas em etanol.

A obtenção do etanol anidro não foi observada, o que pode estar relacionado à ausência do efeito do glicerol na seção recheada. Isto é sugerido com base no trabalho de Jing *et al.* (2010), que obtiveram etanol mais puro em relação a este trabalho, provavelmente, devido ao efeito do etilenoglicol ao longo de todo o recheio. Em adição, a pequena altura da seção recheada e o uso de um recheio de baixa eficiência também contribuíram para a não obtenção de produtos com maior teor de etanol para as cargas de 0,2, 0,4 e 0,6. Isto é corroborado pelo pequeno gradiente de temperatura, cerca de 1 °C, observado em todos os experimentos.

Contudo, é extremamente importante ressaltar que a ação do glicerol foi efetiva, tendo “quebrado” o azeótropo. Vale mencionar também que apesar da utilização de um agente separador líquido, não se evidenciou a presença do glicerol nas amostras. Isso pode ser comprovado pela diminuição da massa específica dos produtos, conforme o aumento da relação S/F. Se o glicerol estivesse sendo arrastado, a tendência seria o aumento da massa específica, já que o mesmo tem maior peso molecular do que o etanol e a água. A observação de temperaturas semelhantes àsquelas observadas nos experimentos sem o solvente também indica que os produtos encontram-se livres do glicerol. Conforme consta no item 3.4, foi feita uma análise de ressonância magnética nuclear (RMN) como etapa preliminar e o glicerol não foi detectado no produto de topo. Outro fator que indica a ausência do glicerol no recheio é o seu elevado ponto de ebulição a 1 atm, 290 °C (REID *et al.* 1987). Este é um fator importante, pois o produto final não necessita de purificação adicional. Sendo assim, os resultados da composição para os produtos de fundo e de topo da seção recheada apresentados nas Tabelas 6 a 9 correspondem ao sistema etanol-água, já que não houve glicerol nas amostras.

Por fim, ainda que o glicerol pudesse ser adicionado no topo da unidade experimental, a obtenção do etanol anidro seria improvável devido à pequena altura da seção recheada. Isso é sugerido com base nos trabalhos de Barba *et al.* (1985) e de Jing *et al.* (2010). Para obter etanol com teor mínimo de 98% em massa, os autores utilizaram seções recheadas com pelo menos 1 m de altura além do escoamento do agente separador pelo recheio. A adição do glicerol no recheio poderia levar à obtenção de produtos com maior teor de etanol, porém, a desidratação total do álcool seria difícil sem também aumentar a seção recheada.

6.2. Metodologia de validação do cálculo do equilíbrio de fases envolvendo os sistemas de interesse

A fim de validar o algoritmo para o cálculo do ponto de bolha, buscou-se comparar os resultados preditos e os dados de ELV do sistema etanol-água disponíveis na literatura. Para tanto, foram utilizados os dados de equilíbrio contidos no DECHEMA (1981). Neste caso, utilizaram-se os parâmetros do modelo NRTL propostos no trabalho de Voutsas *et al.* (2010), contidos no anexo F. Para que o modelo fosse considerado validado, observaram-se os desvios relativos (DR) na temperatura e composição da fase vapor, calculados utilizando a equação 40.

Pode-se ver na Tabela 11 os resultados das predições, assim como os respectivos desvios relativos (DR) na temperatura e na composição da fase vapor.

Tabela 11 – Comparação entre os dados de ELV da literatura e os preditos para o sistema etanol-água.

x etanol	y etanol exp.	y etanol calc.	DRy (%)	T exp. (°C)	T calc. (°C)	DRT (%)
0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	100,00	0,00
0,05	0,3372	0,3296	2,25	90,00	90,40	0,44
0,10	0,4521	0,4447	1,64	85,93	86,20	0,31
0,15	0,5056	0,5038	0,36	83,97	84,10	0,15
0,20	0,5359	0,5387	0,52	82,90	82,80	0,12
0,25	0,5589	0,5647	1,04	82,14	82,00	0,17
0,30	0,5794	0,5832	0,66	81,52	81,30	0,27
0,35	0,5987	0,6013	0,43	80,99	80,80	0,23
0,40	0,6177	0,6197	0,32	80,52	80,40	0,15
0,45	0,6371	0,6375	0,06	80,10	80,00	0,12
0,50	0,6558	0,6556	0,03	79,75	79,60	0,19
0,55	0,6765	0,6772	0,10	79,42	79,30	0,15
0,60	0,6986	0,7000	0,20	79,13	79,00	0,16
0,65	0,7250	0,7243	0,10	78,85	78,70	0,19
0,70	0,7550	0,7530	0,26	78,60	78,50	0,13
0,75	0,7840	0,7836	0,05	78,42	78,30	0,15
0,80	0,8167	0,8192	0,31	78,30	78,20	0,13
0,85	0,8591	0,8569	0,26	78,22	78,10	0,15
0,90	0,8959	0,8969	0,11	78,20	78,00	0,26
0,95	0,9474	0,9464	0,10	78,24	78,10	0,18
1,00	1	0,9988	0,12	78,33	78,20	0,17

Pode-se ver na Tabela 11 que o maior desvio obtido na composição da fase vapor foi de 2,25%. Já para a temperatura do ponto de bolha, o maior desvio foi de 0,44%. Nota-se também que os maiores desvios observados localizam-se na região mais diluída em etanol. O desvio relativo médio obtido foi de 0,43% na composição da fase vapor e 0,18% na temperatura do ponto de bolha. Devido aos baixos desvios, o algoritmo foi considerado validado e a metodologia favorável a ser utilizada na simulação do processo.

Nas Figuras 26 e 27 são apresentadas, graficamente, a comparação entre os dados preditos e os obtidos do DECHEMA (1981). Dessa forma, torna-se mais fácil a visualização da boa capacidade de predição do modelo, visto a proximidade dos pontos experimentais e a curva que descreve as predições do modelo, em ambas as figuras.

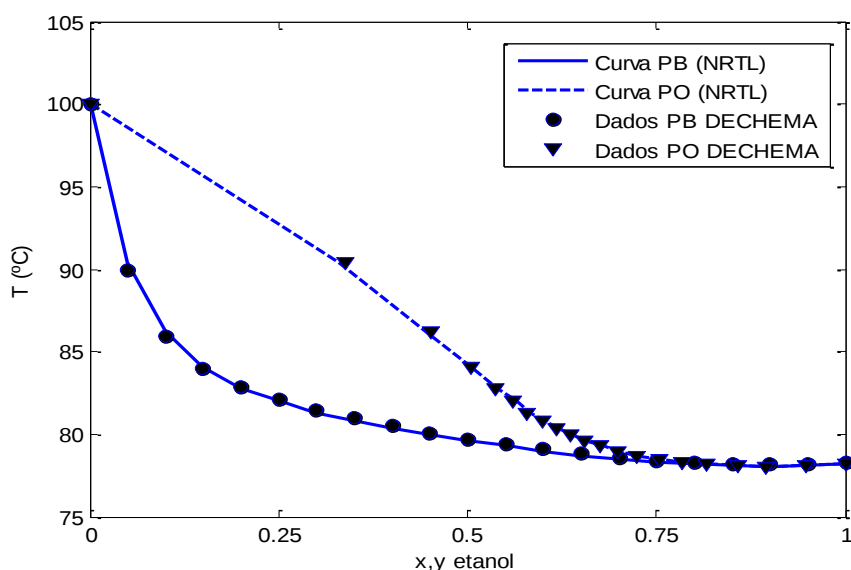


Figura 26 – Curvas de PB e PO experimental e predita para o sistema etanol-água.

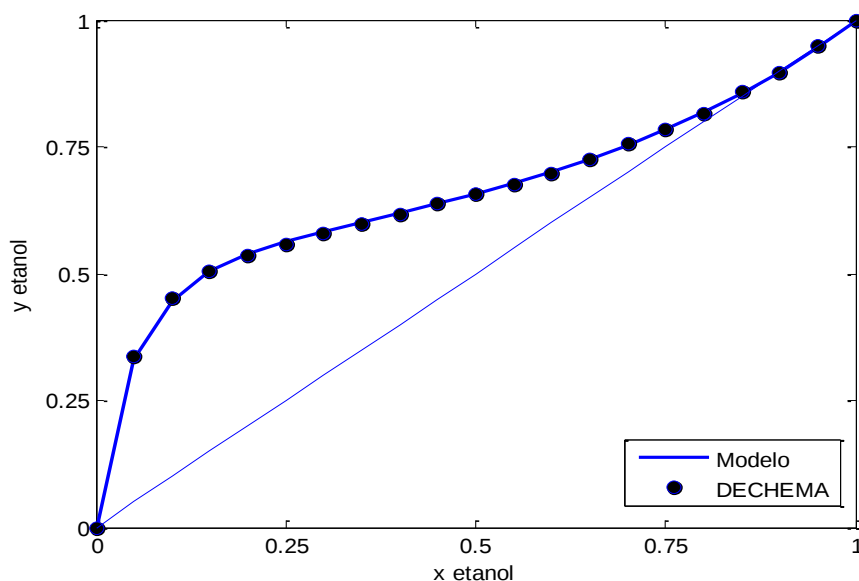


Figura 27 – Dados de ELV para o sistema etanol-água.

Uma vez validado o modelo que descreve o ELV, realizaram-se predições para o sistema etanol-água-glicerol estudado neste trabalho. Foram usados os parâmetros do modelo NRTL para o par binário etanol-água encontrados nos trabalhos de Voutsas *et al.* (2010). Para os pares binários etanol-glicerol e água-glicerol, foram utilizados os parâmetros do modelo NRTL encontrados no trabalho de Coelho *et al.* (2011), presentes no anexo F. A fim de validar o modelo para o sistema ternário, os resultados das predições foram comparados com os dados de ELV medidos por Lee & Pahl (1985), conforme é mostrado na Tabela 12, na qual todas as composições estão em base livre de glicerina. Observa-se que o autor usou diferentes valores de S/F e que todos eles são maiores do que os utilizados neste trabalho.

Tabela 12 – Comparação entre os dados preditos e os obtidos por Lee e Pahl (1985).

x etanol	S/F	y etanol	y etanol calc.	DRy (%)	TPB (°C)	TPB calc.(°C)	DRT (%)
0,92	3,4	0,97	0,99	1,49	93,33	95,50	2,33
0,85	3,3	0,95	0,97	1,86	93,33	94,60	1,36
0,78	3,2	0,94	0,96	2,06	93,33	93,80	0,50
0,70	3,1	0,91	0,93	2,55	93,33	92,90	0,46
0,63	3,0	0,88	0,91	3,64	92,78	92,10	0,73
0,55	2,8	0,85	0,88	4,13	92,22	91,10	1,21
0,44	2,5	0,79	0,83	5,58	91,67	89,80	2,04
0,31	2,0	0,71	0,75	5,23	91,11	88,40	2,97

Observa-se na Tabela 12 que o desvio na composição da fase vapor aumenta à medida que o sistema fica mais diluído em etanol. Ainda assim, o maior desvio na composição foi de 5,58%, o que pode ser considerado aceitável. Já para a temperatura, o desvio apresentou um ponto de mínimo, sendo o maior desvio obtido igual a 2,97%, também muito satisfatório. O desvio médio relativo obtido para a composição da fase vapor foi de 3,32% e 1,45% para a temperatura do ponto de bolha. A partir dos baixos desvios observados, comprovou-se que o modelo termodinâmico foi capaz de prever o equilíbrio de fases do sistema ternário com precisão aceitável.

6.3. Comparação entre os dados experimentais e os obtidos pelo modelo

Os dados preditos pelo modelo termodinâmico também foram comparados com as composições do produto de fundo obtidas nos experimentos realizados neste trabalho. Devido à configuração do sistema e a válvula por onde se recolheram as amostras do fundo encontrar-se logo acima do balão, pode-se fazer a aproximação de que o produto de fundo está em equilíbrio com o líquido em ebulição contido no balão.

Na Tabela 13 é apresentada a comparação dos dados experimentais do produto de fundo e os preditos pelo modelo termodinâmico. Observa-se nesta tabela que quanto menor o teor de etanol no sistema, maior o desvio na composição, sendo o desvio máximo de 18,79%. Conforme o valor de S/F aumenta, a fração molar de etanol predita também aumenta devido ao maior número de moléculas de glicerol no sistema. Percebe-se claramente que quando a

concentração de etanol aumenta, o modelo é capaz de prever com melhor precisão a composição do produto de fundo.

Para a temperatura, observa-se uma menor variação nos desvios, sendo 8,32% o desvio máximo. Nota-se que para uma determinada concentração de etanol, quanto maior o valor de S/F, maior a temperatura predita. Este resultado está de acordo com o esperado, visto que, quanto maior o teor de glicerol, maior o ponto de bolha do sistema. Todas as temperaturas experimentais estão abaixo dos valores preditos, possivelmente devido a um erro sistemático do modelo, já que os dados experimentais em triplicata com baixo desvio padrão caracteriza uma boa medida.

O desvio relativo médio para a composição foi de 6,33% e na temperatura, 6,24%. Estes valores são satisfatórios, o que permite concluir que modelo termodinâmico representa adequadamente tanto a composição quanto a temperatura do produto de fundo.

Tabela 13 - Validação do modelo frente aos dados de composição do produto de fundo.

x etanol	S/F	Conc. etanol exp. (fundo)	y predito	DRy (%)	T _{Fundo} (°C)	T _{Predita} (°C)	DRT (%)
0,20	0,5	0,538	0,584	8,51	79,2	84,6	6,86
	0,7	0,504	0,599	18,79	80,0	85,3	6,66
	0,9	0,532	0,612	15,06	79,7	86,0	7,90
0,40	0,5	0,642	0,685	6,65	79,1	82,7	4,55
	0,7	0,645	0,705	9,32	79,1	83,5	5,56
	0,9	0,686	0,721	5,16	79,1	84,2	6,49
0,60	0,5	0,758	0,770	1,52	78,9	82,3	4,27
	0,7	0,773	0,791	2,35	79,0	83,4	5,61
	0,9	0,785	0,810	3,15	78,9	84,4	6,97
0,85	0,5	0,889	0,904	1,68	78,9	82,8	4,94
	0,7	0,894	0,915	2,33	78,9	84,2	6,72
	0,9	0,913	0,926	1,41	78,9	85,5	8,32

Os resultados da modelagem termodinâmica anteriores mostraram que o modelo termodinâmico é capaz de descrever o equilíbrio de fases do sistema água-etanol-glicerol com boa precisão. Isto é refletido pelos baixos desvios apresentados. Sendo assim, foram preditos dados de ELV para o sistema ternário nas três concentrações de glicerol adotadas nos experimentos. Os resultados encontram-se na Figura 28. Pode-se ver nesta figura que o glicerol possibilita a “quebra” do azeótropo utilizando a menor relação S/F e que quanto maior este valor, maior o efeito do solvente sobre o ELV do sistema original. Os dados de ELV preditos encontram-se em tabelas contidas no anexo G.

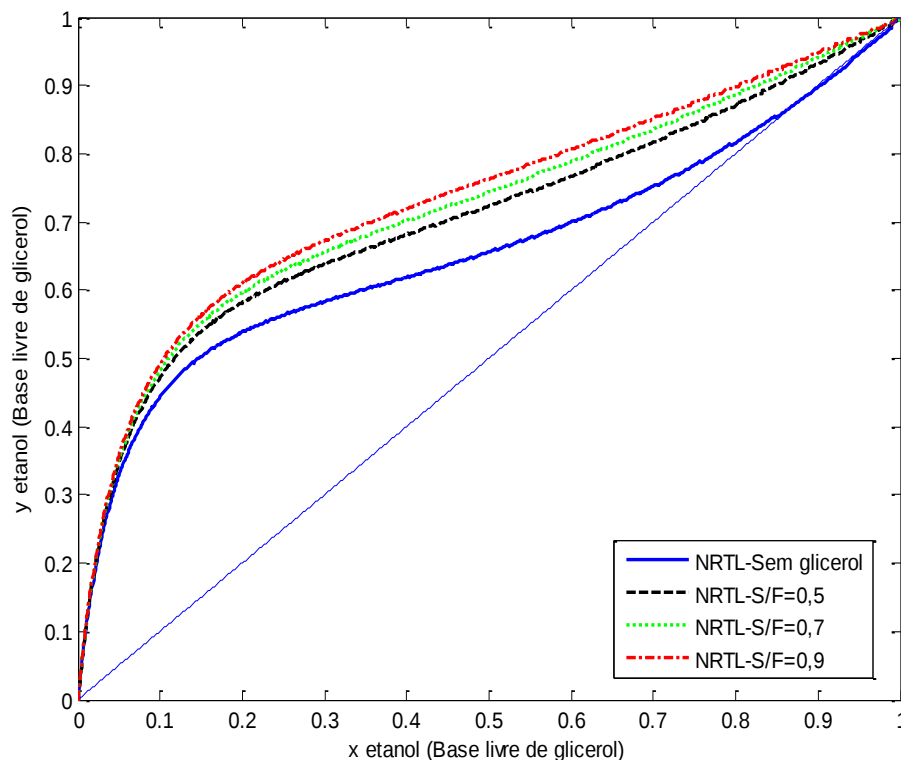


Figura 28 – Comparação entre os dados de equilíbrio líquido-vapor preditos para o sistema etanol-água-glicerina.

6.4. Resultados da simulação

Conforme foi mencionado na seção 4.2, antes de realizar a simulação, é necessário o conhecimento do número de estágios e da vazão molar de vapor. A metodologia para o cálculo destas variáveis foi discutida naquela seção e os resultados encontram-se na Tabela 14, assim como os demais dados necessários para a realização dos cálculos. Conforme dito anteriormente, considerou-se a vazão de líquido igual a vazão de vapor.

