



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS – UFAL
CENTRO DE TECNOLOGIA – CTEC
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA



CATHARINA FONTES SANTOS BANDEIRA DA SILVEIRA

**SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO PARA A
PRODUÇÃO DE ETANOL HIDRATADO**

MACEIÓ – AL

2021

CATHARINA FONTES SANTOS BANDEIRA DA SILVEIRA

**SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO PARA A
PRODUÇÃO DE ETANOL HIDRATADO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado do Curso de Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como parte dos requisitos do diploma de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. João Inácio Soletti.
Coorientadora: Profa. Ma. Máгда Correia dos Santos.

MACEIÓ – AL

2021

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecário: Cláudio César Temóteo Galvino – CRB4/1459

- S587s Silveira, Catharina Fontes Santos Bandeira da.
Simulação e otimização do processo de destilação para a produção de etanol hidratado / Catharina Fontes Santos Bandeira da Silveira. – 2021.
63 f.: il.
- Orientador: João Inácio Soletti.
Co-orientador: Magda Correia dos Santos.
Monografia (Trabalho de conclusão do curso de Engenharia Química) –
Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2021.
- Bibliografia: f. 50-52.
Apêndices: f. 53-63.
1. Etanol hidratado - Combustível. 2. Destilação. 3. Simulação. 4. Consumo de vapor. I. Título.

CDU: 661.722



CATHARINA FONTES SANTOS BANDEIRA DA SILVEIRA

***SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO PARA
A PRODUÇÃO DE ETANOL HIDRATADO***

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. João Inácio Soletti

Prof. Dr. Altair Marques da Silva

**Mágda Correia
dos Santos**

Assinado de forma digital por
Mágda Correia dos Santos
Dados: 2021.04.22 16:41:02
-03'00'

Profa. Ma. Mágda Correia dos Santos

Prof. Dr. Wagner Roberto de Oliveira Pimentel

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me guiar para que eu pudesse chegar a esse momento.

Agradeço a minha mãe, minha maior incentivadora, que dedicou todos os esforços possíveis não somente nessa etapa, mas em toda minha graduação. A minha família por toda a dedicação, paciência e auxílio durante esse período.

Ao Prof. João Inácio Soletti, obrigada pelos ensinamentos e orientação. À Profa. Márgda Correia dos Santos, quem, foi muito mais que uma coorientadora, muito obrigada pelo auxílio, preocupação e paciência.

Por fim agradeço aos amigos e professores conquistados ao longo da graduação. Por todos os momentos compartilhados ao longo do curso.

RESUMO

Com o crescimento de vendas de veículos flex, aumento nos preços do petróleo e crescente preocupação com o meio ambiente, o etanol hidratado, produzido a partir da cana-de-açúcar, vem ganhando espaço como alternativa para substituir o uso dos combustíveis fósseis. Dessa forma, com o objetivo de analisar e melhorar o processo, o estudo da etapa de destilação para a obtenção desse biocombustível é comumente realizado através de simuladores computacionais. Com a utilização de três colunas e sete componentes presentes no vinho fermentado, este trabalho teve como objetivo simular o processo de destilação para a produção de etanol hidratado combustível utilizando o *software* de simulação Aspen PLUS®. Inicialmente foi simulado o processo com o uso de refeedores, obtendo um produto com teor alcoólico de 94,5°INPM, valor adequado aos parâmetros de qualidade exigidos. Por meio de gráficos de concentração mássica, temperatura e volatilidade relativa, foi possível analisar o comportamento do processo e a influência dos congêneres na coluna de retificação. A partir de análises de sensibilidade, constatou-se uma razão de refluxo ótima de 4,5 para a coluna de retificação e consumo de vapor do processo igual a 2,2 kg/L. A influência do tipo de fonte de calor também foi verificada, através da simulação do processo com uso de injeção direta. Assim, houve redução de 12% no consumo de vapor e aumento das vazões mássicas em 19,42% e 15,3% para vinhaça e flegmaça, respectivamente.

Palavras-chave: Etanol hidratado combustível. Destilação. Simulação. Consumo de vapor.

ABSTRACT

With the growth in sales of flex vehicles, increase in oil prices and growing concern for the environment, hydrated ethanol, produced from sugarcane, has been gaining space as an alternative to replace the use of fossil fuels. In order to analyze and improve the process, the study of the distillation stage to obtain this biofuel is commonly carried out using computer simulators. Using three columns and seven components present in the fermented wine, this work aimed to simulate the distillation process for the production of hydrated ethanol fuel using the Aspen PLUS® simulation software. Initially, the process was simulated using refferrers, obtaining a product with an alcohol content of 94.5 °INPM, a value adequate to the required quality parameters. By means of graphs of mass concentration, temperature and relative volatility, it was possible to analyze the behavior of the process and the influence of the congeners on the rectification column. Based on sensitivity analyzes, an optimum reflux ratio of 4.5 was chose for the rectification column and process steam consumption equal to 2.2 kg / L. The influence of the type of heat source was also verified, through the simulation of the process using direct injection. Therefore, there was a 12% reduction in steam consumption and an increase in mass flow rates of 19.42% and 15.3% for vinasse and phlegmaça, respectively.

Keywords: Hydrated ethanol fuel. Distillation. Simulation. Steam consumption.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Planta de produção de etanol hidratado | 14 |
| Figura 2 – Estrutura plana do álcool etílico | 17 |
| Figura 3 – Coluna de destilação fracionada..... | 20 |
| Figura 4 – Configuração usual para produção de etanol hidratado | 27 |
| Figura 5 – Seleção da lista de compostos para a simulação | 29 |
| Figura 6 – Fluxograma do processo..... | 31 |
| Figura 7 – Fluxograma do processo com injeção de vapor direto | 33 |
| Figura 8 – Dados do VAPOR-A..... | 34 |
| Figura 9 – Dados do VAPOR-B | 35 |
| Figura 10 – Curva temperatura coluna COL-A1A | 38 |
| Figura 11– Curva concentração mássica coluna COL-A1A..... | 39 |
| Figura 12 – Curva temperatura coluna COL-D..... | 39 |
| Figura 23– Curva concentração mássica coluna COL-D..... | 40 |
| Figura 14 – Curva temperatura coluna COL-B1B..... | 41 |
| Figura 15 – Curva concentração mássica na fase líquida coluna COL-B1B..... | 41 |
| Figura 16 – Curva concentração mássica na fase vapor coluna COL-B1B..... | 42 |
| Figura 17 – Volatilidade relativa na coluna COL-B1B..... | 43 |
| Figura 18 – Resultados da análise de sensibilidade para o EHC | 44 |
| Figura 19 – Resultados da análise de sensibilidade para a flegmaça..... | 45 |
| Figura 20 – Resultados da análise de sensibilidade para o óleo fúsel | 45 |
| Figura A. 1 – Início da simulação..... | 53 |
| Figura A. 2 – Escolha do modelo | 53 |
| Figura A. 3 – Propriedades e vazões mássicas dos componentes da corrente de alimentação | 54 |
| Figura A. 4– Configurações da coluna de destilação COL-A1A | 54 |
| Figura A. 5 – Configurações da coluna de destilação COL-D | 55 |
| Figura A. 6– Configurações da coluna de destilação COL-B1B..... | 55 |
| Figura A. 7– Seleção da variável de entrada incluída na análise de sensibilidade..... | 56 |
| Figura A. 8 – Seleção da variável de saída incluída na análise de sensibilidade | 56 |
| Figura B. 1 – Frações mássicas das correntes com injeção de vapor indireto..... | 57 |
| Figura B. 2 – Frações mássicas das outras correntes com injeção de vapor indireto..... | 57 |
| Figura B. 3 – Vazões mássicas das correntes com injeção de vapor indireto | 58 |

| | |
|---|----|
| Figura B. 4 – Vazões mássicas das outras correntes com injeção de vapor indireto..... | 58 |
| Figura B. 5– Energia do processo com vapor indireto e refluxo 4,5..... | 59 |
| Figura B. 6– Energia do processo com vapor indireto e razão de refluxo 4 | 59 |
| Figura B. 7 – Energia do processo com vapor indireto e razão de refluxo 5 | 60 |
| Figura C. 1– Frações mássicas das correntes com injeção de vapor direto..... | 61 |
| Figura C. 2 – Frações mássicas das outras correntes com injeção de vapor direto | 61 |
| Figura C. 3 – Vazões mássicas das correntes com injeção de vapor direto | 62 |
| Figura C. 4 – Vazões mássicas das outras correntes com injeção de vapor direto..... | 62 |
| Figura C. 5 – Energia do processo com injeção de vapor direto | 63 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1– Especificações de qualidade do etanol hidratado e etanol anidro no Brasil..... | 18 |
| Tabela 2– Componentes do vinho fermentado | 19 |
| Tabela 3 – Frações e vazões mássicas dos componentes na alimentação | 30 |
| Tabela 4 – Frações mássicas vazões mássicas dos componentes na alimentação..... | 30 |
| Tabela 5 – Condições de operação das colunas de destilação com vapor indireto | 32 |
| Tabela 6 – Condições de operação das colunas de destilação com vapor direto..... | 34 |
| Tabela 7– Vazões mássicas dos componentes nas correntes..... | 36 |
| Tabela 8– Frações mássicas dos componentes nas correntes de material na simulação | 37 |
| Tabela 9 – Consumo de vapor refervedores | 47 |
| Tabela 10 – Consumo de vapor direto e indireto..... | 48 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-----------|---|
| EAC | Etanol anidro combustível |
| EHC | Etanol hidratado combustível |
| ANP | Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis |
| CONAB | Companhia Nacional de Abastecimento |
| INPM | Instituto Nacional de Pesos e Medidas |
| PROÁLCOOL | Programa Nacional do Álcool |
| RR | Razão de refluxo |
| COL-A1A | Coluna A1A |
| COL-D | Coluna D |
| COL-B1B | Coluna B1B |
| A1-D | Produto de topo da coluna A1A |
| R-R1 | Produto de topo da coluna D |
| ET2 | Etanol de segunda |
| FLEGMA-L | Flegma líquida |
| FLEGMA-V | Flegma vapor |
| OLEO-F | Óleo fúsel |
| S-EHC | Análise de sensibilidade para o etanol hidratado |
| S-FLE | Análise de sensibilidade para a flegmaça |
| S-OLEO | Análise de sensibilidade para o óleo fúsel |
| VAPOR-A | Vapor de alimentação na coluna A1A |
| VAPOR-B | Vapor de alimentação na coluna B1A |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|-----------------|--|
| α_{jk} | Volatilidade relativa do componente j em relação ao componente k |
| y | Fração molar do componente na fase vapor |
| x | Fração molar do componente na fase líquida |
| γ | Coefficiente de atividade |
| P^{vp} | Pressão de vapor |
| F_i | Vazão mássica do componente i na corrente de alimentação |
| D_i | Vazão mássica do componente i no destilado |
| B_i | Vazão mássica do componente i no produto de fundo |
| L_i | Vazão mássica do componente i na saída lateral |
| v_{ij-1} | Vazão mássica do componente i no vapor do estágio $j - 1$ |
| l_{ij+1} | Vazão mássica do componente i no líquido do estágio $j + 1$ |
| v_{ij} | Vazão mássica do componente i no vapor do estágio j |
| l_{ij} | Vazão mássica do componente i no líquido do estágio j |
| f_i^l | Fugacidade do componente i na fase líquida |
| f_i^v | Fugacidade do componente i na fase vapor |
| P^l | Pressão na fase líquida |
| P^v | Pressão na fase vapor |
| T^l | Temperatura na fase líquida |
| T^v | Temperatura na fase vapor |
| Φ_i | Coefficiente de fugacidade |
| P_i^{sat} | Pressão de saturação |
| \dot{Q}_R | Taxa de energia fornecida pelo refeedor |
| \dot{m} | Vazão mássica de vapor |
| λ_{vap} | Calor latente de vaporização |
| F | Vazão de alimentação, |
| H_F | Entalpia da corrente de alimentação |
| D | Vazão do destilado |
| H_D | Entalpia do destilado |
| B | Vazão do produto de fundo |
| H_B | Entalpia do produto de fundo |

| | |
|-------|-------------------------------|
| W | Vazão das retiradas laterais |
| H_W | Entalpia da retirada lateral |
| Q_R | Calor fornecido pelo refeedor |
| Q_C | Calor retirado no condensador |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 14 |
| 2 OBJETIVOS..... | 16 |
| 2.1 GERAL..... | 16 |
| 2.2 ESPECÍFICOS..... | 16 |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 17 |
| 3.1 ETANOL..... | 17 |
| 3.2 DESTILAÇÃO..... | 20 |
| 3.2.1 Volatilidade..... | 21 |
| 3.3 SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS INDUSTRIAIS | 22 |
| 3.4 PRINCÍPIOS DA DESTILAÇÃO..... | 22 |
| 3.4.1 Balanço de massa global..... | 22 |
| 3.4.2 Balanço de energia global..... | 23 |
| 3.4.3 Equilíbrio de fases..... | 23 |
| 3.5 CONSUMO DE VAPOR..... | 25 |
| 3.6 VAPOR DIRETO E INDIRETO..... | 26 |
| 3.7 PROCESSO PRODUTIVO DE ETANOL HIDRATADO..... | 26 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 29 |
| 4.1 SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ETANOL HIDRATADO COM VAPOR INDIRETO..... | 29 |
| 4.2 SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ETANOL HIDRATADO COM VAPOR DIRETO..... | 33 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 36 |
| 5.1 AVALIAÇÃO DA SIMULAÇÃO COM COMPONENTES MINORITÁRIOS | 36 |
| 5.1.1 Coluna A1A..... | 38 |
| 5.1.2 Coluna D..... | 39 |
| 5.1.3 Coluna B1B..... | 41 |
| 5.2 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE..... | 43 |
| 5.3 CONSUMO DE VAPOR..... | 46 |
| 6 CONCLUSÃO..... | 49 |

| | |
|--|-----------|
| REFERÊNCIAS..... | 50 |
| APÊNDICE A – DESENVOLVIMENTO DA SIMULAÇÃO COM VAPOR INDIRETO..... | 53 |
| APÊNDICE B – RESULTADOS DA SIMULAÇÃO COM VAPOR INDIRETO..... | 57 |
| APÊNDICE C – RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES COM VAPOR DIRETO..... | 61 |