A determinação dos *hold ups* foi feita realizando-se um experimento partindo de uma solução etanol-água de fração molar 0,85 e $S/F=0,9$. Estas concentrações foram escolhidas porque a partir delas o azeótropo foi “quebrado”. O *hold up* obtido neste experimento foi de 0,2 moles no condensador. Para o recheio, obteve-se o valor de 0,146 moles, que deve ser dividido pelo número de estágios envolvidos em cada experimento (Tabela 14), visto que este é o *hold up* total. Estes resultados foram usados em todas as simulações.

O modelo matemático formado pelo sistema de equações diferenciais ordinárias foi acoplado ao algoritmo para o cálculo do ponto de bolha e integrado usando o método de Runge-Kutta-Fehlberg (MATHEWS e FINK, 2004), com passo de integração de 0,01 h. O valor do passo foi definido de maneira arbitrária. Foi simulada a operação a refluxo total e utilizaram-se todas as condições descritas nas seções anteriores.

Tabela 14 – Resultados da vazão de vapor e do número de estágios utilizados nas simulações.

x etanol	S/F	y etanol (topo)	PM	Vazão mássica (g/s)	V (moles/h)	N (Fenske)
0,20	0,5	0,734	38,61	0,338	31,52	2
	0,7	0,735	38,63	0,343	31,96	2
	0,9	0,758	39,28	0,323	29,60	2
0,40	0,5	0,764	39,45	0,367	33,49	2
	0,7	0,787	40,09	0,368	33,04	3
	0,9	0,819	40,99	0,338	29,68	3
0,60	0,5	0,816	40,91	0,368	32,38	2
	0,7	0,823	41,10	0,382	33,46	2
	0,9	0,822	41,08	0,375	32,87	2
0,85	0,5	0,891	43,01	0,408	34,15	1
	0,7	0,894	43,09	0,394	32,91	1
	0,9	0,916	43,71	0,400	32,94	1

A seguir, na Figura 29, é mostrado o resultado da simulação para a carga de 0,2 com S/F=0,5. Nesta figura encontra-se a evolução da concentração do etanol, da água e do glicerol com o tempo no destilado.

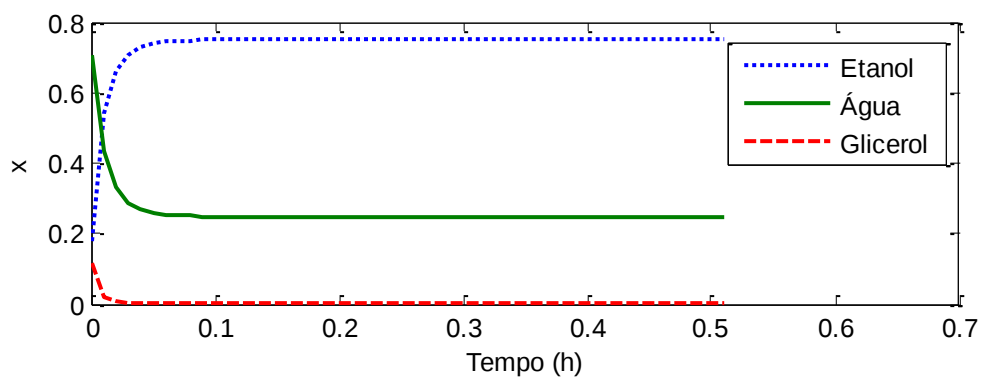


Figura 29 – Resultado de simulação da variação da concentração no destilado para a carga de 0,2 e S/F=0,5.

Observa-se na figura anterior que, no decorrer do tempo, a concentração de etanol no destilado aumenta enquanto a concentração da água diminui. Este comportamento está de acordo com o esperado, pois o etanol é o componente mais volátil. A concentração do glicerol diminui e tende a zero, ratificando a ausência do glicerol no destilado. Este comportamento também ocorreu nos estágios da coluna, conforme é mostrado nas Figuras 30, 31 e 32.

Nestas figuras observa-se a coerência dos resultados devido ao aumento da concentração de etanol e diminuição da concentração da água ao longo dos estágios. Observa-se ainda que a concentração do glicerol é praticamente igual a zero nos estágios, corroborando o que foi obtido na etapa experimental. O estado estacionário é atingido rapidamente, em torno de 5 minutos, mostrando que o tempo de cada experimento foi mais do que o suficiente para garantir que o estado estacionário fora atingido.

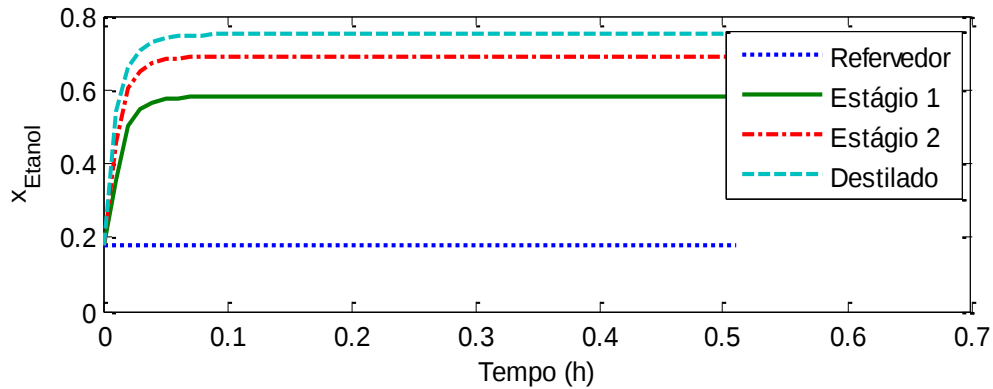


Figura 30 – Resultado de simulação variação da concentração de etanol para a carga de 0,2 e $S/F=0,5$.

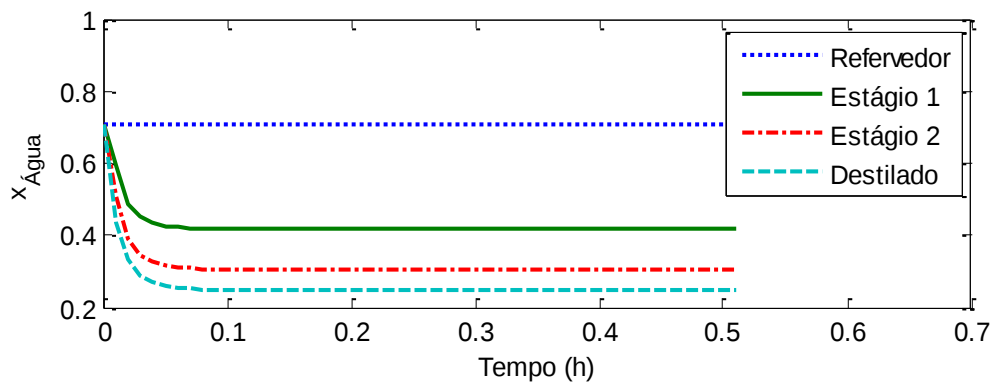


Figura 31 – Resultado de simulação da variação da concentração da água para a carga de 0,2 e $S/F=0,5$.

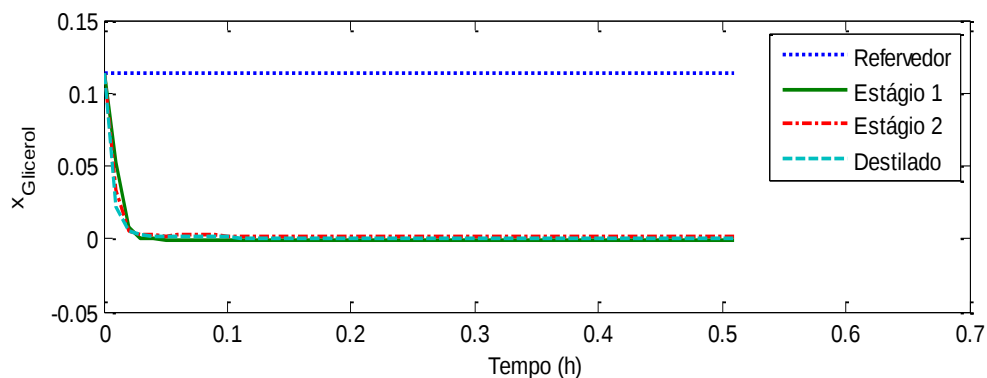


Figura 32 – Resultado de simulação da variação da concentração de glicerol para a carga de 0,2 e $S/F=0,5$.

A distribuição da temperatura ao longo da coluna é mostrada na Figura 33, onde se observa que a temperatura diminui até atingir o mínimo no destilado. Esta tendência é explicada pelo aumento da concentração de etanol ao longo dos estágios.

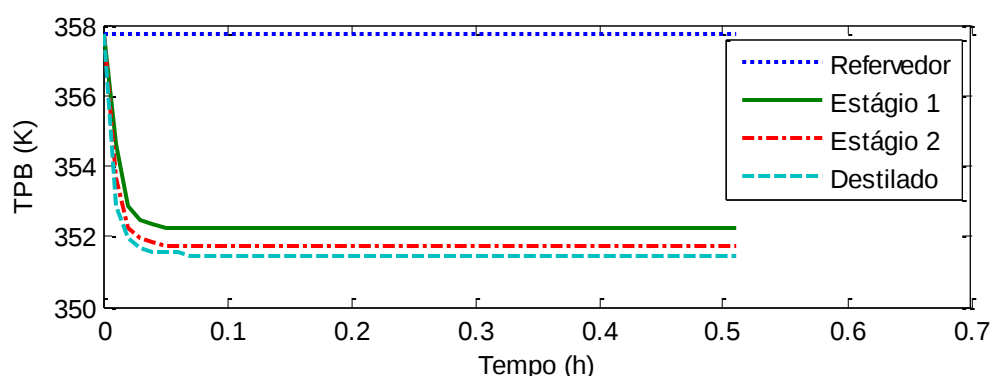


Figura 33 – Resultado de simulação da variação da temperatura na coluna para a carga de 0,2 e $S/F=0,5$.

O comportamento da constante de equilíbrio para os três componentes é mostrado nas Figuras 34, 35 e 36. O etanol é o componente que apresenta a maior constante de equilíbrio, seguido pela água. Nota-se que a constante de equilíbrio do etanol diminui ao longo dos estágios, ao contrário do que ocorre com a água. A variação ocorre de modo que as constantes se aproximem da unidade, conforme maior a concentração de etanol. Isto mostra que o grau de separação entre o etanol e a água é maior quanto mais diluído em etanol for o sistema, o que está perfeitamente de acordo com a forma da curva de equilíbrio do sistema etanol-água. A constante de equilíbrio da glicerina foi da ordem de 10^{-5} , confirmando mais uma vez que a mesma permanece na fase líquida.

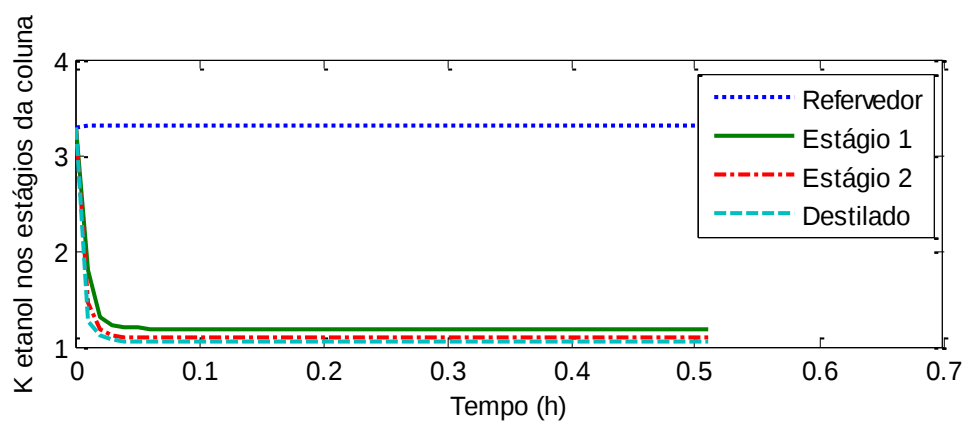


Figura 34 – Resultado de simulação da constante de equilíbrio do etanol para a carga de 0,2 e $S/F=0,5$.

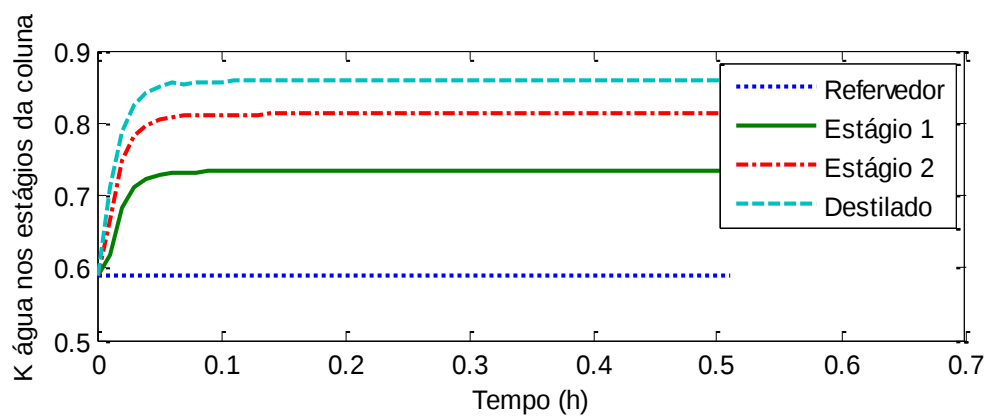


Figura 35 – Resultado de simulação da constante de equilíbrio da água para a carga de 0,2 e $S/F=0,5$.

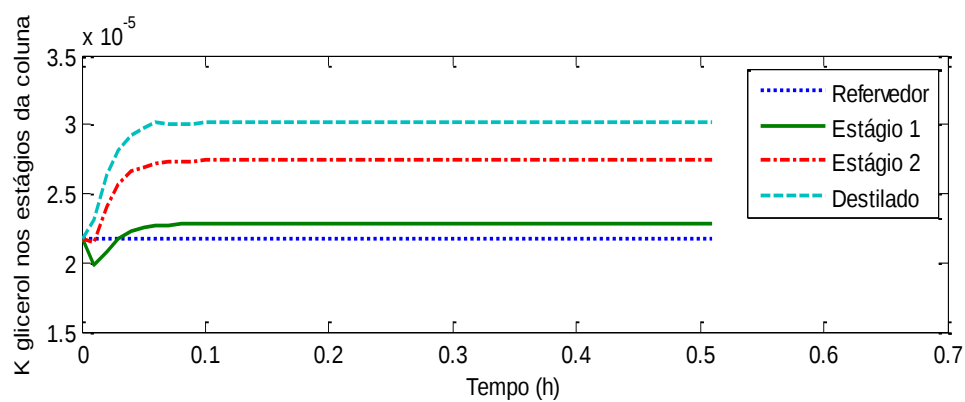


Figura 36 – Resultado de simulação da constante de equilíbrio do glicerol para a carga de 0,2 e $S/F=0,5$.

Os resultados de simulação para todas as outras soluções de etanol-água e todas as relações S/F estudadas apresentaram comportamento semelhante aos apresentados nesta seção, nas Figuras 29 a 36. As simulações da composição do etanol e da temperatura nos estágios estão contidas no anexo H. Para a carga de 0,85 com S/F=0,5, a simulação mostrou que a “quebra” do azeótropo é possível a partir da menor relação S/F estudada. O estudo de simulação realizado por Uyazán *et al.* (2006) mostrou a produção de etanol anidro usando S/F=0,9 e uma carga com 0,88 em etanol, portanto, mais concentrada que a deste estudo. Com isso, os resultados deste trabalho indicam ser possível o uso de menor quantidade de glicerol em relação ao proposto por Uyazán *et al.* (2006). A quantidade de solvente é uma variável importante do processo, pois quanto mais solvente, maior a coluna de destilação e o gasto energético, conforme mencionado pelos mesmos autores. As simulações da carga de 0,85 mostraram, ainda, que a “quebra” do azeótropo ocorre no balão e a concentração de etanol será a mesma ao longo de toda a seção recheada, independentemente do número estágios.

Os resultados da composição e temperatura do destilado obtidos na simulação foram comparados com os resultados experimentais e apresentados na Tabela 15, onde os desvios relativos também são apresentados.

Tabela 15 – Comparação entre os resultados de simulação e os dados experimentais.

x etanol	S/F	Fração molar de etanol no destilado			Temperatura no topo (°C)		
		Experimental	Predita	DRx (%)	Experimental	Predita	DRT(%)
0,20	0,5	0,734	0,750	2,21	78,50	78,25	0,32
	0,7	0,735	0,752	2,31	78,93	78,35	0,73
	0,9	0,758	0,756	0,26	78,87	78,25	0,79
0,40	0,5	0,764	0,781	2,16	78,87	78,15	0,91
	0,7	0,787	0,811	2,99	78,77	78,15	0,79
	0,9	0,819	0,816	0,42	78,80	78,15	0,82
0,60	0,5	0,816	0,816	0,04	78,57	78,05	0,66
	0,7	0,823	0,827	0,52	78,37	78,15	0,28
	0,9	0,822	0,838	1,95	78,47	78,05	0,54
0,85	0,5	0,891	0,900	0,95	78,20	78,05	0,19
	0,7	0,894	0,912	2,01	78,10	78,05	0,06
	0,9	0,916	0,919	0,34	78,23	78,05	0,23

Conforme é mostrado na Tabela 15, os resultados obtidos nos experimentos foram preditos com boa precisão pelo modelo, o que é confirmado pelos baixos desvios apresentados. Isto também está intimamente relacionado com a estimativa do número de estágios, mostrando que a equação de Fenske fornece bons resultados. O desvio máximo foi de 2,99% para a composição e 0,91% na temperatura, mostrando que o modelo pode ser aplicado no projeto de uma coluna de destilação em batelada para o sistema estudado.