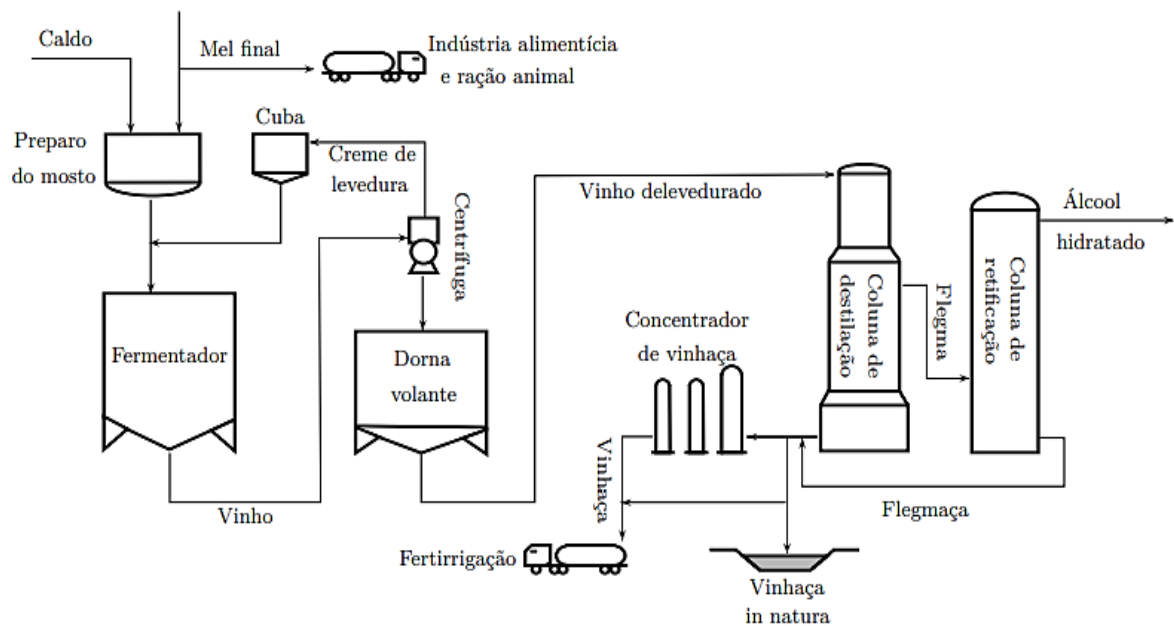
1 INTRODUÇÃO

A preocupação com o aumento das emissões de dióxido de carbono a partir de combustíveis fósseis tais como, o petróleo, e o fato desses recursos serem esgotáveis, tornam necessária a busca por outras fontes de energia. Dessa forma os biocombustíveis surgem como alternativa para tais problemas, visto que, são oriundos de fontes renováveis. Dentre os principais, o etanol se destaca, o qual pode ser produzido a partir de vegetais e cereais tais como a cana-de-açúcar, beterraba, milho, trigo e a mandioca.

Atualmente o Brasil é um dos maiores produtores de etanol no mundo, tendo como matéria-prima principal a cana-de-açúcar. A produção desse biocombustível em larga escala no Brasil tem se concentrado basicamente em dois tipos: etanol hidratado usado diretamente como combustível e o etanol anidro adicionado à gasolina (SANTOS et al., 2020). De acordo com o 4º levantamento da safra 2019/2020 de grãos, realizado pela CONAB, o país alcançou a maior produção de etanol da história, com um total de 35,6 bilhões de litros provenientes da cana-de-açúcar e milho. Desse total, 23,9 bilhões de litros, são referentes ao etanol hidratado combustível obtido da cana-de-açúcar.

A produção de etanol hidratado se dá em quatro grandes etapas: preparo da matéria-prima, obtenção do substrato, fermentação e destilação, e é realizada conforme a Figura 1.

Figura 1 – Planta de produção de etanol hidratado



Fonte: Fonseca (2014).

Segundo Rocha et al. (2016), dentre as operações de separação presentes nas indústrias, a destilação se destaca pela sua larga aplicabilidade nos processos de fracionamento e purificação. Esta operação é baseada na diferença de volatilidade e envolve uma grande quantidade de energia (FOUST, 1982). Durante o processo ocorre transferência de massa na coluna tendo como efeito final, o aumento da concentração do componente mais volátil no topo na forma de vapor e do componente menos volátil na base na forma de líquido.

A simulação de processos é uma importante ferramenta para representar e resolver grande parte dos problemas críticos da engenharia. Dentre os simuladores comerciais, o Aspen PLUS® se destaca devido à grande representação de operações, realização de avaliações econômicas e análises de sensibilidade do processo. Devido a sua importância, a simulação para produção de etanol hidratado é constantemente estudada, como no trabalho de Marquini et al. (2007), que a partir do vinho composto por etanol e água, simularam o processo, através de diferentes modelos termodinâmicos. Ao final das simulações foi concluído que o modelo NRTL apresentou os melhores resultados aos obtidos industrialmente. Rocha et al. (2016) com o objetivo de auxiliar na compreensão do projeto de colunas de destilação, apresentaram detalhadamente através do Aspen PLUS® a simulação para produção de etanol hidratado e anidro. Ao final do processo, foram obtidos nas correntes de etanol hidratado e etanol anidro produtos com teor de, respectivamente, 94°INPM e 99,4 °INPM.

Com tanto, por meio do simulador Aspen PLUS®, este trabalho visa simular o processo de destilação para produção de etanol hidratado que atenda parâmetros de qualidade exigidos. A partir de gráficos de temperatura, concentrações mássicas e análises de sensibilidade serão avaliados o comportamento dos componentes e a influência da razão de refluxo sobre o processo. O consumo de vapor também será analisado pelas simulações com diferentes fontes de calor.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Simular um processo de destilação para a produção de etanol hidratado a partir do vinho proveniente da fermentação.

2.2 ESPECÍFICOS

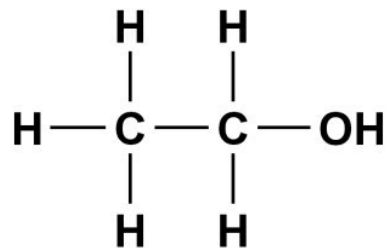
- Avaliar a simulação do processo produtivo de etanol hidratado com componentes minoritários;
- Verificar a influência da razão de refluxo sobre o produto e subprodutos;
- Analisar o consumo de vapor do processo;
- Averiguar os dados obtidos com outros da literatura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ETANOL

Também chamado de álcool etílico ou simplesmente álcool, o etanol é uma substância orgânica que pode ser obtida a partir da fermentação de açúcares, hidratação do etileno ou redução do acetaldeído. É um composto orgânico que pertence à função álcoois, apresenta o grupo funcional hidroxila (— OH) ligada a um ou mais carbonos saturados. De acordo com Solomons e Frhyle (2007), trata-se de um líquido incolor a temperatura e pressão ambientes com ponto de fusão de -117°C e ponto de ebulição de 78,3 °C em condições ambiente e completamente solúvel em água.

Figura 2 – Estrutura plana do álcool etílico



Fonte: Autora (2021).

Segundo dados do Banco do Nordeste (2020), os Estados Unidos possuem a maior produção de etanol mundialmente com cerca de 54,3%. Nesse país a matéria-prima para a obtenção do etanol é o milho. O biocombustível gerado a partir da cana-de-açúcar é também muito importante no cenário global, tornando o Brasil o segundo maior produtor de etanol no mundo. Além da obtenção de um produto oriundo de uma matéria-prima renovável, os resíduos gerados na produção do etanol a partir da cana-de-açúcar, como o bagaço e a palha são utilizados para a produção de energia térmica, mecânica e elétrica (bioeletricidade), no qual, o excedente desta última pode ser comercializado junto às empresas que compõe o sistema elétrico nacional (NOVA CANA, 2012).