6.5. Resultados e discussão da estimativa do HETP

Na seção 5.2 foram apresentadas as correlações utilizadas no presente trabalho para estimar o HETP da unidade experimental. Na presente seção, são apresentados os resultados destas estimativas. Os valores calculados foram comparados ao HETP pseudo-experimental, equação 41, onde $Z=37$ cm e N obtido pela equação de Fenske (ver Tabela 14). O HETP predito foi calculado pela equação 14.

$$HETP_{pseudo-experimental} = \frac{Z}{N_{Fenske}} \quad (41)$$

O HETP pseudo-experimental e o predito foram comparados calculando-se o desvio relativo. Os resultados para a correlação de Onda *et al.* (1968) encontram-se na Tabela 16, assim como os desvios obtidos.

Tabela 16 – Comparação entre o HETP experimental e predito pela correlação de Onda *et al.* (1968).

Sistema	HETP pseudo-experimental (cm)	HETP predito (cm)	Desvio (%)
0,20	18,50	10,63	42,54
0,2 - S/F=0,5	18,50	10,74	41,96
0,2 - S/F=0,7	18,50	10,70	42,18
0,2 - S/F=0,9	18,50	10,54	43,05
0,40	12,33	10,71	13,18
0,4 - S/F=0,5	18,50	10,55	42,98
0,4 - S/F=0,7	12,33	10,42	15,53
0,4 - S/F=0,9	12,33	10,05	18,48
0,60	12,33	10,18	17,45
0,6 - S/F=0,5	18,50	9,91	46,44
0,6 - S/F=0,7	18,50	9,98	46,04
0,6 - S/F=0,9	18,50	9,92	46,39
0,85	6,17	9,22	49,45
0,85 - S/F=0,5	37,00	9,12	75,36
0,85 - S/F=0,7	37,00	9,01	75,65
0,85 - S/F=0,9	37,00	9,33	74,79

Pode-se observar na Tabela 16 que o maior valor predito foi 10,74 e o menor, 9,01 cm. A diferença entre os extremos é de 1,73 cm, o que mostra que todos os valores preditos estão próximos uns dos outros. Isto está relacionado à proximidade das propriedades físicas calculadas para todos os casos estudados. Nota-se também que a medida em que a concentração de etanol aumenta nas soluções, obtiveram-se os menores valores de HETP.

Obviamente, a variação no HETP pseudo-experimental é devido ao método de determinação do número de estágios teóricos, em especial para as cargas de 0,85 com glicerina. Nestes experimentos foram obtidos produtos de topo e de fundo com concentrações muito próximas e, por isso, a equação de Fenske forneceu menos de um estágio de equilíbrio. Por isto, o HETP pseudo-experimental nestes casos foi igual à altura da seção recheada. Verifica-se então que a equação de Fenske fornece resultados ruins para regiões de volatilidade relativa muito próxima à unidade. Avaliando-se mais exatamente o número de estágios teóricos destas corridas, o HETP pseudo-experimental iria diminuir, aproximando-se do predito.

Observa-se ainda na Tabela 16 que o menor desvio foi de 13,18% e o maior, 75,65%. Exceto para o experimento de 0,85 sem glicerina, as predições foram menores que os resultados pseudo-experimentais. Isto está ligado à tensão superficial dos sistemas estudados, já que a razão σ_C/σ_L ficou fora da faixa de aplicabilidade da correlação. Foi observado que se os sistemas apresentassem maior tensão superficial, a faixa de aplicação seria respeitada e a estimativa da área molhada seria menor. Consequentemente, o HETP predito aumentaria, diminuindo os desvios. Contudo, correlação de Onda *et al.* (1968) apresenta um fator de segurança de 2,23 para que 95% dos casos reais sejam abrangidos. Sendo assim, os resultados encontram-se dentro desta faixa, exceto para os experimentos de 0,85 com glicerina por motivos já citados anteriormente. Foi observado ainda que para o modelo de Onda *et al.* (1968) as vazões de líquido e vapor exerceram maior influência nos coeficientes de transferência de massa e na área interfacial efetiva em relação às propriedades físicas do sistema. Isto ficou evidenciado pois conforme maior a vazão de vapor, maior K_v e quanto maior a vazão de líquido, maior K_L e a_w . A variação nas propriedades físicas não seguiu tendência parecida.

Na Tabela 17 são mostrados os resultados obtidos através da correlação de Bolles e Fair (1982). Pode-se observar que a correlação de Bolles e Fair (1982) forneceu HETP maiores e, consequentemente, desvios menores quando comparada à correlação proposta por Onda *et al.* (1968). Os valores (preditos) extremos são 15,91 e 13,35 cm, resultando em uma pequena variação nas predições. O menor desvio foi de 14,50% e o maior, 135,34%. Mais uma vez, os maiores desvios foram obtidos para as cargas de 0,85. Visto que a proposta de Bolles e Fair (1982) não trabalha com o conceito de área interfacial efetiva, ele é altamente dependente das vazões de líquido e vapor. O menores valores de HETP estão relacionados às maiores vazões, em especial à vazão de líquido, pois a contribuição da altura da unidade de transferência de massa da fase líquida foi maior em relação à da fase vapor. Isto está de acordo com o esperado, já que o aumento da vazão melhora a molhabilidade da superfície do recheio, aumentando a eficiência da transferência de massa.

A partir da Tabela 17 percebe-se a boa concordância entre os valores pseudo-experimentais e preditos, geralmente com desvios menores que 30%. Nesse contexto, vale lembrar que o fator de segurança da correlação de Bolles e Fair é de 1,7, porém, visto os baixos desvios, mostrou-se que para o sistema em estudo pode-se trabalhar com fatores de segurança menores. Segundo os autores, essa estratégia é utilizada para determinar a altura de leitos recheados e depende da experiência dos projetistas.

Tabela 17 - Comparação entre o HETP experimental e predito pela correlação de Bolles e Fair (1982).

Sistema	HETP pseudo-experimental (cm)	HETP predito (cm)	Desvio (%)
0,20	18,50	13,35	27,81
0,2 - S/F=0,5	18,50	13,70	25,93
0,2 - S/F=0,7	18,50	15,49	16,27
0,2 - S/F=0,9	18,50	15,82	14,50
0,40	12,33	15,91	29,03
0,4 - S/F=0,5	18,50	14,81	19,96
0,4 - S/F=0,7	12,33	15,55	26,07
0,4 - S/F=0,9	12,33	15,65	26,86
0,60	12,33	15,52	25,85
0,6 - S/F=0,5	18,50	15,24	17,61
0,6 - S/F=0,7	18,50	15,08	18,48
0,6 - S/F=0,9	18,50	15,10	18,37
0,85	6,17	14,51	135,34
0,85 - S/F=0,5	37,00	14,30	61,36
0,85 - S/F=0,7	37,00	14,16	61,73
0,85 - S/F=0,9	37,00	15,40	58,39

Para a correlação de Bravo e Fair (1982) foram feitas predições utilizando os coeficientes de transferência de massa calculados por duas correlações diferentes: a de Shulman *et al.* (1955) e a de Onda *et al.* (1968). Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 19 e Tabela 18.

Na Tabela 18 observa-se que o modelo de Bravo e Fair (1982) em conjunto com as equações de Shulman *et al.* (1955) levou a valores de HETP mais moderados, apesar da pequena área interfacial efetiva, gerando desvios menores, na faixa de 7,6 a 76,73%. Isto está relacionado aos coeficientes de transferência de massa, em especial K_v , que foram maiores quando calculados por Shulman *et al.* (1955), diminuindo o HETP. O fator de segurança proposto por Bravo e Fair (1982) é de 1,6, portanto, se o mesmo for aplicado ao HETP predito por Shulman *et al.* (1955), os desvios ficarão ainda menores.

Observa-se na Tabela 19 que o modelo de Bravo e Fair (1982) em conjunto com a proposta de Onda *et al.* (1968) levou a altos desvios, todos maiores que 100%, exceto para as corridas com concentração de etanol igual a 0,85, em que há problemas na determinação do número de estágios teóricos. Os valores preditos foram maiores que os pseudo-experimentais e variaram entre 37,57 e 40,09 cm, apresentando uma variação um pouco maior que 2 cm, porém ainda assim pequena. Esta correlação foi a que forneceu os maiores HETPs. Comparando com o modelo de Onda *et al.* (1968), fica evidenciado que a correlação de Bravo e Fair (1982) forneceu valores de área interfacial efetiva menores, sendo determinante para valores de HETP tão altos. Apesar da dependência explícita da tensão superficial na determinação da área efetiva, as maiores áreas não estão relacionadas às menores tensões superficiais, de modo que na proposta de Bravo e Fair (1982), os fatores hidrodinâmicos exerceram uma maior influência do que a tensão superficial.

Tabela 18 - Comparação entre o HETP experimental e predito pela correlação de Bravo e Fair (1982) com K_v e K_l calculados pela correlação de Shulman *et al.* (1955).

Sistema	HETP pseudo-experimental (cm)	HETP predito (cm)	Desvio (%)
0,20	18,50	9,79	47,09
0,2 - S/F=0,5	18,50	9,71	47,49
0,2 - S/F=0,7	18,50	12,27	33,65
0,2 - S/F=0,9	18,50	11,94	35,47
0,40	12,33	11,40	7,60
0,4 - S/F=0,5	18,50	10,05	45,67
0,4 - S/F=0,7	12,33	10,75	12,81
0,4 - S/F=0,9	12,33	10,60	14,03
0,60	12,33	10,52	14,71
0,6 - S/F=0,5	18,50	10,31	44,27
0,6 - S/F=0,7	18,50	10,13	45,22
0,6 - S/F=0,9	18,50	10,18	44,96
0,85	6,17	9,85	59,66
0,85 - S/F=0,5	37,00	9,64	73,94
0,85 - S/F=0,7	37,00	9,68	73,85
0,85 - S/F=0,9	37,00	8,61	76,73

Tabela 19 - Comparação entre o HETP experimental e predito pela correlação de Bravo e Fair (1982) com K_v e K_l calculados pela correlação de Onda *et al.* (1968).

Sistema	HETP pseudo-experimental (cm)	HETP predito (cm)	Desvio (%)
0,20	18,50	37,87	104,69
0,2 - S/F=0,5	18,50	37,57	103,05
0,2 - S/F=0,7	18,50	39,24	112,12
0,2 - S/F=0,9	18,50	40,05	116,49
0,40	12,33	38,48	212,00
0,4 - S/F=0,5	18,50	38,85	109,98
0,4 - S/F=0,7	12,33	39,25	218,22
0,4 - S/F=0,9	12,33	40,09	225,07
0,60	12,33	39,39	219,38
0,6 - S/F=0,5	18,50	39,61	114,08
0,6 - S/F=0,7	18,50	39,72	114,68
0,6 - S/F=0,9	18,50	40,05	116,49
0,85	6,17	38,61	526,16
0,85 - S/F=0,5	37,00	37,98	2,65
0,85 - S/F=0,7	37,00	38,17	3,16
0,85 - S/F=0,9	37,00	39,88	7,78

O modelo de Bravo e Fair (1982) se mostrou extremamente sensível ao método de determinação dos coeficientes de transferência de massa, gerando HETPs muito distintos, comparando-se as Tabelas 18 e 19. O resultados mostraram que a correlação de Shulman *et al.* (1955) “compensou” a pequena estimativa para a área interfacial efetiva, fornecendo maiores coeficientes de transferência de massa. Na Tabela 20 é apresentada uma comparação entre todas as correlações estudadas.

Tabela 20 – Comparação entre as correlações utilizadas para estimar o HETP.

Correlação	HETP médio (cm)	DRM (%)
Onda <i>et al.</i> (1968)	10,06	43,22
Bolles e Fair (1982)	14,97	36,47
Bravo e Fair (1982) – K_V e K_L obtidos por Onda <i>et al.</i> (1968)	39,05	144,13
Bravo e Fair (1982) – K_V e K_L obtidos por Shulman <i>et al.</i> (1955)	10,34	42,32

A variação do HETP predito por cada correlação foi pequena em todos os casos devido à proximidade das propriedades físicas dos sistemas, de acordo com o mencionado por Kister (1992). Na Tabela 20 observa-se que a combinação da proposta de Bravo e Fair (1982) com as equações de Onda *et al.* (1968) superestimou o HETP. A correção de Onda *et al.* (1968) e a de Bravo e Fair (1982) combinada com as equações de Shulman *et al.* (1955) se mostraram equivalentes, fornecendo valores de HETP próximos e, conforme mencionado anteriormente, apesar de a área interfacial efetiva obtida por Bravo e Fair (1982) ser menor, os coeficientes de transferência de massa compensaram este efeito. Os desvios para estas duas correlações encontram-se dentro da faixa dos fatores de segurança propostos por cada autor e se aplicados, os HETPs preditos se aproximariam dos pseudo-experimentais. Vale ressaltar que nos experimentos com as soluções de etanol na concentração de 0,85 obtiveram-se os maiores desvios devido à determinação do número de estágios teóricos. Caldas e Lacerda (1988) afirmaram que a proposta de Bravo e Fair (1982) fornece melhores resultados que a de Bolles e Fair (1982) no caso da destilação, pois a primeira foi desenvolvida especialmente para esta finalidade. Porém isto não foi evidenciado, já que se obteve o menor desvio relativo médio a partir do modelo de Bolles e Fair (1982). Isto está de acordo com o trabalho de Soares (2010), que para este modelo obteve HETPs levemente maiores do que os obtidos neste trabalho.

Diante do exposto, recomenda-se a sistemática de Bolles e Fair (1982) para o *scale-up* de leitos de pequenos diâmetros recheados randomicamente. Estes autores afirmaram que o método de projeto com uso de fatores de segurança pode parecer “pobre”, contudo, na prática não são usados fatores tão altos quanto os apresentados anteriormente. Conforme mencionado na seção anterior, o uso de fatores de segurança é bem estabelecido e, portanto, é cômodo. Na realidade, são utilizados valores menores, contornando possíveis problemas através do ajuste das condições operacionais. De acordo com Eckert (1970), a maioria dos projetos de colunas recheadas é feita com fatores de 10 a 35%. Neste trabalho, para a correlação de Bolles e Fair (1982), mostrou-se que um fator de segurança de 1,3 pode ser usado sem problemas para o sistema em estudo.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho foi realizada a avaliação técnica do uso do glicerol como agente separador para produção de etanol anidro. Apesar da pequena altura recheada e da utilização de um recheio de baixa eficiência, a coluna de destilação utilizada forneceu um desempenho satisfatório no estudo da destilação extrativa, mostrando que as colunas de destilação recheadas são uma boa alternativa para a produção de etanol. Foi comprovado que o glicerol é um bom agente separador para o sistema etanol-água. Os resultados mostraram que na medida em que se aumenta a concentração de glicerol na solução, aumenta-se a tendência de concentração do álcool. Contudo, com as quantidades utilizadas observou-se a “quebra” do azeótropo, provando a eficiência do solvente, no entanto, não se produziu etanol anidro. Dessa forma, uma alternativa seria usar outras colunas iguais operando em série, permitindo assim, a obtenção do etanol puro sem qualquer modificação na unidade. Esta proposta poderia ser aplicada, por exemplo, em uma pequena destilaria, já que colunas recheadas randomicamente são mais baratas do que as de prato.

A descrição do equilíbrio de fases do sistema etanol-água-glicerol foi realizada com sucesso, assim como a simulação dos experimentos, que confirmou que os produtos obtidos nos experimentos são livres de glicerol. O modelo utilizado foi capaz de descrever adequadamente os experimentos, de forma que o mesmo pode ser aplicado no projeto de colunas de destilação extrativa operando em batelada. A boa capacidade de predição do modelo é confirmada pelos baixos desvios obtidos, o que mostra a coerência dos resultados e a confiabilidade do modelo matemático do processo.

As estimativas do HETP mostraram que a correlação de Bravo e Fair (1982) fornece valores de área interfacial efetiva pequenos. Esta correlação em conjunto com a correlação de Onda *et al.* (1968) foi a única que estimou HETP maiores do que os pseudo-experimentais. Com relação aos coeficientes de transferência de massa, os resultados mostraram que a correlação de Shulman *et al.* (1955) fornece valores mais elevados do que a correlação de Onda *et al.* (1968). Apesar da vazão nos experimentos ser muito menor do que as vazões estudadas no desenvolvimento das correlações para estimativa do HETP, de forma geral, os desvios obtidos foram satisfatórios. Para a carga contendo 0,85 molar em etanol, observou-se problemas na determinação do número de estágios teóricos e o uso de um método mais rigoroso poderia melhorar os resultados. Concluiu-se que a correlação de Bolles e Fair (1982) é uma boa ferramenta para o *scale-up* de colunas de destilação recheadas.

No âmbito experimental, para os trabalhos futuros sugere-se combinar o glicerol com o efeito salino, estudado no trabalho de Soares (2010). O uso da glicerina bruta obtida na produção do biodiesel é outra alternativa. A troca do recheio utilizado neste trabalho por outro mais eficiente também é uma opção interessante, assim como o aumento da seção recheada. Uma proposta mais ousada seria a tentativa de melhorar/adaptar a unidade utilizada, de forma a permitir o que o agente separador possa escoar ao longo da seção recheada.