Para o Brasil ser hoje um destaque no cenário mundial, no início do século XX ocorreram as primeiras ações de introdução do etanol na matriz energética nacional. Em 1975 foi lançado o Programa Nacional do Álcool (Proálcool), cujo objetivo principal era a redução da dependência nacional em relação ao petróleo importado. O Proálcool foi essencial para o fortalecimento da produção de etanol no país. A primeira fase do programa fez com que o etanol anidro, fosse adicionado à gasolina, devido ao preço no mercado mundial e como uma solução

ambiental, na forma de aditivo, substituindo o chumbo tetraetila, o qual era importado e altamente poluidor. Em seguida deu-se início a produção do etanol hidratado, permitindo que o primeiro carro totalmente movido a biocombustível entrasse no mercado brasileiro.

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) atua no Brasil para a melhoria e controle da qualidade dos combustíveis derivados de petróleo, do gás natural, do biodiesel e do etanol combustível. O padrão de qualidade dos diferentes tipos de etanol, envolve diversos aspectos, tais como, acidez, pH, condutividade elétrica e presença de contaminantes, alguns dos quais, podem sofrer reações que diminuem a qualidade do produto. A norma regulamenta a produção e comercialização de dois tipos de etanol, o etanol hidratado combustível (EHC) e o etanol anidro combustível (EAC) cujas especificações são expostas na Tabela 1.

Tabela 1 – Especificações de qualidade do etanol hidratado e etanol anidro no Brasil

| Característica | Unidade | EHC | EAC |
|---|-------------------|---|---|
| Aspecto | - | Límpido e Isento de Impurezas (LII) | Límpido Isento e de Impurezas (LII) |
| Acidez total,máx (em miligramas de ácido acético) | mg/L | 30 | 30 |
| Condutividade elétrica,máx | μS/m | 300 | 300 |
| Massa específica a 20 °C | kg/m ³ | 805,6 a 811,2 | 791,5 máx. |
| Teor alcoólico | % massa | 92,5 a 94,6 | 99,3 mín. |
| Potencial hidrogênico (pH) | - | 6,0 a 8,0 | - |
| Resíduo por evaporação,máx | mg/100ml | 5 | 5 |
| Teor de etanol, mín | % vol | 94,5 | 98 |
| Teor de cloreto,máx | mg/kg | 1 | 1 |
| Íon Sulfato, máx | mg/kg | 4 | - |
| Ferro, máx | mg/kg | 5 | - |
| Sódio, máx | mg/kg | 2 | - |
| Cobre,máx | mg/kg | 0,07 | - |

Com o crescimento da demanda de etanol, tem aumentado também a preocupação com sua qualidade. A concentração alcoólica é um dos principais parâmetros que indicam sua qualidade, e pode ser expressa em várias unidades. O grau alcoólico Gay-Lussac (°GL) consiste no teor alcoólico, em volume, exprime, portanto, a quantidade de etanol absoluto, em mililitros, contida em 100 mililitros da mistura hidro-alcoólica. Outra forma de expressar essa concentração é o grau alcoólico °INPM (Instituto Nacional de Pesos e Medidas), no qual consiste na massa de etanol absoluto, em gramas, presente em 100 gramas da mistura. Outros parâmetros referentes à qualidade do etanol hidratado incluem os teores de aldeídos, álcoois superiores, bases voláteis, acidez, naftas, extratos secos, cinzas e metais pesados.

Segundo Amorim et al. (2009), atualmente, há um esforço de aprimoramento dos processos de fermentação para elevar o teor alcoólico do vinho, para valores de 12°INPM. Marquini et al. (2007) afirmam que a concentração do vinho depende da natureza e composição do mosto que lhe deu origem. Os principais componentes do vinho fermentado são a água, e o etanol, e em menores quantidades, outros álcoois (metanol, propanol, isopropanol, isobutanol, álcool isoamílico), aldeídos (acetaldeído, crotonaldeído), ácidos orgânicos (ácido acéticos), cetonas (acetona), ésteres (acetato de etila,) e outros componentes. Esses componentes são chamados de congêneres. Na Tabela 2 é apresentado por Batista (2008) as frações mássicas das substâncias presentes no vinho.

Tabela 2 – Componentes do vinho fermentado

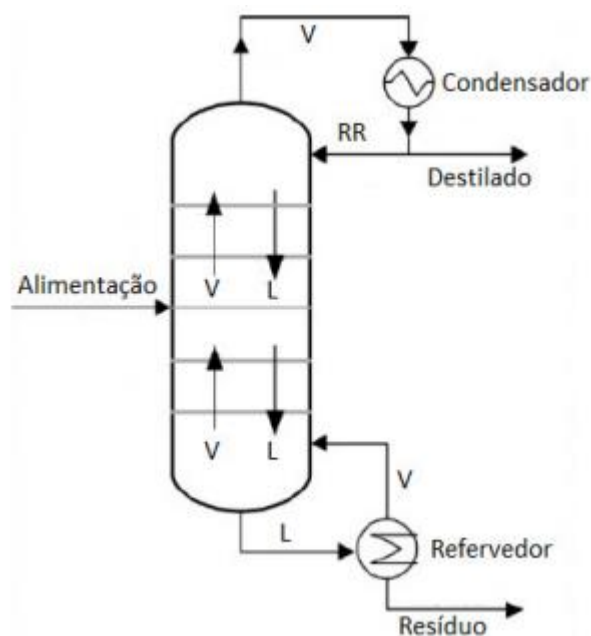
| Componente | Fração mássica |
|-------------------|-----------------------|
| Água | 0,92-0,95 |
| Etanol | 0,05-0,08 |
| Metanol | $(0,0-3,8).10^{-8}$ |
| Isopropanol | $1,020. 10^{-6}$ |
| Propanol | $(2,1-6,8). 10^{-5}$ |
| Isobutanol | $(1,3-4,9). 10^{-5}$ |
| Álcool Isoamílico | $(2,7-18,8). 10^{-5}$ |
| Acetato de Etila | $(5,5-11,9). 10^{-6}$ |
| Acetaldeído | $(1,0-8,3). 10^{-5}$ |
| Acetona | $1,5. 10^{-5}$ |
| Crotonaldeído | $1,2. 10^{-5}$ |
| Ácido Acético | $(3,3-99,3). 10^{-4}$ |

3.2 DESTILAÇÃO

Como dito anteriormente, a destilação é o processo de separação mais usado na indústria atualmente. Na destilação a fase vapor entra em contato com uma fase líquida, e há transferência de massa. O líquido e o vapor contêm, em geral, os mesmos componentes, mas em quantidades relativas diferentes. A transferência de massa, ocorre do líquido pela vaporização, e do vapor pela condensação. Dessa forma, o vapor vai se enriquecendo do material mais volátil e o líquido vai se constituindo majoritariamente dos componentes menos voláteis (MCCABE et al., 1993).

O processo de destilação pode ser utilizado para uma mistura de dois ou mais componentes. Se a mistura for composta por três ou mais componentes pode ser necessária a utilização de colunas em sequência já que em uma única operação é impossível obter cada componente separadamente (COKER, 2010). Uma coluna de destilação com uma única alimentação e com refluxo, pode ser dividida em duas partes: a seção de esgotamento e a seção de retificação, de acordo com a Figura 3.

Figura 3 – Coluna de destilação fracionada



Fonte: Nascimento (2013).