Com relação à simulação do processo, sugere-se incluir o balanço de energia, que não foi considerado no presente trabalho. A hidrodinâmica da coluna também pode ser incluída, o que em conjunto com o balanço de energia permitirá a simulação da coluna seca, possibilitando modelar a dinâmica dos experimentos. Outra proposta seria o estudo de um processo contínuo para destilar o sistema ternário estudado neste trabalho e que envolva também a coluna de recuperação do solvente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARRUDA, P.V., RODRIGUES, R.C.L.B., FELIPE, M.G.A Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. Revista Analytica n. 26, p. 56-62, dez.-jan. 2007.
- BARBA, D.; BRANDANI, V.; DI GIACOMO, G. Hyperazeotropic ethanol salted-out by extractive distillation. Theoretical evaluation and experimental check. Chemical Engineering Science, v. 40, n. 12, p. 2287-2292, 1985.
- BASTIDAS, P.A., GIL, I.D., RODRIGUEZ, G. Comparison of the main ethanol dehydration technologies through process simulation, ESCAPE 20, 2010.
- BERG, L., YEH, A.I. Dehydration of ethanol by extractive distillation. U.S. Pat. 4,654,123, mar, 1987.
- BLACK, C., DITSLER, D.E. Dehydration of aqueous ethanol mixtures by extractive distillation. Extractive and Azeotropic Distillation. Advances in Chemistry series, 115, American Chemical Society, Washington, D.C., 1974.
- BNDES E CGEE, Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável, Rio de Janeiro, 316p, 2008.
- BOLLES, W. L.; FAIR, J. R. Improved mass-transfer model enhances packed column design. Chemical Engineering, v. 89, n. 14, p. 109-116, 1982.
- BRANDT, H.W., STEUDE, H., BRUNS L., KOHLER, H.D. Process and device for the separation of mixtures which form an azeotrope. U.S. Pat. 4,349,416, set., 1982.
- BRAVO, J. L.; FAIR, J. R. Generalized correlation for mass transfer in packed distillation. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, v. 21, n. 1, p. 162-170, 1982.
- CALDAS, J. N.; LACERDA, A. I. Torres recheadas. JR Editora Técnica Ltda., Rio de Janeiro, 1988.
- CARTÓN, A., BENITO, G.G., REY, J.A., FUENTE, M. DE LA Selection of adsorbents to be used in an ethanol fermentation process. Adsorption isotherms and kinetics. Bioresource Technology, n. 66, p. 75-78, 1998.
- CATTERALL, W.E. Dehydration of alcohols by extractive distillation. U.S. Pat. 2,591,672, Abril, 1952.
- CHIANESE, A., ZINNAMOSCA, F. Ethanol Dehydration by Azeotropic Distillation with a Mixed-solvent Entrainer. The Chemical Engineering Journal, n. 43, p. 59-65, 1990.
- COELHO, R., SANTOS, P.G., MAFRA, M.R., CARDOZO-FILHO, L., CORAZZA, M.L., Vapour-liquid equilibrium for the binary systems {water + glycerol} and {ethanol + glycerol, ethyl stearate and ethyl palmitate} at low pressures, J. Chem. Thermodynamics (2011), doi: 10.1016/j.jct.2011.06.016

- CORNELL, D.; KNAPP, W. G.; FAIR, J. R. Mass transfer efficiency packed columns part 1. Chemical Engineering Progress, v. 56, n. 7, p. 68-74, 1960.
- DECHEMA. Vapor-liquid equilibrium data collection, aqueous-organic systems (supplement 1), v. I, part 1a. GMEHLING, V. J.; ONKEN, U.; ARLT, W. Frankfurt/M., 1981.
- DIAS, M.O.S., MATEUS, F.A.D., FILHO, R.M., MACIEL, M.R.W., ROSSELL, C.E.V., Anhydrous bioethanol for fuels and chemicals – Evaluations of alternative distillations and solvents, ESCAPE 18, 2008.
- DRUMMOND, A.A.R. Separação da mistura binária Água–Etanol através de membranas de poliuretanos comerciais por pervaporação. COPPE/PEQ/UFRJ, 2004. Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/13719710/Pervaporacao-A1a>>. Acesso em: 05 set. 2012.
- ECKERT, J. S. Selecting the proper distillation column packing. Chemical Engineering Progress, v. 66, n. 3, p. 39-44, 1970.
- EMBRAPA, Anidro. In: EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Pós-produção. 2012. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_116_22122006154842.html>. Acesso em: 05 setembro 2012.
- FURTER, W.F. Extractive Distillation by Salt Effect. Extractive and Azeotropic Distillation. Advances in Chemistry series, 115, American Chemical Society, Washington, D.C., 1974.
- GIL, I.D., UYAZÁN, A.M., AGUILAR, J.L., RODRÍGUEZ, G., CAICEDO, L.A., Simulation of ethanol extractive distillation with a glycols mixture as entrainer, 4º ENPROMER, Costa Verde, RJ, Brasil, 2005.
- 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, v. 25, n 1, p. 207-215, 2008.
- HENLEY, E.J., SEADER, J.D. Equilibrium-stage separation operations in Chemical Engineering. John Wiley & Sons, New York, 1981.
- JING, F., CHUNLI, L., HONGHAI W., LIJUN, S., A quasi-steady-state model for numerical simulation of batch extractive distillation, Chinese Journal of Chemical Engineering, v. 18, n. 1, p. 43-47, 2010.
- JUNQUEIRA, T.L. Simulação de colunas de destilação convencional, extrativa e azeotrópica no processo de produção de bioetanol através da modelagem de não-equilíbrio e da modelagem de estágio de equilíbrio com eficiência. 2010. 187 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.
- KEYES, D.B. Process of obtaining absolute alcohol. U.S. Pat. 1,676,735, Julho, 1928.
- KISTER, H. Z. Distillation design, McGraw-Hill, New York, 1992.

- LEE, F.M., PAHL, R.H. Solvent screening study and conceptual extractive distillation process to produce anhydrous ethanol from fermentation broth. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, n. 24, p. 168-172, 1985.
- LEI, Z., CHEN, B., DING, Z. *Special distillation processes*. Amsterdam: Elsevier B.V., 2005.
- LUYBEN, W.L. *Process modeling, simulation, and control for chemical engineers*. 2ª edição, McGraw-Hill Book Co., Singapore, 1996.
- MATHEWS, J.H., FINK, K.K. *Numerical Methods using Matlab*. 4ª edição, Prentice-Hall Inc., New Jersey, 2004.
- MENDES, M.F. HETP evaluation of structured and random packing distillation column. In: MARKOS, J. *Mass transfer in chemical engineering process*. Intechweb, p. 01-28, 2011.
- MUJTABA, I.M. *Batch distillation Design and operation*, Imperial college press, series on chemical engineering vol. 3, London, 2004.
- OFFEMAN, R.D., STEPHENSON, S.K., FRANQUI, D., CLINE, J.L., ROBERTSON, G.H., ORTS, W.J. Extraction of ethanol with higher alcohol solvents and their toxicity to yeast. *Separation and Purification Technology*, n. 63, p. 444-451, 2008.
- O GLOBO, FAO: ethanol production does not cause an increase in food prices. *O Globo*, Rio de Janeiro, 22 dez. 2008. Disponível em: <<http://oglobo.globo.com/projetos/biofuel2008/mat/2008/12/22/fao-ethanol-production-doesnot-cause-an-increase-in-food-prices-587503013.asp>>. Acesso em: 18 jan. 2009.
- ONDA, K.; TAKEUCHI, H.; OKUMOTO, Y. Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 1, n. 1, p. 56-62, 1968.
- PERRY, R.H., CHILTON, C.H. *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, New York, McGraw-Hill, 1973.
- PERRY, R.H., CHILTON, C.H. *Manual de Engenharia Química*. 2ª edição, Editora Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, 1980.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 7ª edição. New York, McGraw-Hill, 1997.
- PIMENTEL, D., PATZEK, T. Ethanol Production: Energy and Economic Issues Related to U.S. and Brazilian Sugarcane. *Natural Resources Research*, v. 3, n. 3, p. 235-242, set. 2007.
- PRAUSNITZ, J.M., LICHTENTHALER, R.N., AZEVEDO, E.G. *Termodinâmica molecular de los equilibrios de fases*. 3ª edição, Prentice Hall Iberia, Madrid, 2000.
- RAVAGNANI, M.A.S.S., REIS, M.H.M., FILHO, R.M., WOLF-MACIEL, M.R. Anhydrous ethanol production by extractive distillation: A solvent case study. *Process Safety and Environmental Protection*, n. 88, p. 67-73, 2010.
- RASOVSKY, E. M. *Álcool, destilarias*. Coleção canavieira, n. 12, Rio de Janeiro: IAA, 1973.

- REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M., POLING, B.E. The properties of gases and liquids. 4ª edição, McGraw-Hill, Inc., New York, 1987.
- REIS, M.H.M. Desenvolvimento de um programa para geração de mapas de curvas residuais e aplicação a processos de destilação azeotrópica e extrativa. 2002. 163 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- RESTREPO, M. L.; ARIAS, J. A. Modeling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol. Computers and Chemical Engineering, v. 27, p. 527-549, 2003.
- SANTOS, M. C. R. Quantificação e remoção de íons de cobre em aguardente de cana-de-açúcar. 2009. Dissertação (Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, 2009.
- SCHNEIBLE, J., Absolute alcohol, U.S. Pat. 1,469,447 (1923).
- SHULMAN, H. J.; ULLRICH, C. F.; PROULX, A. Z.; ZIMMERMAN, J. O. Performance of packed columns II. Wetted and effective-interfacial areas, gas-and liquidphase mass transfer rates. AIChE Journal, v. 1, n. 2, p. 253-258, 1955.
- SILVA, F.L.G. Valorização da glicerina como solvente da destilação extrativa para separação do azeótropo etanol-água. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais) – Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2009.
- SOARES, R.B. Estudo da destilação extrativa salina em coluna recheada para a produção de etanol. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2010.
- SOLOMONS, T.W.G & FRYHLE, C. Química Orgânica, vol. 1, LTC Editora, Rio de Janeiro, RJ, 2005.
- UYAZÁN, A.M., GIL, I.D., AGUILAR, J.L., RODRÍGUEZ, G., CAICEDO, L.A. Producción de alcohol carburante por destilación extractiva: simulación del proceso con glycerol. Ingeniería e Investigación, v. 26, n 001, p. 45-50, 2006.
- UNICA, Etanol brasileiro pode ajudar Europa a atingir metas sustentáveis de desenvolvimento. In: UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. Notícias. 2012. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/noticias/show.asp?nwsCode=%7B75C06A16-8C33-4E54-B74A-F722AC70CF5A%7D>>. Acesso em: 05 setembro 2012.
- UNICA, Histórico de produção e moagem por safra. In: UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. UnicaData. 2012. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=32&tipoHistorico=4>>. Acesso em: 05 setembro 2012.

- UNICA, Vendas anuais de automóveis e veículos comerciais leves novos no brasil. In: UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. Unicadata. 2012. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/listagem.php?idMn=54>>. Acesso em: 05 setembro 2012.
- VOUTSAS, E.C., PAMOUKTSIS, C., ARGYRIS, D., PAPPA, G.D., Measurements and thermodynamic modeling of the ethanol-water system with emphasis to the azeotropic region, Fluid Phase Equilibria (2010), doi:10.1016/j.fluid.2011.06.009
- WAGNER, I.; STICHLMAIR, J.; FAIR, J. R. Mass transfer in beds of modern, highefficiency random packings. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 36, n. 1, p. 227-237, 1997.
- WIDAGDO, S., SEIDER, W. D. Azeotropic distillation. AIChE Journal, v. 42, n. 1, p. 96-130, 1996.
- YOUNG, S. The preparation of absolute alcohol from strong spirit. Journal of the Chemical Society, n. 81, p. 707-717, 1902.
- ZEMP, R. J. Desenvolvimento de um ebuliômetro com recirculação de ambas as fases para o estudo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas salinos. 1989. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia de Campinas, Unicamp, Campinas, 1989.

ANEXOS

A – Propriedades físico-químicas tabeladas

B – Métodos utilizados para estimar as propriedades físicas

C – Parâmetros referentes ao recheio

D – Resultados experimentais

E – Dados de ELV do sistema etanol-água retirados do DECHEMA (1981)

F – Parâmetros do modelo NRTL utilizados na Modelagem Termodinâmica

G – Dados de ELV do sistema etanol-água-glicerol obtidos na Modelagem Termodinâmica

H – Resultados de simulação

A – Propriedades físico-químicas tabeladas

Propriedades dos reagentes utilizados

Propriedade	Água	Etanol	Glicerol
Peso molecular	18,015	46,069	92,095
Temperatura crítica (K)	647,3	513,9	726
Pressão crítica (bar)	221,2	61,4	66,8
Volume crítico (cm ³ /mol)	57,1	167,1	255
Fator acêntrico, w	0,344	0,644	-
Fator de correção de polaridade, k	0,076	0,175	
Constante ZRA da equação de Rackett	0,2338	0,2502	
Constante para compostos orgânicos, q	-	2	
Momento dipolo, μ	1,8	1,7	3
Parâmetro para o cálculo da tensão superficial, P	51	125,3	
Somatório do volume de difusão atômica, ΣV	13,1	51,77	

Fonte: REID *et al.* (1987)

Propriedades usadas para o preparo da curva de calibração

Componente	Massa específica (g/cm ³), 30° C
Etanol	0,78075
Água	0,99568

Fonte: PERRY e GREEN (1997)

Parâmetros para determinar a viscosidade através da correlação empírica contida no anexo B, requerida no cálculo do HETP

	A	B	C	D
Água	-24,71	4209	0,04527	-0,00003376
Etanol	-6,21	1614	0,00618	-0,00001132

Fonte: REID *et al.* (1987)

Equação de Wagner (Reid *et al.*, 1987):

$$\ln\left(\frac{p^{Sat}}{P_c}\right) = (1-x)^{-1} \left(Ax + Bx^{1,5} + Cx^3 + Dx^6 \right)$$

Sendo $x = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)$

Constantes da equação de Wagner utilizadas na Modelagem Termodinâmica

Componente	A	B	C	D
Água	-7,76451	1,45838	-2,77580	-1,23303
Etanol	-8,51838	0,34163	-5,73683	8,32581

Fonte: REID *et al.* (1987)

Equação de Antoine (Reid *et al.*, 1987):

$$\ln(p^{Sat}) = A - \frac{B}{T + C}$$

Constantes de Antoine para o glicerol usadas na Modelagem Termodinâmica

A	B	C
10,6190	4487,04	-140,2

Fonte: REID *et al.* (1987)

B – Métodos utilizados para estimar as propriedades físicas

Todas as metodologias utilizadas nos cálculos das propriedades físico químicas necessárias e presentes nesse anexo foram recomendadas a partir de REID et al. (1987).

As massas específicas dos componentes e suas misturas foram calculadas através do inverso do volume molar:

$$\rho = \frac{1}{V} M$$

sendo V o volume molar (cm^3/mol), M o peso molecular (g/mol) e ρ a densidade (g/cm^3).

Para líquidos puros, o volume molar foi calculado pela equação de Rackett:

$$V = \frac{RT_C}{P_C} Z_{RA} \left[1 + (1 - T_r)^{\frac{2}{7}} \right]$$

$$T_r = \frac{T}{T_C}$$

sendo R a constante dos gases ($\text{cm}^3 \text{ bar/mol K}$), T_C a temperatura crítica (K), T_r a temperatura reduzida (K), T a temperatura do sistema (K), P_C a pressão crítica (bar). Z_{RA} é uma constante característica de cada substância.

O volume molar das misturas binárias de líquidos foi calculado pela equação de Rackett e sua regra de mistura sugerida:

$$V_m = R \left(\sum_i \frac{x_i T_{Ci}}{P_{Ci}} \right) Z_{RAm} \left[1 + (1 - T_r)^{\frac{2}{7}} \right]$$

$$Z_{RAm} = \sum_i x_i Z_{RAi}$$

$$T_r = \frac{T}{T_{Cm}}$$

$$T_{Cm} = \sum_i \sum_j \phi_i \phi_j T_{Cij}$$

$$\phi_i = \frac{x_i V_{Ci}}{\sum_i x_i V_{Ci}}$$

$$T_{Cij} = (1 - k_{ij}) (T_{Ci} T_{Cj})^{\frac{1}{2}}$$

$$(1 - k_{ij}) = \frac{8(V_{Ci} V_{Cj})^{\frac{1}{2}}}{\left(V_{Ci}^{\frac{1}{3}} + V_{Cj}^{\frac{1}{3}} \right)^3}$$

sendo, além do que já foi definido para líquidos puros, x a fração molar dos componentes, representados pelos subscritos i e j , ϕ uma fração de volume, $1 - K_{ij}$ uma função do volume e o subscrito m o indicativo da mistura.

Rackett, H. G.: *J. Chem. Eng. Data*, 15: 514 (1970).

Spencer, C. F., and R. P. Danner: *J. Chem. Eng. Data*, 17: 236 (1972).

Para os componentes gasosos puros, o volume molar foi calculado pela equação de Peng Robinson:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + 2Vb - b^2}$$

$$a = \frac{0,45724R^2T_c^2}{P_c} \left[1 + f_w \left(1 - T_r^{\frac{1}{2}} \right) \right]^2$$

$$f_w = 0,37464 + 1,54226w - 0,26992w^2$$

$$b = \frac{0,07780RT_c}{P_c}$$

sendo P a pressão do sistema (bar), R a constante dos gases (cm³ bar/mol K), T a temperatura do sistema (K), V o volume molar (cm³/mol), a e b funções das propriedades críticas, T_c a temperatura crítica (K), P_c a pressão crítica (bar), T_r a temperatura reduzida, f_w uma função do fator acêntrico e w o fator acêntrico.

Para as misturas binárias de gases, os volumes molares foram calculados pela equação de Peng-Robinson (1976) e regra de mistura:

$$P = \frac{RT}{V_m - b_m} - \frac{a_m}{V_m^2 + 2V_m b_m - b_m^2}$$

$$b_m = \sum_i y_i b_i$$

$$a_m = \sum_i \sum_j y_i y_j (a_i a_j)^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij})$$

sendo, além do que já foi definido para gases puros, y a fração molar dos componentes, representados pelos subscritos i e j , k_{ij} um coeficiente de interação binário (desconsiderado neste trabalho) e o subscrito m o indicativo da mistura.

Peng, D. Y. and D.B. Robinson: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15: 59 (1976).