A primeira região, localizada entre o prato de alimentação, o incluindo, e o topo da coluna, é conhecida como seção enriquecedora ou seção retificadora, onde a vazão de vapor ascendente é maior que o líquido descendente, fazendo com que esse vapor seja enriquecido

do(os) componente(s) mais volátil(eis). A segunda região, localizada abaixo do prato de alimentação, é conhecida como seção de exaustão ou seção de esgotamento, onde a vazão do líquido descendente se torna maior que o vapor ascendente, concentrando o(s) elemento(s) menos volátil(eis) no líquido descendente. O aquecimento da coluna na base pode ser realizado de forma direta, por injeção de vapor d'água por meio de tubos perfurados, ou indiretamente por meio de serpentinas ou trocadores de calor, como mostrado na figura acima. O líquido residual deste equipamento é o produto de fundo ou resíduo e é retirado na base da coluna. No topo da coluna, vapor é condensado, e devido a razão de refluxo (RR), parte retorna para coluna como refluxo e, aquela que não retorna é retirada sobre forma de destilado.

3.2.1 Volatilidade

O sucesso da separação por destilação depende da volatilidade dos componentes em relação aos outros. Volatilidades relativas muito maiores ou menores do que 1 indicam que o componente pode ser separado facilmente por destilação. Quando a volatilidade se aproxima de 1, a separação fica comprometida, sendo necessário um maior número de estágios para a realização do processo, ou um aumento substancial da razão de refluxo, levando a um alto consumo energético. Segundo Kister (1992), a volatilidade relativa de um componente j em relação a um outro componente k é dada por:

$$\alpha_{jk} = \frac{y_j/x_j}{y_k/x_k} = \frac{\gamma_j P_j^{vp}}{\gamma_k P_k^{vp}} \quad (1)$$

Onde α_{jk} é a volatilidade relativa do componente j em relação ao componente k , y e x são as frações molares da fase vapor e líquida do componente respectivamente, γ é o coeficiente de atividade do composto na mistura e P^{vp} é a pressão de vapor dele.

No vinho, componentes tais como, álcoois superiores possuem volatilidade menor do que a do etanol. Já a maioria dos componentes não alcoólicos, tais como, acetaldeído, ácido acético e acetato de etila apresentam volatilidade maior que a do etanol.

3.3 SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS INDUSTRIAIS

A utilização de simuladores é uma ferramenta poderosa para investigar novas condições operacionais, aumentar a produtividade, melhorar a qualidade do produto e economizar custos por meio da otimização de plantas industriais. De acordo com Oliveira (2006), com o passar dos anos à otimização vem se aperfeiçoando e se adaptando às necessidades diversas de cada setor da indústria, quer seja através de estudos, projetos, avaliações ou testes, sendo possível adequar o processo para atender às exigências de cada mercado. Simuladores comerciais dispõem de extenso banco de dados contendo uma variedade de métodos para estimar as diversas propriedades das misturas e de ferramentas capazes de propiciar uma análise mais aprofundada do comportamento do processo devido a mudanças pontuais de projeto ou a ampliação de escala (ROCHA et al., 2016).

Dentre os existentes, o Aspen PLUS® da empresa AspenTech tem sido amplamente empregado em indústrias. Esse simulador possui um vasto e completo banco de dados, o qual utiliza equações de balanço de massa e energia, propriedades termodinâmicas, cinética química, equilíbrio de fases, informações de componentes e reações para representar e resolver grande parte dos problemas críticos de engenharia. Além disso, o *software* realiza análises de sensibilidade, as quais dispõem tabelas e gráficos que descrevem o comportamento do processo a partir de modificações feitas nas especificações dos equipamentos e/ou nas condições operacionais.

3.4 PRINCÍPIOS DA DESTILAÇÃO

O processo de destilação envolve a resolução de um sistema de equações contendo balanços de massa, de energia e relações de equilíbrio de fases. Para isso, a construção adequada das equações e a escolha correta do método numérico de resolução são de suma importância.

3.4.1 Balanço de massa global

Para uma coluna, com uma corrente de alimentação e sem retirada lateral, tem-se que o balanço de massa global para o componente i é:

$$F_i = D_i + B_i \quad (2)$$

No qual F_i é a vazão mássica do componente i na corrente de alimentação, D_i vazão mássica do componente i no destilado e B_i a vazão mássica do componente i no produto de fundo. Com a presença de uma saída lateral, forma que é mais usada industrialmente, temos:

$$F_i = D_i + B_i + L_i \quad (3)$$

No qual L_i é a vazão mássica do componente i na saída lateral. Análogo, pode-se equacionar o balanço de massa para um determinado estágio j da coluna. Dessa forma temos:

$$v_{ij-1} + l_{ij+1} - v_{ij} - l_{ij} = 0 \quad (4)$$

No qual v_{ij-1} é a vazão mássica do componente i no vapor do estágio $j - 1$, l_{ij+1} é a vazão mássica do componente i no líquido do estágio $j + 1$, v_{ij} é a vazão mássica do componente i no vapor do estágio j e l_{ij} é a vazão mássica do componente i no líquido do estágio j . Se o estágio no qual é realizado o balanço de massa for o estágio de alimentação, então é adicionado a vazão mássica do componente i da corrente alimentação, assim como outras saídas laterais.

3.4.2 Balanço de energia global

Dentro de uma coluna de destilação tem-se que o balanço de energia global da coluna é:

$$FH_F - DH_D - BH_B - \sum WH_W + Q_R - Q_C = 0 \quad (5)$$

No qual F é a vazão de alimentação, H_F a entalpia da corrente de alimentação, D , vazão do destilado, H_D a entalpia do destilado, B a vazão do produto de fundo, H_B a entalpia do produto de fundo, W a vazão das retiradas laterais, H_W a entalpia da retirada lateral, Q_R o calor fornecido pelo refeedor e Q_C o calor retirado no condensador.

3.4.3 Equilíbrio de fases

O grande objetivo do cálculo do equilíbrio de fase de uma mistura é determinar as quantidades de cada componente nas fases líquida e vapor em equilíbrio. O equilíbrio de fases ocorre quando as condições de equilíbrio térmico, mecânico e químico são alcançadas (SMITH;

VAN NESS; ABBOTT, 2005). No caso do equilíbrio líquido-vapor de uma mistura contendo um certo número de componentes, a fugacidade, pressão e temperatura de cada espécie devem ser iguais em ambas as fases.

$$f_i^l = f_i^v \quad (6)$$

$$P^l = P^v \quad (7)$$

$$T^l = T^v \quad (8)$$

A partir das condições de igualdade das fugacidades, temperatura e pressão para a ocorrência do equilíbrio químico, diversas formulações para o cálculo das composições de equilíbrio e fugacidades foram desenvolvidas. Dessa forma, a equação que rege todo o cálculo do equilíbrio líquido-vapor em um sistema de destilação, a baixas pressões é dada por:

$$y_i \phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (9)$$

Na qual, ϕ_i é o coeficiente de fugacidade, γ_i o coeficiente de atividade, P_i^{sat} a pressão de saturação e x_i e y_i as frações molares das fases líquida e vapor, respectivamente. Os coeficientes de atividade e fugacidade podem ser entendidos como o afastamento da idealidade das fases líquida e vapor, respectivamente. Quando a fase líquida é considerada como uma solução ideal, o coeficiente de atividade assume o valor 1 assim como, se a fase gasosa for considerada como ideal, o coeficiente de fugacidade também assume o valor unitário. Dessa forma resultando na lei de Raoult:

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \quad (10)$$

Entretanto existem poucos exemplos de misturas que se comportam idealmente. Para misturas as quais não apresentam comportamento ideal, a utilização de modelos para o cálculo dos coeficientes de fugacidade e atividade são necessários. O coeficiente de fugacidade pode ser obtido através de equações de estado cúbicas em combinação com propriedades residuais (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2005).

Uma metodologia no cálculo do coeficiente de atividade é de extrema importância na simulação, uma vez que estes refletem as interações que ocorrem entre os diferentes compostos químicos presentes em uma mistura, além das diferenças de tamanho e forma das moléculas presentes na solução. Existe na literatura uma grande variedade de metodologias para a predição e cálculo do coeficiente de atividade, baseados tanto em modelos moleculares, diretamente ajustados a dados experimentais (NRTL, UNIQUAC), como em métodos de contribuições de grupos (ASOG, UNIFAC).

3.5 CONSUMO DE VAPOR

O estudo do consumo de vapor em uma operação de destilação é de fundamental importância. Dentro da coluna, o calor necessário para a vaporização é normalmente fornecido por vapor (PERRY, 1984). Para este fim, em destilarias é comum o uso de refeedores. Durante a destilação, este trocador recebe uma corrente de líquido do fundo da coluna e pode, parcial ou completamente, vaporizar essa corrente.

A taxa de calor fornecido pelo refeedor pode ser obtido pela Equação 11. Através dessa equação é possível obter consumo de vapor por litro de etanol hidratado produzido.

$$\dot{Q}_R = \dot{m} \cdot \lambda_{vap} \quad (11)$$

Em que, \dot{Q}_R é a taxa de energia fornecida pelo refeedor, \dot{m} é a vazão mássica de vapor e λ_{vap} é o calor latente de vaporização.

Outra maneira de fornecer calor a coluna é através da injeção direta de vapor. Esse tipo de fornecimento, promove uma troca de calor mais eficiente devido ao contato direto entre o vapor e os produtos no interior da coluna. As condições de operação e as correntes envolvidas com o topo da coluna são as mesmas de uma coluna tradicional (MOTTA LIMA, 2012). Nas usinas, para a produção de etanol hidratado, o consumo de vapor oscila na faixa de 1,8 a 2,6 kg vapor/ litro de etanol produzido, variando com o teor alcoólico do vinho alimentado ao processo e com o número de bandejas das colunas de destilação empregadas (CORTEZ et al., 2008).

3.6 VAPOR DIRETO E INDIRETO

Um dos estudos mais interessantes sobre o processo de destilação é o comparativo do uso de injeção de vapor direto e indireto nas colunas. Em algumas plantas de destilação, é utilizado vapor indireto na forma de refeedor na coluna. Esse trocador tende a trazer uma maior estabilidade térmica à coluna. Refeedor aplicado na base da coluna oscila menos quando uma vazão de vapor é interrompida por algum problema, seja na distribuição de vapor ou na própria produção dele.

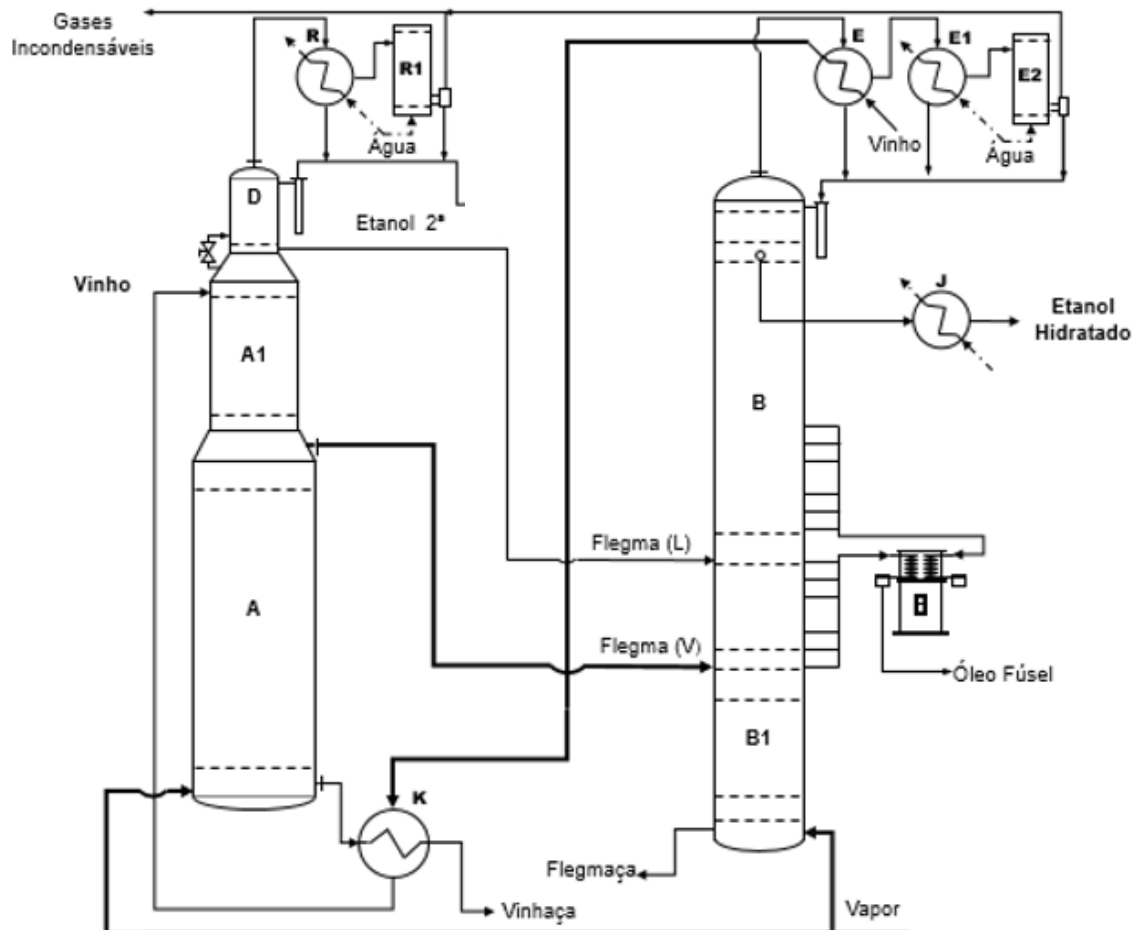
A utilização de vapor direto como fonte de calor a coluna promove uma troca de calor mais eficiente devido ao contato direto entre o vapor e os produtos no interior da coluna, todavia a utilização de vapor direto no processo de produção do etanol hidratado apresenta aumento de massa da vinhaça, subproduto utilizado na fertirrigação. Em média para cada litro de etanol hidratado produzido são gerados de 10 a 15 litros de vinhaça (ELIA NETO, 2016). Um dos principais problemas é que, quando obtida em excesso não pode ser usada totalmente. No Brasil, a fertirrigação frequentemente se torna um fator econômico problema quando não há área suficiente para aplicação de vinhaça. Isso pode acontecer quando a safra pertence aos fornecedores ou está localizada longe da planta industrial (SILVA et al., 2018).

Outro fator importante é o custo do vapor, este deve ser extremamente puro, livre de qualquer tipo de contaminante, visto que, o mesmo entra em contato direto com o produto no interior da coluna. E desta forma, deve-se evitar a contaminação do produto a ser destilado. O processo de purificação do vapor é bastante caro, contribuindo assim para o encarecimento do processo como um todo. Contudo, de acordo com Oliveira (2010), a maioria das usinas no Brasil utilizam a borbotagem (uso direto) do vapor vegetal (vapor de água obtido por evaporação da água do caldo de cana) no processo de destilação do etanol hidratado.