As viscosidades dos componentes líquidos puros foram calculadas através de uma correlação empírica:

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T} + CT + DT^2$$

sendo T a temperatura (K), η a viscosidade (cP) e A , B , C e D são constantes características de cada substância, validadas em determinada gama de temperatura.

Para as misturas de líquidos, as viscosidades foram calculadas pelo método de Teja e Rice:

$$\ln(\eta_m \varepsilon_m) = x_i \ln(\eta \varepsilon)_i + x_j \ln(\eta \varepsilon)_j$$

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T_{ref}} + CT_{ref} + DT_{ref}^2$$

$$T_{ref} = T \frac{T_c}{T_{cm}}$$

$$\varepsilon = \frac{V_c^{\frac{2}{3}}}{(T_c M)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\varepsilon_m = \frac{V_{cm}^{\frac{2}{3}}}{(T_{cm} M_m)^{\frac{1}{2}}}$$

$$M_m = \sum_i x_i M_i$$

$$V_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j V_{cij}$$

$$V_{cij} = \frac{\left(V_{ci}^{\frac{1}{3}} + V_{cj}^{\frac{1}{3}} \right)^3}{8}$$

$$T_{cm} = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j T_{cij} V_{cij}}{V_{cm}}$$

$$T_{cij} V_{cij} = \psi_{ij} (T_{ci} T_{cj} V_{ci} V_{cj})^{\frac{1}{2}}$$

sendo, além do que já foi definido para líquidos puros, x a fração molar dos componentes, representados pelos subscritos i e j , ε um parâmetro de unidade inversa da viscosidade, T_{ref} a temperatura de referência (K), T_c a temperatura crítica (K), V_c o volume molar crítico (cm³/mol), M o peso molecular (g/mol), ψ_{ij} um parâmetro de interação, fixado em 1,37, e o subscrito m o indicativo da mistura.

Teja, A.S., and P. Rice: *Chem. Eng. Sci.*, 36: 7 (1981).

Teja, A.S., and P. Rice: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 20: 77 (1981).

A viscosidade de gases puros foram calculadas pelo método de Chung *et al*:

$$\eta = 40,785 \frac{F_c (MT)^{\frac{1}{2}}}{V_c^{\frac{1}{2}} \Omega_v}$$

$$\Omega_v = \left[A' (T^*)^{-B'} \right] + C' \left[\exp(-D' T^*) \right] + E' \left[\exp(-F' T^*) \right]$$

$$T^* = 1,2593 T_R$$

$$F_c = 1 - 0,2756 \omega + 0,059035 \mu_R^4 + \kappa$$

$$\mu_R = 131,3 \frac{\mu}{(V_c T_c)^{\frac{1}{2}}}$$

Sendo η a viscosidade (μ P), F_c um fator que considera a forma da molécula e a polaridade de gases diluídos, M o peso molecular (g/mol), T a temperatura (K), V_c o volume molar crítico (cm³/mol), Ω_v função da temperatura reduzida, ω o fator acêntrico, μ_r o momento dipolo

reduzido, k um fator de correção para substâncias altamente polares, μ o momento dipolo, T_c a temperatura crítica (K), A' , B' , C' , D' , E' e F' constantes iguais a 1,16145, 0,14874, 0,52487, 0,77320, 2,16178 e 2,43787, respectivamente, T^* função da temperatura reduzida e T_r a temperatura reduzida.

Chung, T. H., M. Ajlan, L. L. Lee, and K. E. Starling: *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, Submitted 1986.

Chung, T. H., L. L. Lee, and K. E. Starling: *Ind. Chem. Fundam.* 23: 8 (1984).

A viscosidade, para a mistura de gases, foi calculada pelo método de Reichenberg:

$$\eta_m = K_1 \left(1 + H_{12}^2 K_2^2 \right) + K_2 \left(1 + 2H_{12}K_1 + H_{12}^2 K_1^2 \right)$$

$$H_{ij} = \left[\frac{M_i M_j}{32(M_i + M_j)^3} \right]^{\frac{1}{2}} (C_i + C_j)^2 \frac{[1 + 0,36T_{Rij}(T_{Rij} - 1)]^{\frac{1}{6}} F_{Rij}}{T_{Rij}^{\frac{1}{2}}}$$

$$C_i = \frac{M_i^{\frac{1}{4}}}{(\eta_i U_i)^{\frac{1}{2}}}$$

$$U_i = \frac{[1 + 0,36T_{Ri}(T_{Ri} - 1)]^{\frac{1}{6}} F_{Ri}}{T_{Ri}^{\frac{1}{2}}}$$

$$T_{Rij} = \frac{T}{(T_{Ci} T_{Cj})^{\frac{1}{2}}}$$

$$F_{Ri} = \frac{T_{Ri}^{3,5} + (10\mu_{Ri})^7}{T_{Ri}^{3,5} [1 + (10\mu_{Ri})^7]}$$

$$F_{Rij} = \frac{T_{Rij}^{3,5} + (10\mu_{Rij})^7}{T_{Rij}^{3,5} [1 + (10\mu_{Rij})^7]}$$

$$\mu_{Rij} = (\mu_{Ri} \mu_{Rj})^{\frac{1}{2}}$$

$$\mu_{Ri} = 52,46 \frac{\mu_i^2 P_{Ci}}{T_{Ci}^2}$$

$$Ki = \frac{y_i \eta_i}{y_i + \eta_i \left\{ y_j H_{ij} \left[3 + \left(2 \frac{M_j}{M_i} \right) \right] \right\}}$$

sendo, além do que já foi definido para gases puros, y a fração molar dos componentes, representados pelos subscritos i e j , H , K , C , U e F funções que englobam o peso molecular, o momento dipolo reduzido, a viscosidade e a temperatura reduzida e o subscrito m o indicativo da mistura.

Reichenberg, D.: "The Viscosities of Gas Mixtures at Moderate Pressures," *NPL Rept. Chem.* 29, National Physical Laboratory, Teddington, England, May, 1974.

Reichenberg, D.: *Symp. Transp. Prop. Fluids and Fluids Mixture, Natl. Eng. Lab., East Kilbride, Glasgow, Scotland*, 1974.

Para calcular a tensão superficial de líquidos puros, o método de Macleod Sudgen foi empregado:

$$\sigma^{\frac{1}{4}} = P(\rho_L - \rho_v)$$

sendo ρ a densidade molar (mol/cm³), σ a tensão superficial (din/cm), P um parâmetro de contribuição de grupos determinado para cada molécula e os subscritos V e L representam as fases vapor e líquido, respectivamente.

Macleod, D. B.: *Trans. Faraday Soc.*, 19: 38 (1923).

Para calcular a tensão superficial de misturas líquidas orgânicas-aquosas, o método de Tamura Kurata e Odani foi adotado:

$$\sigma_m^{\frac{1}{4}} = \psi_w \sigma_w^{\frac{1}{4}} + \psi_o \sigma_o^{\frac{1}{4}}$$

$$\frac{\psi_w}{\psi_o} = \frac{x_w V_w}{x_o V_o}$$

$$\beta = \log \left(\frac{\psi_w^q}{\psi_o} \right)$$

$$\omega = 0,441 \frac{q}{T} \left(\frac{\sigma_o V_o^{\frac{2}{3}}}{q} - \sigma_w V_w^{\frac{2}{3}} \right)$$

$$\zeta = \beta + \omega = \log \left(\frac{\psi_w^q}{\psi_o} \right)$$

$$\psi_w + \psi_o = 1$$

sendo, além do que já foi definido para líquidos puros, ψ a fração de volume superficial, x a fração molar, V o volume molar (cm³/mol), q uma constante dependente do tipo e do tamanho do composto orgânico, β função da fração de volume superficial, ω função da temperatura, do volume molar e da tensão superficial dos componentes puros, T a temperatura (K), ζ função da fração de volume superficial e os subscritos w , o e m os indicativos do componente aquoso, orgânico, e da mistura, respectivamente.

Tamura, M., M. Kurata, and H. Odani: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 28: 83 (1955).

Para calcular o coeficiente de difusão de misturas binárias líquidas em diluição infinita, foi usado o método de Tyn e Calus:

$$D_{AB} = 8,93 \times 10^{-8} \left(\frac{V_A}{V_B^2} \right)^{\frac{1}{6}} \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{0,6} \frac{T}{\eta_B}$$

sendo T a temperatura (K), V o volume molar na temperatura normal de ebulição (cm³/mol), η é a viscosidade (μP), P um parâmetro de contribuição de grupos determinado para cada molécula, D a difusividade (cm²/s) e os subscritos A e B indicam os componentes da mistura.

Tyn, M. T., and W. F. Calus: *J. Chem. Eng. Data*, 20: 106 (1975).

Para misturas gasosas, o coeficiente de difusão foi calculado pelo método de Fuller *et al*:

$$D_{AB} = \frac{0,00143T^{1,75}}{PM_{AB}^{\frac{1}{2}} \left[\left(\sum v_A \right)^{\frac{1}{3}} + \left(\sum v_B \right)^{\frac{1}{3}} \right]^2}$$

$$M_{AB} = 2 \left[\left(\frac{1}{M_A} \right) + \left(\frac{1}{M_B} \right) \right]^{-1}$$

sendo D a difusividade (cm²/s), T a temperatura (K), P a pressão (bar), M o peso molecular (g/mol), V é um fator de contribuição de grupos, determinado para cada molécula, e os subscritos A e B os indicativos dos componentes na mistura.

Fuller, E. N., and J. C. Giddings: *J. Gas Chromatogr.*, 3: 222 (1965).

Fuller, E. N., K. Ensley, and J. C. Giddings: *J. Phys. Chem.*, 75: 3679 (1969).

Fuller, E. N., P. D. Schettler, and J. C. Giddings: *Ind. Eng. Chem.*, 58(5), 18 (1966).

C – Parâmetros referentes ao recheio

Os parâmetros do recheio, usados nos cálculos de HETP, são recomendados para anéis de Raschig, feitos de cerâmica e na dimensão característica de 1,27 cm polegada, visto que não se encontram, na literatura, parâmetros referentes aos recheios usados neste trabalho (anéis de Raschig, feitos de vidro, na dimensão característica de 0,73 cm). Por isso, buscou-se uniformizar os parâmetros de recheio adotados nos cálculos, escolhendo-se a cerâmica como material, pela grande quantidade de parâmetros disponíveis, e 1,27 cm, por ser o menor tamanho de recheio estudado nos trabalhos envolvendo correlações de HETP.

Parâmetro	
Área superficial, a_p (ft ² /ft ³)	112
Espaço livre, ε (%)	64
Fator de recheio, F_p	580
Tensão superficial crítica, σ (din/cm)	73

A tensão superficial crítica do material do recheio, assim como as demais propriedades do recheio, foram retiradas de PERRY e CHILTON (1973), contudo, o valor da tensão referido é para o vidro como material do recheio, e não para a cerâmica, já que se encontra disponível na literatura.

D – Resultados Experimentais

Tabela D1 - Resultados experimentais para concentração de 0,2 em etanol sem glicerina.

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio Padrão
Alimentação	0,2	0,2	0,2	0,2	0,000
Topo	0,724	0,725	0,724	0,724	0,001
Fundo	0,500	0,512	0,504	0,505	0,006
W topo (g/s)	0,313	0,303	0,295	0,304	0,009
W fundo (g/s)	0,430	0,383	0,374	0,396	0,030
T topo (°C)	78,5	78,5	78,5	78,50	0,000
T fundo (°C)	79,0	79,5	79,0	79,17	0,289

Tabela D2 - Resultados experimentais para concentração de 0,2 em etanol com S/F=0,5.

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio Padrão
Alimentação	0,2	0,2	0,2	0,2	0,000
Topo	0,722	0,741	0,739	0,734	0,010
Fundo	0,528	0,532	0,555	0,538	0,015
W topo (g/s)	0,359	0,331	0,324	0,338	0,019
W fundo (g/s)	0,377	0,364	0,353	0,365	0,012
T topo (°C)	78,5	78,5	78,5	78,50	0,000
T fundo (°C)	79,0	79,5	79,0	79,17	0,289

Tabela D3 - Resultados experimentais para concentração de 0,2 em etanol com S/F=0,7.

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio Padrão
Alimentação	0,2	0,2	0,2	0,2	0,000
Topo	0,742	0,729	0,734	0,735	0,007
Fundo	0,533	0,496	0,484	0,504	0,026
W topo (g/s)	0,356	0,325	0,349	0,343	0,016
W fundo (g/s)	0,187	0,174	0,188	0,183	0,008
T topo (°C)	79,0	79,0	78,8	78,93	0,115
T fundo (°C)	80,0	80,0	79,9	79,97	0,058

Tabela D4 - Resultados experimentais para concentração de 0,2 em etanol com S/F=0,9.

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio Padrão
Alimentação	0,2	0,2	0,2	0,2	0,000
Topo	0,750	0,778	0,747	0,758	0,017
Fundo	0,520	0,540	0,535	0,532	0,010
W topo (g/s)	0,313	0,338	0,317	0,323	0,013
W fundo (g/s)	0,175	0,165	0,205	0,182	0,021
T topo (°C)	79,0	78,8	78,8	78,87	0,115
T fundo (°C)	80,0	79,2	79,9	79,70	0,436

Tabela D5 - Resultados experimentais para concentração de 0,4 em etanol sem glicerina.

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio Padrão
Alimentação	0,4	0,4	0,4	0,400	0,000
Topo	0,776	0,768	0,790	0,778	0,011
Fundo	0,565	0,557	0,544	0,555	0,011
W topo (g/s)	0,386	0,380	0,360	0,375	0,014
W fundo (g/s)	0,181	0,189	0,177	0,182	0,006
T topo (°C)	78,9	78,8	78,5	78,73	0,208
T fundo (°C)	79,5	79,5	79,5	79,50	0,000

Tabela D6 - Resultados experimentais para concentração de 0,4 em etanol com S/F=0,5.

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio Padrão
Alimentação	0,4	0,4	0,4	0,4	0,000
Topo	0,770	0,769	0,754	0,764	0,009
Fundo	0,645	0,641	0,640	0,642	0,003
W topo (g/s)	0,343	0,369	0,390	0,367	0,024
W fundo (g/s)	0,194	0,209	0,388	0,264	0,108
T topo (°C)	78,8	78,9	78,9	78,87	0,058
T fundo (°C)	79,1	79,2	79,0	79,10	0,100

Tabela D7 - Resultados experimentais para concentração de 0,4 em etanol com S/F=0,7.

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio Padrão
Alimentação	0,4	0,4	0,4	0,4	0,000
Topo	0,765	0,808	0,788	0,787	0,022
Fundo	0,650	0,642	0,642	0,645	0,005
W topo (g/s)	0,382	0,351	0,371	0,368	0,016
W fundo (g/s)	0,216	0,189	0,200	0,202	0,014
T topo (°C)	78,9	78,9	78,5	78,77	0,231
T fundo (°C)	79,0	79,3	79,0	79,10	0,173

Tabela D8 - Resultados experimentais para concentração de 0,4 em etanol com S/F=0,9.

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio Padrão
Alimentação	0,4	0,4	0,4	0,4	0,000
Topo	0,786	0,837	0,835	0,819	0,029
Fundo	0,681	0,699	0,678	0,686	0,011
W topo	0,347	0,305	0,362	0,338	0,030
W fundo	0,197	0,167	0,212	0,192	0,023
T topo	78,9	79,0	78,5	78,80	0,265
T fundo	79,0	79,2	79,0	79,07	0,115

Tabela D9 - Resultados experimentais para concentração de 0,6 em etanol sem glicerina.

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio Padrão
Alimentação	0,6	0,6	0,6	0,6	0,000
Topo	0,819	0,800	0,816	0,812	0,010
Fundo	0,697	0,673	0,677	0,682	0,013
W topo (g/s)	0,360	0,352	0,368	0,360	0,006
W fundo (g/s)	0,210	0,192	0,198	0,201	0,013
T topo (°C)	78,8	78,8	79,0	78,87	0,115
T fundo (°C)	79,0	79,0	79,0	79,00	0,000

Tabela D10 - Resultados experimentais para concentração de 0,6 em etanol com S/F=0,5.

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio Padrão
Alimentação	0,6	0,6	0,6	0,6	0,000
Topo	0,818	0,795	0,820	0,811	0,014
Fundo	0,750	0,776	0,749	0,758	0,015
W topo (g/s)	0,384	0,365	0,355	0,368	0,015
W fundo (g/s)	0,216	0,206	0,207	0,210	0,006
T topo (°C)	78,8	78,9	78,0	78,57	0,493
T fundo (°C)	78,9	79,0	78,9	78,93	0,058

Tabela D11 - Resultados experimentais para concentração de 0,6 em etanol com S/F=0,7.

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio Padrão
Alimentação	0,6	0,6	0,6	0,6	0,000
Topo	0,830	0,827	0,812	0,823	0,010
Fundo	0,779	0,778	0,761	0,773	0,010
W topo (g/s)	0,391	0,387	0,368	0,382	0,012
W fundo (g/s)	0,228	0,214	0,216	0,219	0,008
T topo (°C)	78,8	78,0	78,3	78,37	0,404
T fundo (°C)	79,0	78,9	79,0	78,97	0,058

Tabela D12 - Resultados experimentais para concentração de 0,6 em etanol com S/F=0,9.

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio Padrão
Alimentação	0,6	0,6	0,6	0,6	0,000
Topo	0,842	0,820	0,805	0,822	0,019
Fundo	0,803	0,782	0,771	0,785	0,016
W topo (g/s)	0,394	0,355	0,377	0,375	0,020
W fundo (g/s)	0,219	0,215	0,218	0,217	0,002
T topo (°C)	78,8	78,3	78,3	78,47	0,289
T fundo (°C)	78,9	78,9	78,9	78,90	0,000

Tabela D13 - Resultados experimentais para concentração de 0,85 em etanol sem glicerina.

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio Padrão
Alimentação	0,85	0,85	0,85	0,85	0,000
Topo	0,880	0,890	0,879	0,883	0,006
Fundo	0,867	0,887	0,863	0,872	0,013
W topo (g/s)	0,387	0,401	0,388	0,392	0,008
W fundo (g/s)	0,222	0,224	0,220	0,222	0,002
T topo (°C)	78,5	78,8	78,8	78,70	0,173
T fundo (°C)	78,5	78,8	78,8	78,70	0,173

Tabela D14 - Resultados experimentais para concentração de 0,85 em etanol com S/F=0,5.

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio Padrão
Alimentação	0,85	0,85	0,85	0,85	0,000
Topo	0,902	0,882	0,888	0,891	0,010
Fundo	0,899	0,881	0,888	0,889	0,009
W topo (g/s)	0,411	0,408	0,406	0,408	0,003
W fundo (g/s)	0,236	0,237	0,400	0,291	0,094
T topo (°C)	78,3	78,3	78,0	78,20	0,173
T fundo (°C)	78,9	78,9	78,9	78,90	0,000

Tabela D15 - Resultados experimentais para concentração de 0,85 em etanol com S/F=0,7.

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio Padrão
Alimentação	0,85	0,85	0,85	0,85	0,000
Topo	0,900	0,880	0,901	0,894	0,012
Fundo	0,901	0,889	0,893	0,894	0,006
W topo (g/s)	0,398	0,397	0,388	0,394	0,006
W fundo (g/s)	0,234	0,242	0,231	0,236	0,006
T topo (°C)	78,0	78,3	78,0	78,10	0,173
T fundo (°C)	78,9	78,9	78,9	78,90	0,000

Tabela D16 - Resultados experimentais para concentração de 0,85 em etanol com S/F=0,9.

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio Padrão
Alimentação	0,85	0,85	0,85	0,85	0,000
Topo	0,917	0,918	0,913	0,916	0,003
Fundo	0,912	0,919	0,909	0,913	0,005
W topo (g/s)	0,381	0,410	0,408	0,400	0,016
W fundo (g/s)	0,216	0,236	0,240	0,231	0,013
T topo (°C)	78,3	78,2	78,2	78,23	0,058
T fundo (°C)	78,9	78,9	79,0	78,93	0,058

E – Dados de ELV do sistema etanol-água retirados do DECHEMA (1981)

Sistema etanol-água, mensurado a 760 mmHg

T (°C)	x etanol	y etanol exp.
100,00	0,00	0,0000
90,00	0,05	0,3372
85,93	0,10	0,4521
83,97	0,15	0,5056
82,90	0,20	0,5359
82,14	0,25	0,5589
81,52	0,30	0,5794
80,99	0,35	0,5987
80,52	0,40	0,6177
80,10	0,45	0,6371
79,75	0,50	0,6558
79,42	0,55	0,6765
79,13	0,60	0,6986
78,85	0,65	0,7250
78,60	0,70	0,7550
78,42	0,75	0,7840
78,30	0,80	0,8167
78,22	0,85	0,8591
78,20	0,90	0,8959
78,24	0,95	0,9474
78,33	1,00	1,0000

F – Parâmetros do modelo NRTL utilizados na Modelagem Termodinâmica

Os parâmetros do modelo NRTL para o sistema etanol-água utilizados na Modelagem Termodinâmica foram encontrados no trabalho de Voutsas *et al.* (2010). O parâmetro τ_{ij} é calculado pela equação abaixo. O parâmetro α é igual a 0,3.

$$\frac{\Delta g_{ij}}{R} = a + bT + cT^2$$

As constantes a, b e c são mostradas na tabela abaixo, lembrando que o subscrito 1 refere-se ao etanol e o subscrito 2 refere-se à água.

Parâmetros NRTL propostos para o sistema etanol-água.

Parâmetro	A	b	c
$\frac{\Delta g_{12}}{R}$	-508,37	3,3910	-0,005840
$\frac{\Delta g_{21}}{R}$	-763,53	5,1484	-0,003320

Fonte: VOUTSAS *et al.* (2010)

Os parâmetros do modelo NRTL para os pares binários etanol-glicerol e água-glicerol utilizados na Modelagem Termodinâmica foram obtidos no trabalho de Coelho *et al.* (2011) e encontram-se na tabela abaixo.

Sistema	$\frac{\Delta g_{12}}{R}$ (K)	$\frac{\Delta g_{21}}{R}$ (K)
Água (1) – Glicerol (2)	-595,94	253,74
Etanol (1) – Glicerol (2)	-198,84	697,02

Fonte: COELHO *et al.* (2011)

G – Dados de ELV do sistema etanol-água-glicerol obtidos na Modelagem Termodinâmica

Dados de ELV isobáricos para o sistema Etanol (1) – Água (2) – Glicerol (3) a 1 atm e S/F=0,5, calculados pelo modelo termodinâmico.

x_1^*	x_2^*	y_1	y_2	T (°C)
0,00	1,00	0,0000	1,0009	102,80
0,05	0,95	0,3467	0,6566	92,70
0,10	0,90	0,4718	0,5248	88,10
0,15	0,85	0,5386	0,4584	85,80
0,20	0,80	0,5816	0,4166	84,50
0,25	0,75	0,613	0,3859	83,70
0,30	0,70	0,6389	0,3611	83,20
0,35	0,65	0,6601	0,3380	82,80
0,40	0,60	0,6822	0,3173	82,60
0,45	0,55	0,7019	0,2960	82,40
0,50	0,50	0,723	0,2748	82,30
0,55	0,45	0,7464	0,2535	82,30
0,60	0,40	0,7666	0,2299	82,20
0,65	0,35	0,7928	0,2066	82,30
0,70	0,30	0,8162	0,1810	82,30
0,75	0,25	0,8429	0,1545	82,40
0,80	0,20	0,8698	0,1264	82,50
0,85	0,15	0,9005	0,0971	82,70
0,90	0,10	0,9314	0,0662	82,90
0,95	0,05	0,9627	0,0338	83,10
1,00	0,00	0,9978	0,0000	83,40

*Valor em base livre de glicerol

Dados de ELV isobáricos para o sistema Etanol (1) – Água (2) – Glicerol (3) a 1 atm e S/F=0,7, calculados pelo modelo termodinâmico.

x_1^*	x_2^*	y_1	y_2	T (°C)
0,00	1,00	0,0000	1,0031	104,00
0,05	0,95	0,3523	0,6496	93,60
0,10	0,90	0,4815	0,5148	88,90
0,15	0,85	0,5525	0,4470	86,60
0,20	0,80	0,5964	0,4019	85,20
0,25	0,75	0,6297	0,3695	84,40
0,30	0,70	0,6567	0,3429	83,90
0,35	0,65	0,6782	0,3182	83,50
0,40	0,60	0,7025	0,2973	83,40
0,45	0,55	0,7239	0,2757	83,30
0,50	0,50	0,7435	0,2536	83,20
0,55	0,45	0,7648	0,2316	83,20
0,60	0,40	0,7882	0,2095	83,30
0,65	0,35	0,8113	0,1864	83,40
0,70	0,30	0,8341	0,1622	83,50
0,75	0,25	0,8600	0,1375	83,70
0,80	0,20	0,8857	0,1117	83,90
0,85	0,15	0,9113	0,0850	84,10
0,90	0,10	0,9403	0,0576	84,40
0,95	0,05	0,9691	0,0292	84,70
1,00	0,00	0,9978	0,0000	85,00

*Valor em base livre de glicerol

Dados de ELV isobáricos para o sistema Etanol (1) – Água (2) – Glicerol (3) a 1 atm e S/F=0,9, calculados pelo modelo termodinâmico.

x_1^*	x_2^*	y_1	y_2	T (°C)
0,00	1,00	0,0000	1,0016	105,10
0,05	0,95	0,3574	0,6427	94,50
0,10	0,90	0,4921	0,5072	89,80
0,15	0,85	0,5633	0,4346	87,30
0,20	0,80	0,6099	0,3883	85,90
0,25	0,75	0,645	0,3545	85,10
0,30	0,70	0,673	0,3265	84,60
0,35	0,65	0,6973	0,3018	84,30
0,40	0,60	0,7187	0,2785	84,10
0,45	0,55	0,742	0,2572	84,10
0,50	0,50	0,7631	0,2354	84,10
0,55	0,45	0,7854	0,2140	84,20
0,60	0,40	0,8067	0,1919	84,30
0,65	0,35	0,8271	0,1692	84,40
0,70	0,30	0,85	0,1465	84,60
0,75	0,25	0,8756	0,1236	84,90
0,80	0,20	0,8976	0,0995	85,10
0,85	0,15	0,9224	0,0753	85,40
0,90	0,10	0,9469	0,0505	85,70
0,95	0,05	0,9744	0,0255	86,10
1,00	0,00	0,9979	0,0000	86,40

*Valor em base livre de glicerol

G – Resultados de simulação

Os resultados para a composição do etanol e para a temperatura ao longo da coluna são mostrados nas figuras seguintes. A composição no destilado também é mostrada. Os outros resultados foram omitidos devido ao comportamento ser muito semelhante aos já apresentados. Os resultados a seguir também podem ser discutidos de forma análoga à apresentada nos resultados e discussões.

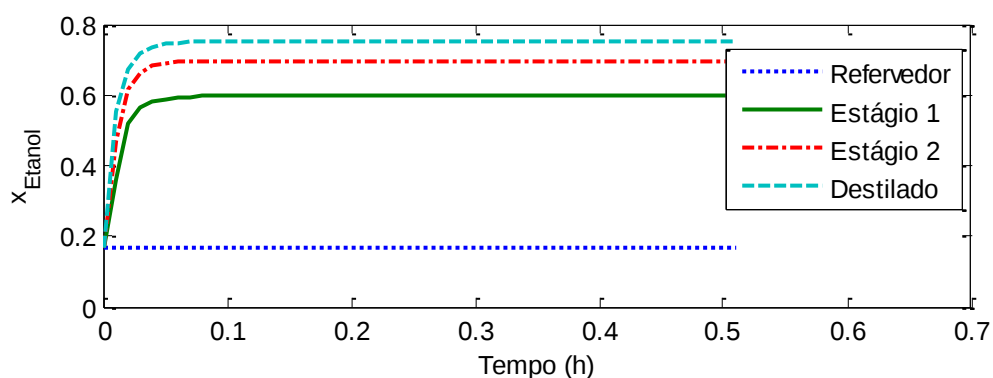


Figura G1 – Resultado de simulação da concentração de etanol para a carga de 0,2 e $S/F=0,7$.

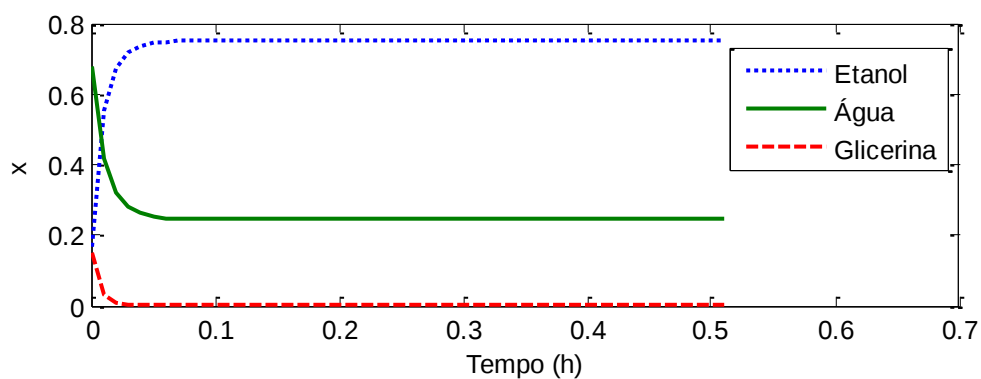


Figura G2 – Resultado de simulação da concentração no destilado para a carga de 0,2 e $S/F=0,7$.

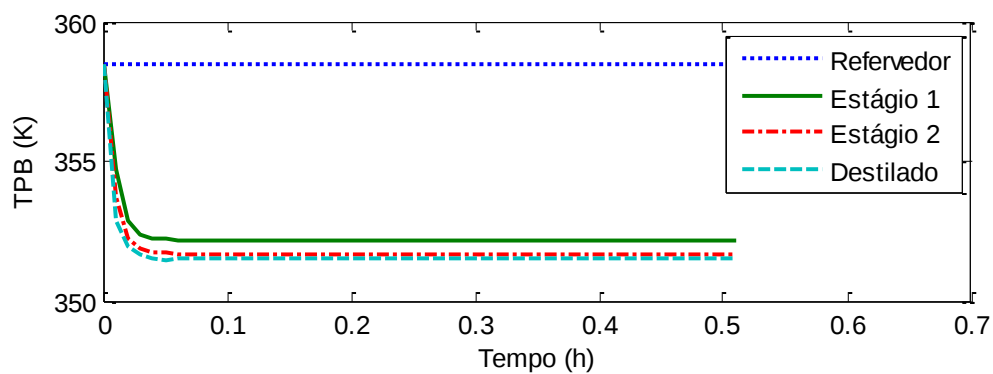


Figura G3 – Resultado de simulação da temperatura na coluna para a carga de 0,2 e $S/F=0,7$.

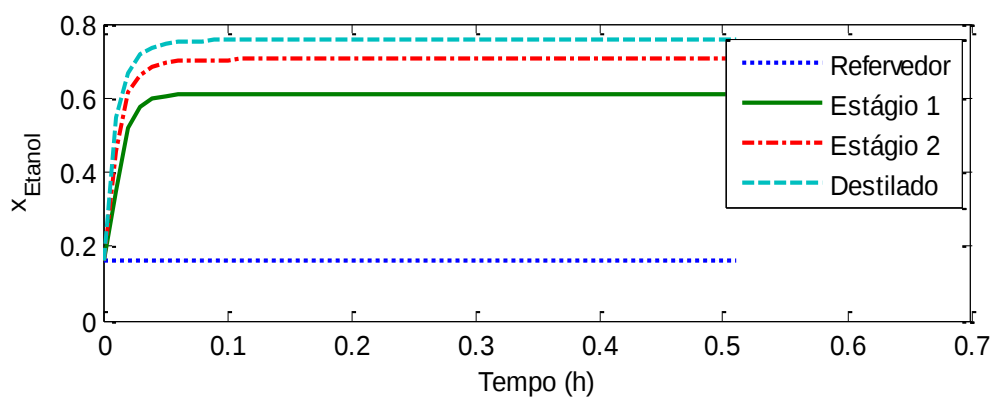


Figura G4 – Resultado de simulação da concentração de etanol para a carga de 0,2 e $S/F=0,9$.

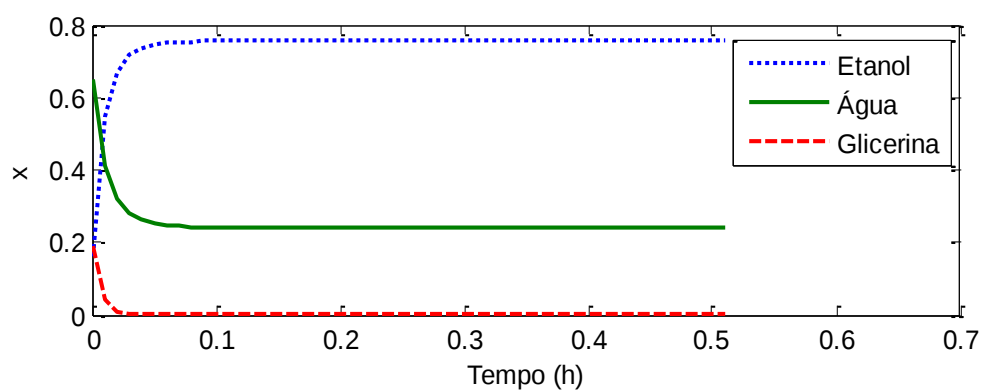


Figura G5 – Resultado de simulação da concentração no destilado para a carga de 0,2 e $S/F=0,9$.

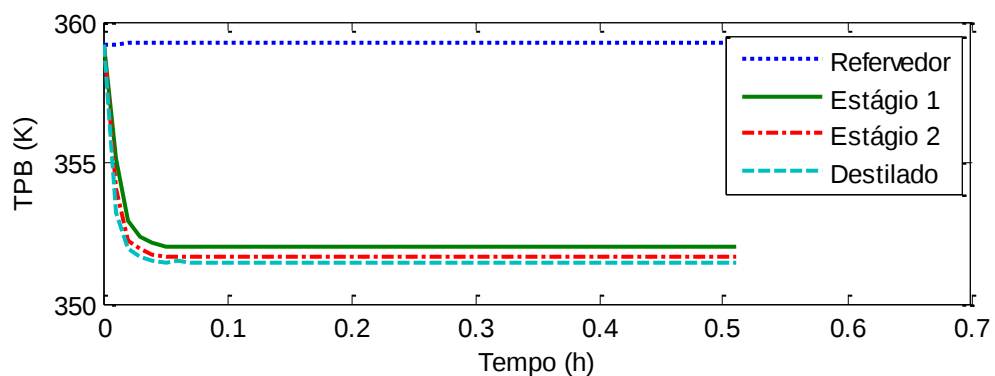


Figura G6 – Resultado de simulação da temperatura na coluna para a carga de 0,2 e $S/F=0,9$.