3.7 PROCESSO PRODUTIVO DE ETANOL HIDRATADO

A configuração tradicional, e comumente empregada, para a obtenção do etanol hidratado foi sugerida por Marquini et al. (2007) e posteriormente estudada por Batista (2008), Batista et al. (2012), Fonseca (2014) e Rocha et al. (2016). Marquini et al. (2007) estudaram, por simulação computacional, o processo de destilação alcoólica para a produção de etanol hidratado, considerando vinho como sendo uma mistura binária composta pelos componentes majoritários, etanol e água. Batista et al. (2012) examinou detalhadamente a configuração mais usual de destilação alcoólica, representada pela Figura 4.

Figura 4 – Configuração usual para produção de etanol hidratado



Fonte: Adaptado de Batista et al. (2012).

Esta configuração é formada por duas colunas divididas em cinco seções. A coluna A é dividida em três seções denominadas A, A1 e D, e inclui os condensadores R e R1. A coluna B, é composta pelas seções B e B1 e inclui os condensadores E, E1 e E2. A primeira operação de destilação consiste na purificação do vinho, com a eliminação parcial das impurezas mais voláteis, como aldeídos e ésteres. O vinho alcoólico é alimentado no topo da coluna A1, na forma líquida e a uma temperatura pouco acima de 90°C, que geralmente possui oito bandejas. A energia necessária para evaporar os voláteis no interior da coluna A é fornecida, normalmente, através de vapor direto em sua base. Esse vapor é saturado, podendo ter pressão manométrica variando na faixa de 0,7 kgf/cm² a 1,7 kgf/cm² (Batista, 2008). A coluna A1 tem

a função de separar do vinho os compostos mais voláteis e os gases nele dissolvidos, além de completar seu aquecimento (Furlan, 2012).

A coluna D, contém aproximadamente 6 bandejas e recebe o produto de topo de A1. Os vapores do topo da coluna D são condensados no trocador de calor R e no condensador auxiliar R1, sendo divididos em uma corrente de etanol de segunda e uma de refluxo realimentado ao topo da coluna. A seção A opera com aproximadamente 16 bandejas e deve recuperar quase todo o etanol alimentado no processo, de modo que sua concentração na vinhaça seja idealmente nula, sendo tolerado industrialmente até 0,02% em concentração mássica. A vinhaça é obtida como produto de fundo e utilizada para fertirrigação por ser um resíduo rico em potássio.

Nas seções D e A, respectivamente são retiradas as correntes de flegma líquida e vapor. A coluna de retificação, constitui das seções B1 e B e representam a etapa de purificação do produto, sendo a primeira, com aproximadamente 12 bandejas, responsável pelo esgotamento de etanol nas flegmas e a segunda com aproximadamente 43 bandejas, representando a concentração de álcool hidratado conforme sobe os estágios ao longo da coluna. A coluna B1 também é aquecida por injeção direta de vapor (MEIRELLES, 2006).

O óleo fúsel (álcoois de cadeia longa, pesados) é retirado na seção B e encaminhado a um decantador e sua saída é muito importante para o bom funcionamento da coluna e obtenção de álcool hidratado de boa qualidade. De acordo com Patil et al. (2002), essa remoção é complexa devido à volatilidade do óleo fúsel. Quando a concentração de etanol é baixa, a volatilidade do óleo fúsel é maior do que a do etanol e o óleo fúsel fica preso na região da coluna correspondente à concentração de etanol faixa entre 40 e 47% em massa.

A água é fornecida em condensadores E1 e E2 como utilitário de refrigeração. Um trocador de calor integrado E é comumente utilizado para pré-aquecer o fluxo de alimentação do vinho e para condensar vapores leves. Ao final do processo, o etanol hidratado combustível obtido na seção B, é resfriado em um trocador J, apresentando um teor alcoólico entre 92,5 e 94,6 °INPM e é armazenado para uso como combustível.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

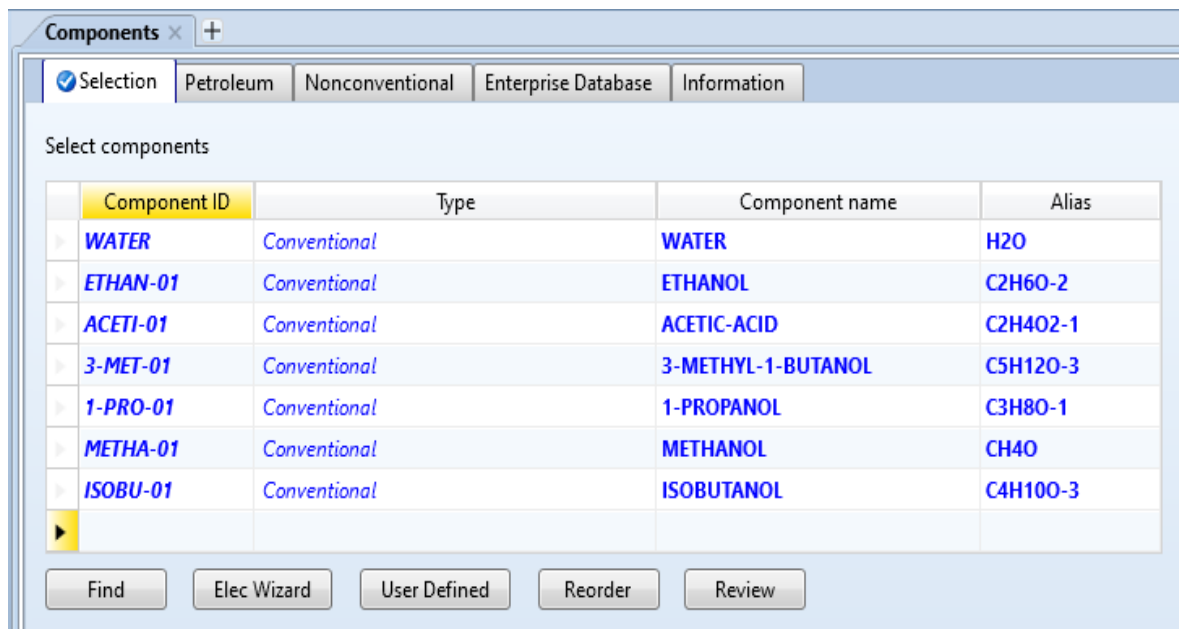
4.1 SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ETANOL HIDRATADO COM VAPOR INDIRETO

Para o presente trabalho foi utilizado o *software* Aspen PLUS®. Ao criar uma simulação primeiramente, é necessário realizar uma configuração inicial, a qual necessita de informações tais como, seleção dos componentes, concentrações, dentre outras. A partir da entrada desses dados, o software organiza estas informações em *Component* (Componentes) e em *Fluid Packages* (Pacotes de dados para o cálculo de propriedades termodinâmicas dos fluidos).

Primeiramente na pasta *Setup* localizada no menu lateral esquerdo, definiu-se “Simulação da produção de etanol hidratado com vapor indireto” como título da simulação. Na pasta *Methods* o modelo termodinâmico para o cálculo dos coeficientes de atividade foi inserido. Devido a empregabilidade, para as simulações foi utilizado o modelo NRTL. As etapas descritas se encontram nas Figuras A. 1 e A. 2 do Apêndice A.

Em seguida foi aberta a janela *Component*, para adicionar os componentes utilizados na simulação. Para adicionar estes complementos selecionou-se a opção *Find* e como mostra a Figura 5 foram adicionados os componentes escolhidos para representar o vinho fermentado.

Figura 5 – Seleção da lista de compostos para a simulação



Fonte: Autora (2021).