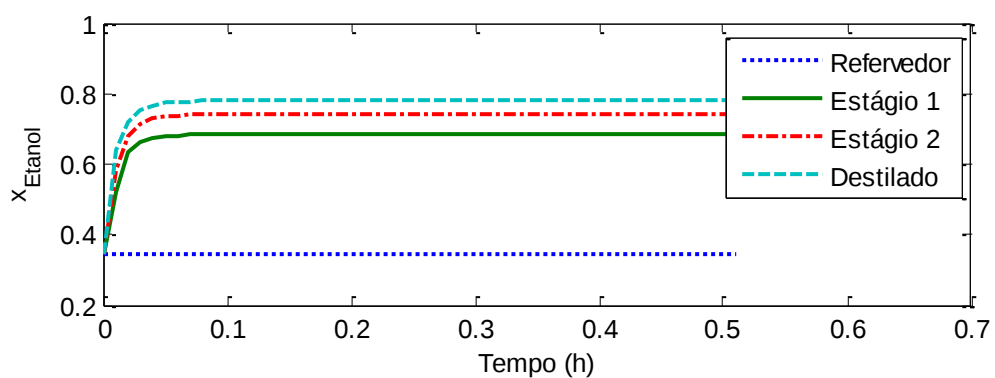


Figura G7 – Resultado de simulação da concentração de etanol para a carga de 0,4 e $S/F=0,5$.

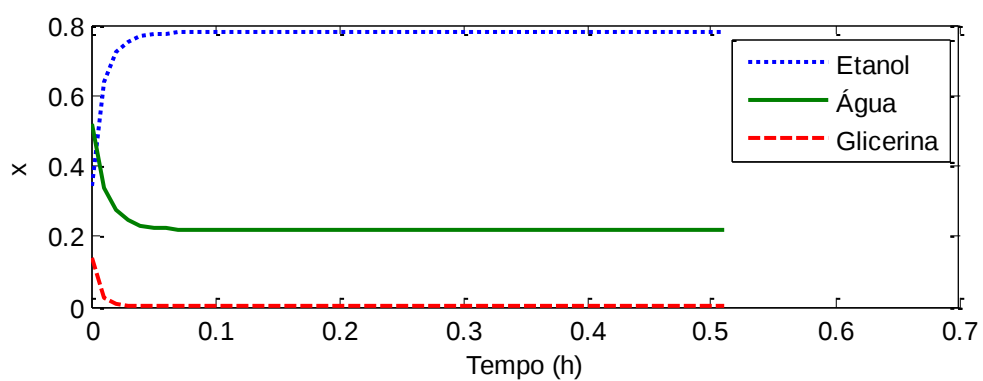


Figura G8 – Resultado de simulação da concentração no destilado para a carga de 0,4 e $S/F=0,5$.

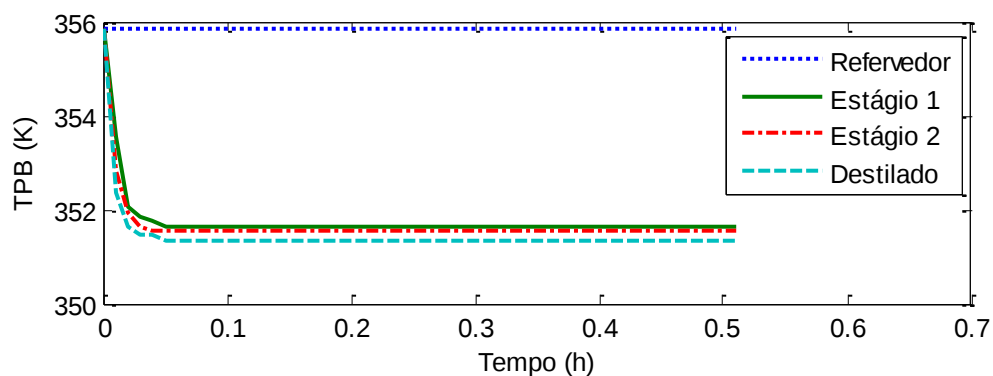


Figura G9 – Resultado de simulação da temperatura na coluna para a carga de 0,4 e $S/F=0,5$.

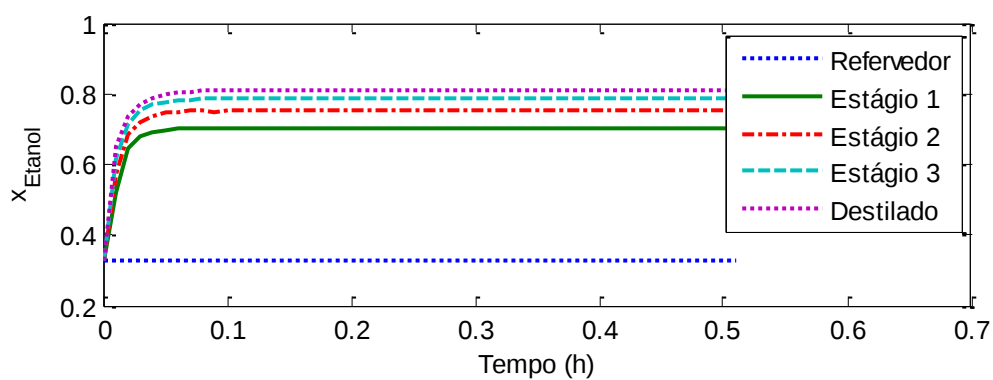


Figura G10 – Resultado de simulação da concentração de etanol para a carga de 0,4 e $S/F=0,7$.

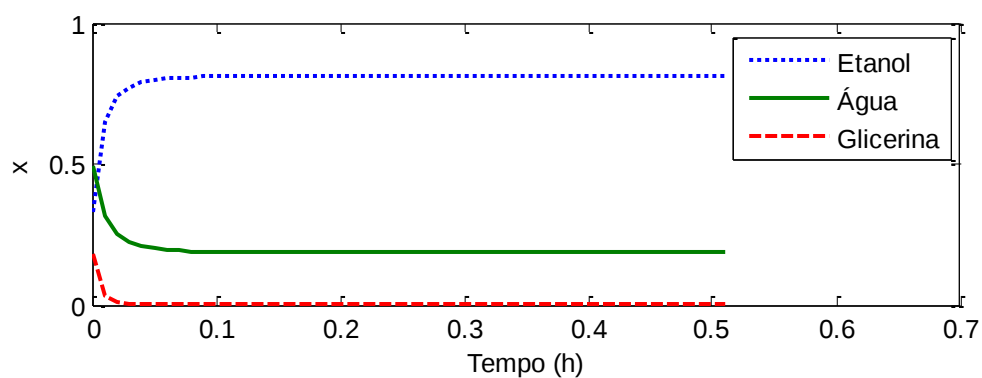


Figura G11 – Resultado de simulação da concentração no destilado para a carga de 0,4 e $S/F=0,7$.

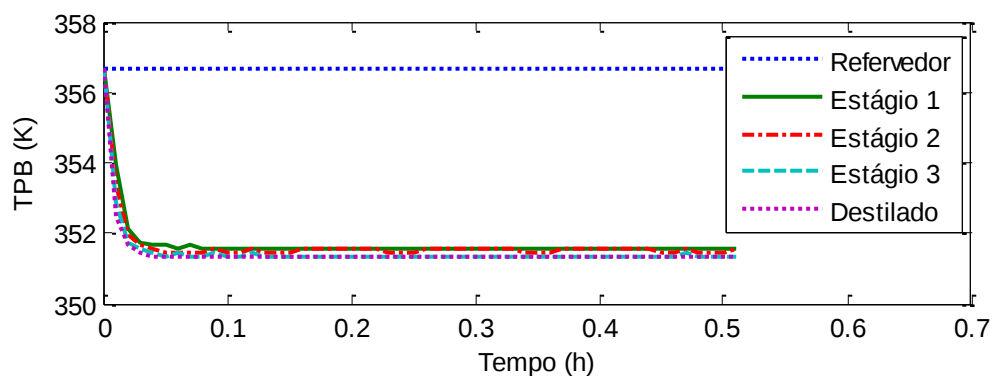


Figura G12 – Resultado de simulação da temperatura na coluna para a carga de 0,4 e $S/F=0,7$.

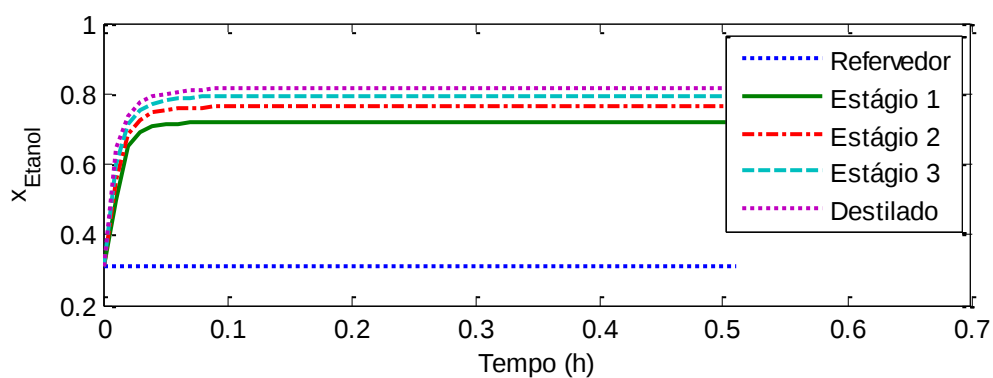


Figura G13 – Resultado de simulação da concentração de etanol para a carga de 0,4 e $S/F=0,9$.

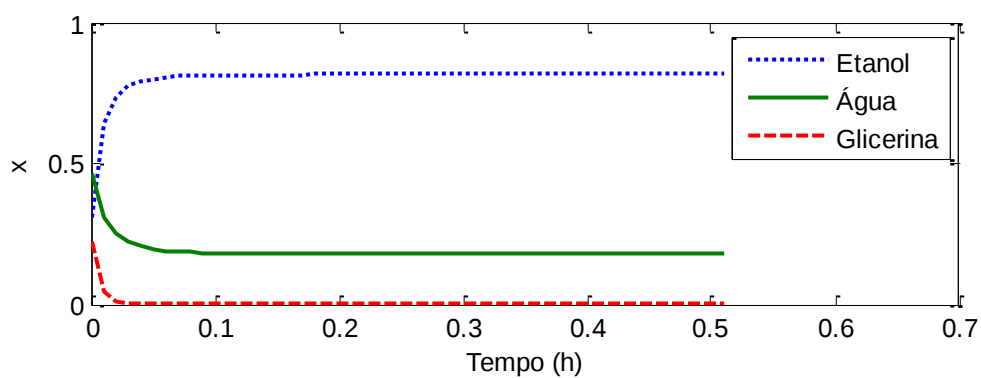


Figura G14 – Resultado de simulação da concentração no destilado para a carga de 0,4 e $S/F=0,9$.

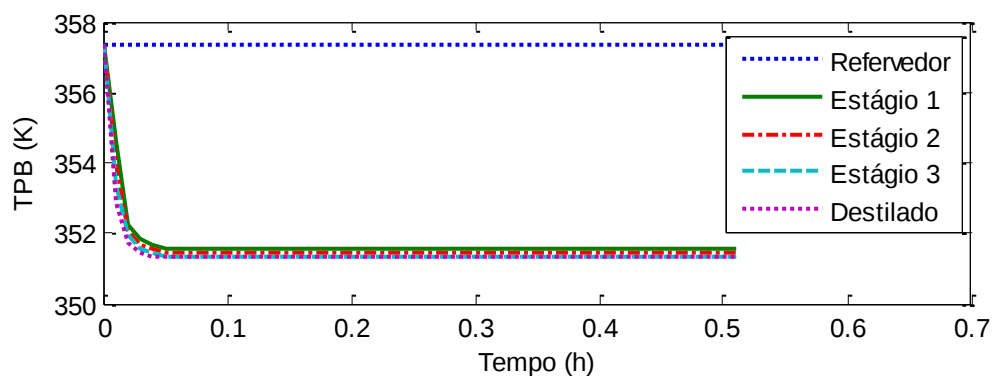


Figura G15 – Resultado de simulação da temperatura na coluna para a carga de 0,4 e $S/F=0,9$.

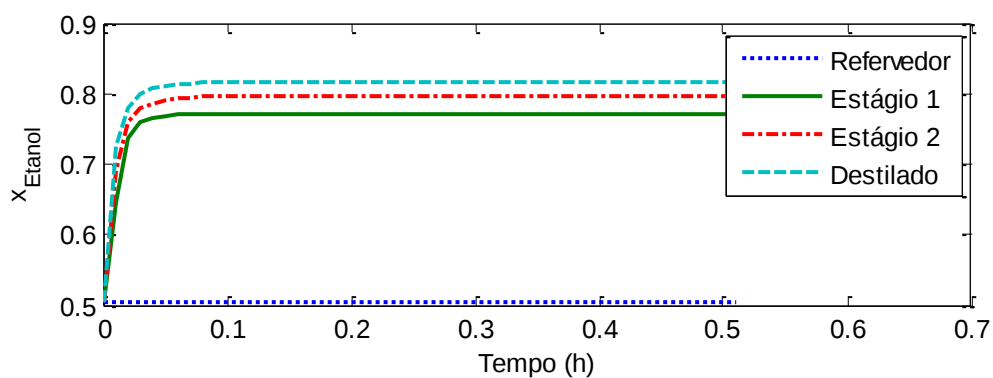


Figura G16 – Resultado de simulação da concentração de etanol para a carga de 0,6 e $S/F=0,5$.

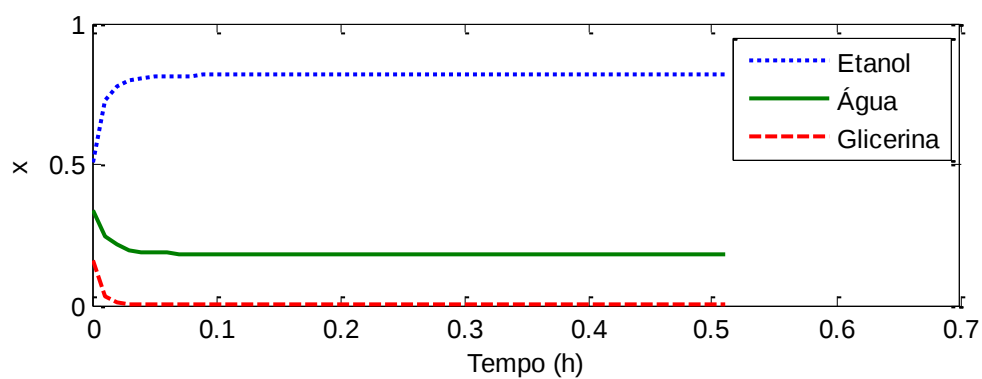


Figura G17 – Resultado de simulação da concentração no destilado para a carga de 0,6 e $S/F=0,5$.

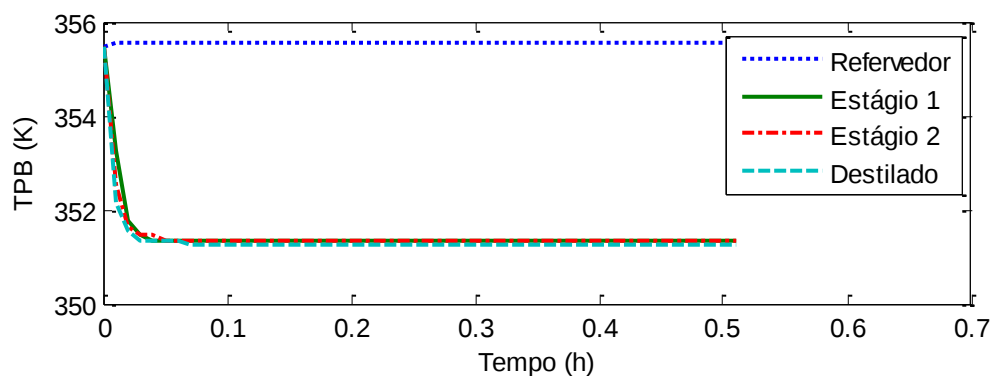


Figura G18 – Resultado de simulação da temperatura na coluna para a carga de 0,6 e $S/F=0,5$.

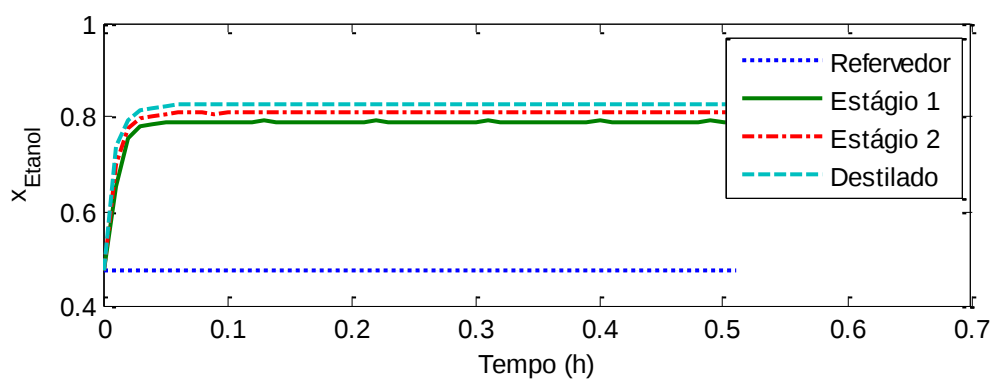


Figura G19 – Resultado de simulação da concentração de etanol para a carga de 0,6 e $S/F=0,7$.

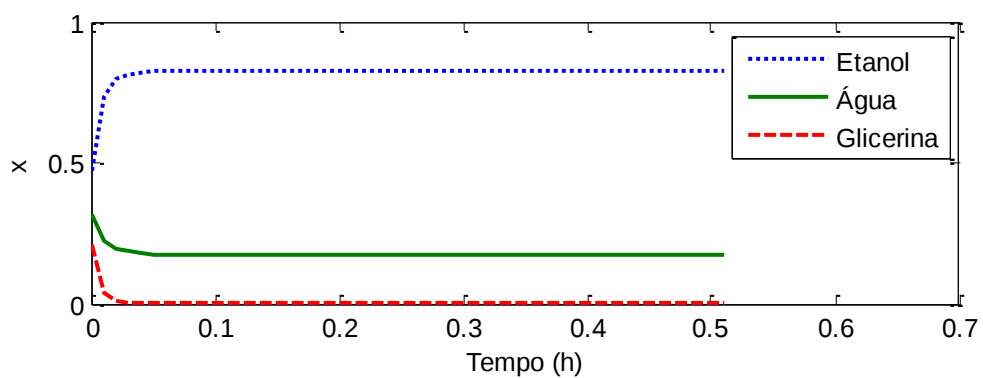


Figura G20 – Resultado de simulação da concentração no destilado para a carga de 0,6 e $S/F=0,7$.

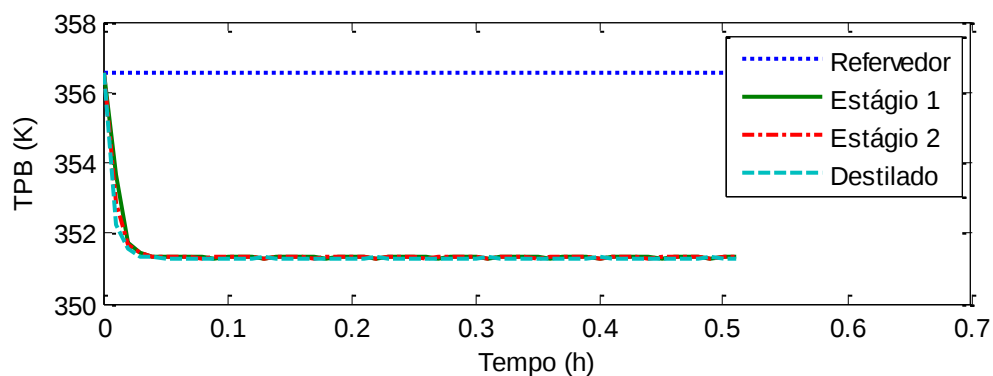


Figura G21 – Resultado de simulação da temperatura na coluna para a carga de 0,6 e $S/F=0,7$.

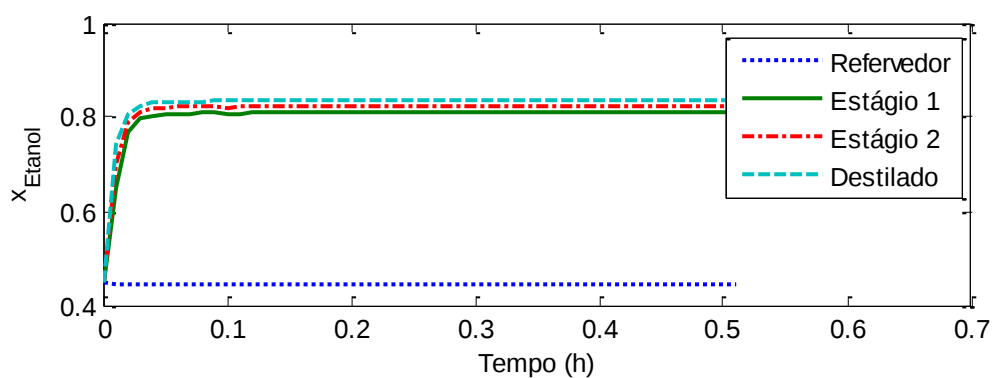


Figura G22 – Resultado de simulação da concentração de etanol para a carga de 0,6 e $S/F=0,9$.

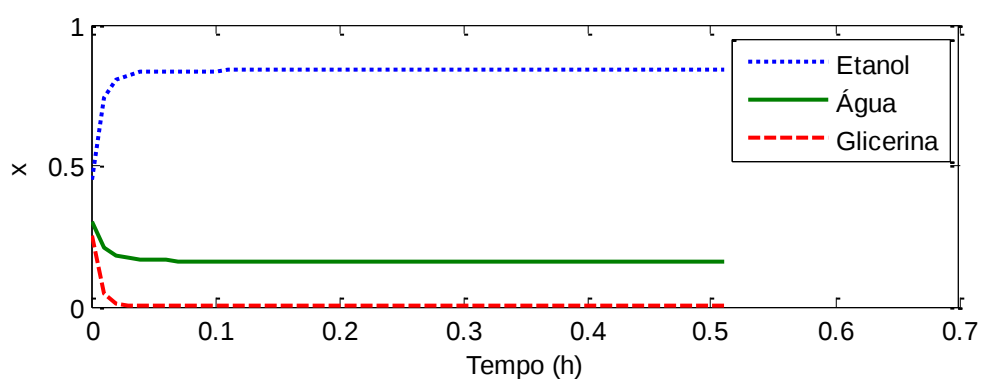


Figura G23 – Resultado de simulação da concentração no destilado para a carga de 0,6 e $S/F=0,9$.

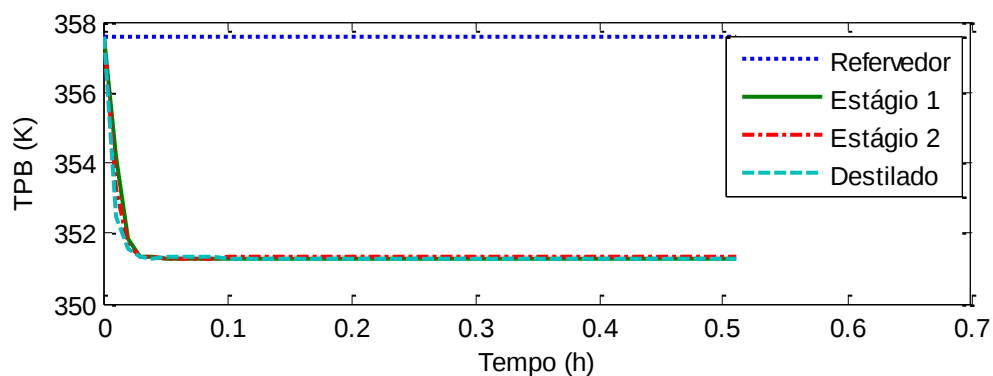


Figura G24 – Resultado de simulação da temperatura na coluna para a carga de 0,6 e $S/F=0,9$.

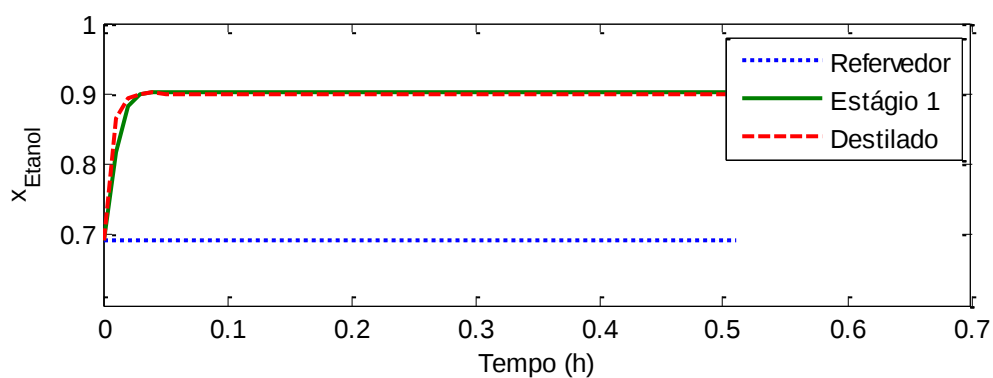


Figura G25 – Resultado de simulação da concentração de etanol para a carga de 0,85 e $S/F=0,5$.

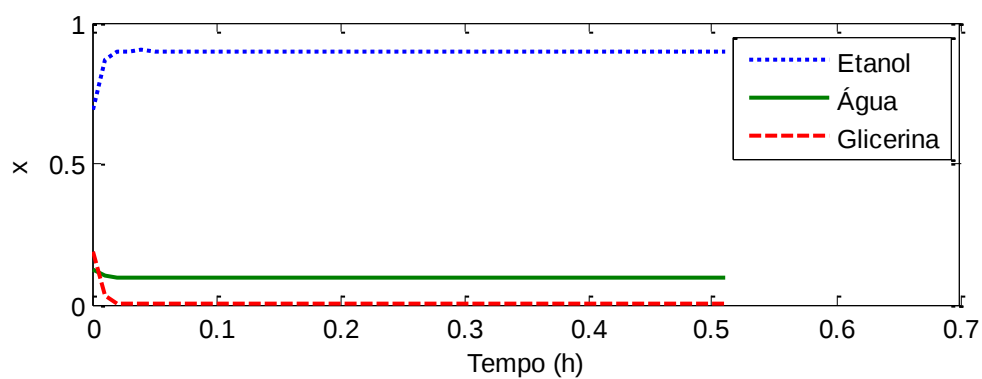


Figura G26 – Resultado de simulação da concentração no destilado para a carga de 0,85 e $S/F=0,5$.

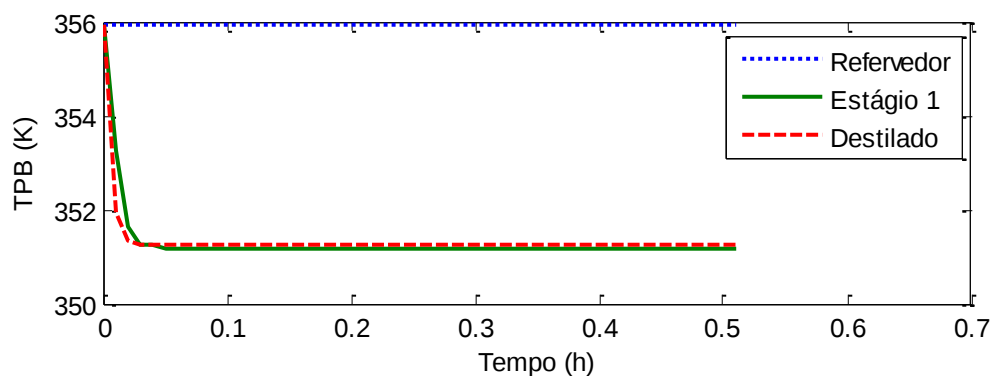


Figura G27 – Resultado de simulação da temperatura na coluna para a carga de 0,85 e $S/F=0,5$.

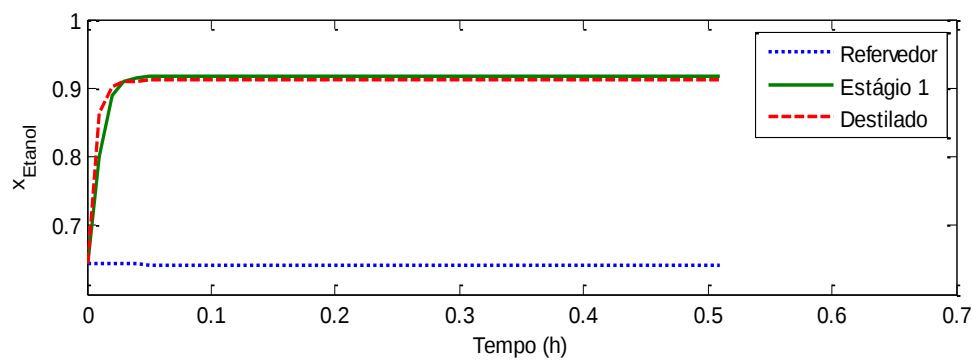


Figura G28 – Resultado de simulação da concentração de etanol para a carga de 0,85 e $S/F=0,7$.

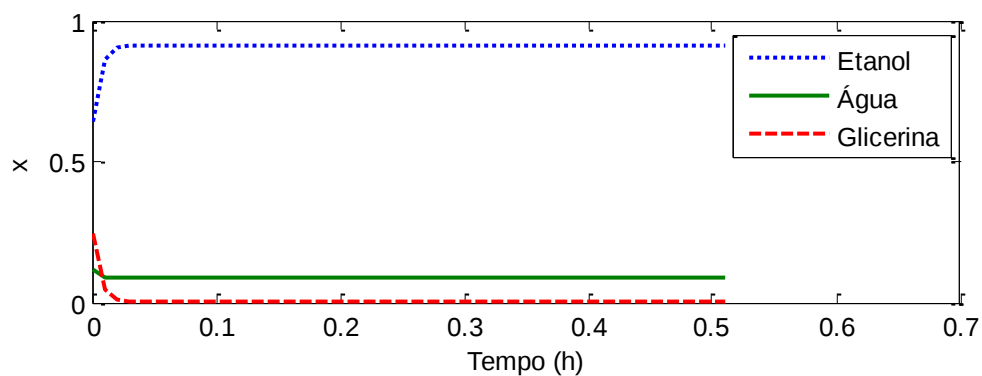


Figura G29 – Resultado de simulação da concentração no destilado para a carga de 0,85 e $S/F=0,7$.

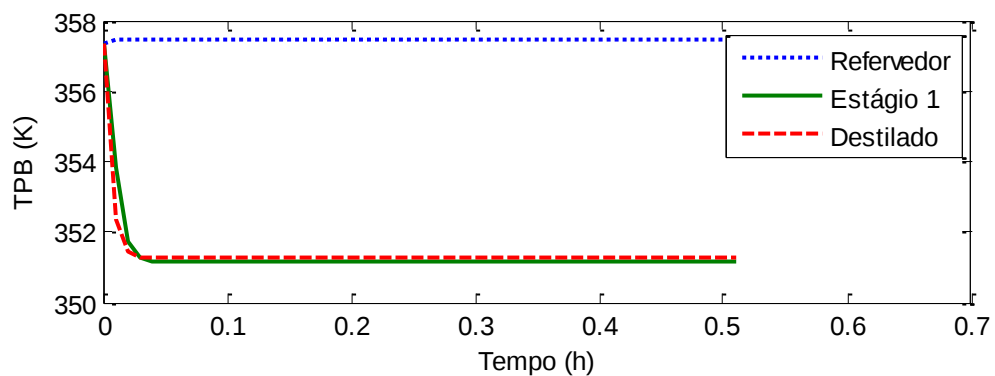


Figura G30 – Resultado de simulação da temperatura na coluna para a carga de 0,85 e $S/F=0,7$.

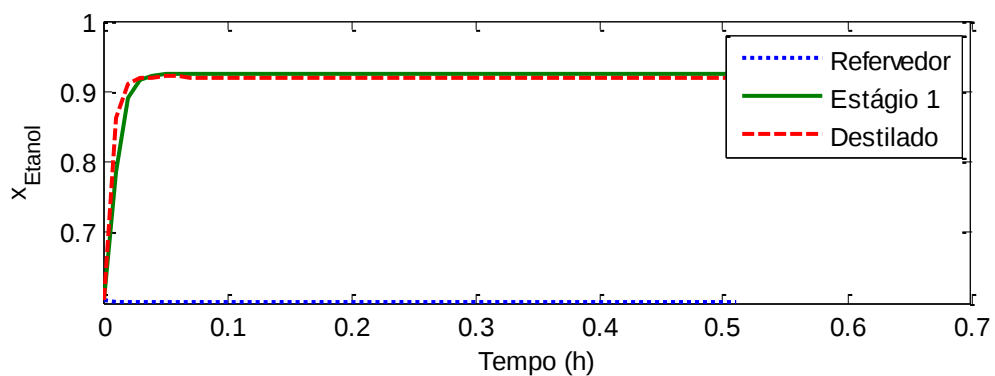


Figura G31 – Resultado de simulação da concentração de etanol para a carga de 0,85 e $S/F=0,9$.

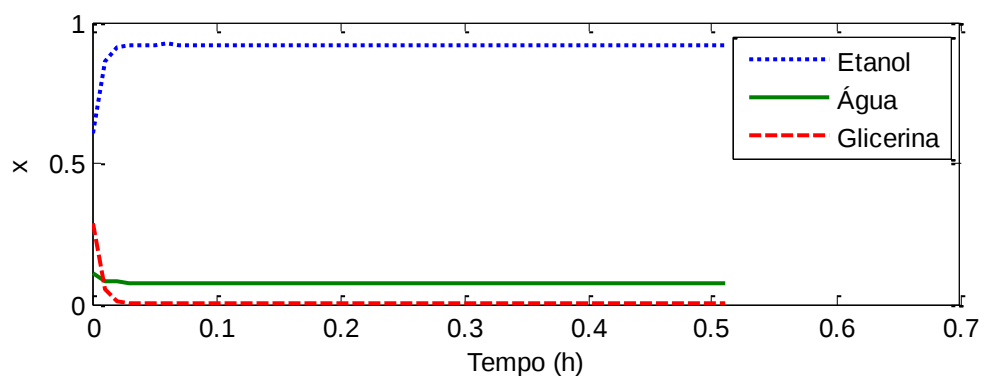


Figura G32 – Resultado de simulação da concentração no destilado para a carga de 0,85 e $S/F=0,9$.

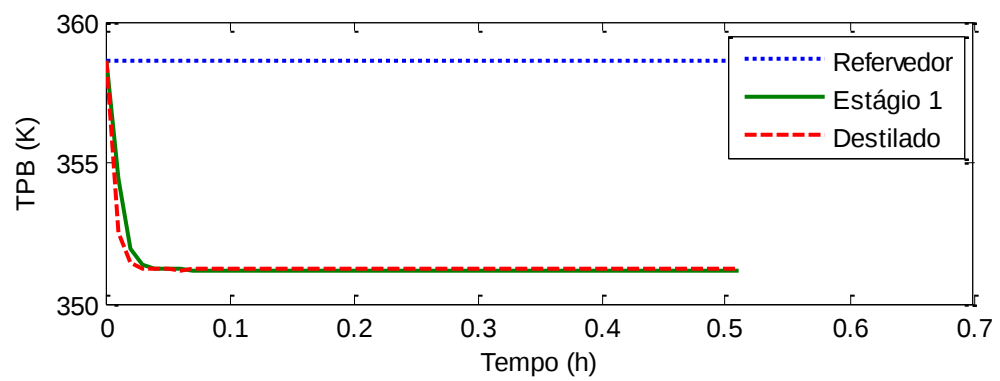


Figura G33 – Resultado de simulação da temperatura na coluna para a carga de 0,85 e $S/F=0,9$.