Os sete componentes adicionados foram: água, etanol, ácido acético, álcool isoamílico, propanol, metanol e isobutanol. A vazão mássica do vinho fermentado nas simulações foi de

250000 kg/h e, os valores apresentados nesse estudo, mostrados anteriormente na Tabela 2 foram utilizados como referência para as frações mássicas dos sete componentes na alimentação deste trabalho. Estes valores estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3 – Frações e vazões mássicas dos componentes na alimentação

| Componente | Fração mássica (%) | Vazão mássica (kg/h) |
|-------------------|---------------------------|-----------------------------|
| Água | 93,11 | 232790 |
| Etanol | 6,84 | 17100 |
| Ácido acético | 0,034 | 85 |
| Álcool isoamílico | 0,0026 | 6,50 |
| Propanol | 0,0044 | 11,12 |
| Metanol | 0,000003 | 0,0075 |
| Isobutanol | 0,0031 | 7,75 |

Inserido os compostos presentes na corrente do processo, suas frações mássicas e modelo termodinâmico, a configuração das propriedades do caso é concluída. Segue-se então para o ambiente de simulação, (*Simulation*) no menu inferior esquerdo da janela do Aspen PLUS®. Nessa etapa é construído o fluxograma do processo, inserindo as correntes de entrada e saída adicionando as colunas e equipamentos auxiliares.

Primeiramente foi inserida, a composição, a vazão e as propriedades da corrente de alimentação. Foram utilizados os valores apresentados na Tabela 4 e a seleção dos valores no simulador é mostrada na Figura A. 3, no Apêndice A.

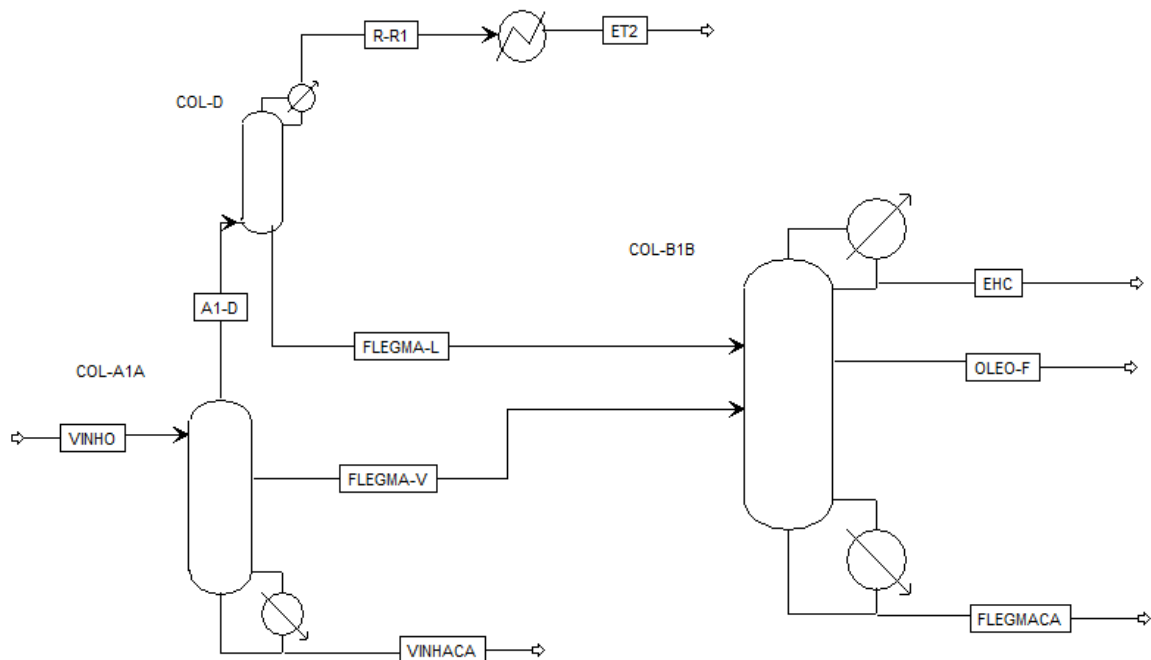
Tabela 4 – Frações mássicas vazões mássicas dos componentes na alimentação

| Vazão mássica (kg/h) | Temperatura (°C) | Pressão (bar) |
|-----------------------------|-------------------------|----------------------|
| 250000 | 94 | 1,5 |

Posteriormente, as cinco seções presentes na configuração foram agrupadas em três colunas. Para a inserção das colunas, dentre as opções de blocos disponíveis no software foi selecionada a opção *RadFrac*. Essa coluna é um modelo rigoroso de destilação multiestágios, usada para simular todos os tipos de operações de fracionamento de líquidos e vapores. O

número de estágios das colunas foi definido por meio da soma dos números de estágios das mesmas que as compõem, de acordo com as informações apresentadas por Batista et al., (2012) e pela presença de equipamentos diretamente ligados as colunas, os quais caracterizam como um estágio. A numeração dos estágios foi feita de cima para baixo. Dessa forma, a coluna denominada COL-A1A reúne as colunas A1 e A e conta com 24 estágios (6 da coluna A1, 17 da coluna A e 1 refeedor), a COL-D é composta por 8 estágios (7 da coluna D e 1 condensador), e pôr fim a COL-B1B reúne as colunas B1 e B e possui 57 estágios (12 da coluna B1, 43 da coluna B, 1 refeedor e 1 condensador.) O fluxograma construído é apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Fluxograma do processo



Fonte: Autora (2021).

Na figura, além das colunas de destilação e equipamentos já descritos anteriormente, é possível identificar todas as correntes de material do processo. Na coluna COL-A1A, o vinho é alimentado no topo, na base é retirado a vinhaça, a flegma vapor (FLEGMA-V) é obtida entre as seções A1 e A e enviada para a COL-B1B. A1-D é o produto de topo da COL-A1A e é alimentado na base da coluna COL-D. R-R1 é o produto de topo da segunda coluna e passa por um trocador no qual se obtém o etanol de segunda (ET2). Ainda nesta segunda coluna é retirada a flegma líquida (FLEGMA-L) e enviada para COL-B1B. Nesta última coluna, em sua base é retirada a flegmaça, óleo fúsel (OLEO-F) entre os estágios das flegmas líquida e vapor) e no

topo é obtido o etanol hidratado combustível (EHC).

Em seguida, foram inseridas as condições de operação das colunas de destilação presentes no sistema. Tais valores são apresentados nas Figuras A. 4 (para COL-A1A), A.5 (para COL-D) e A.6 (para COL-B1B), no Apêndice A. As vazões mássicas da flegma vapor e do EHC foram definidas como 40000 kg/h e 16800 kg/h, respetivamente.

Tabela 5 – Condições de operação das colunas de destilação com vapor indireto

| Coluna de destilação | Vazão de destilado (kg/h) | Razão de refluxo mássica | Número de estágios |
|-----------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| COL-A1A | 4000 | - | 24 |
| COL-D | - | 6 | 8 |
| COL-B1B | 16800 | 4,5 | 57 |

Uma vez adicionadas todas as condições de operação, foi realizada análise de sensibilidade. Em *Model Analysis Tools*, selecionou-se a pasta *Sensitivity* e clicando em *New*, foi criada uma análise, denominada S-EHC. Na aba *Vary*, foi escolhida a razão de refluxo mássica da coluna COL-B1B como a variável de entrada cuja influência seria analisada. Foram definidos também os limites do intervalo analisado e o valor em que essa variável seria incrementada a cada passo. Definiu-se, para a razão de refluxo, o valor do limite inferior como 3,0, o do superior como 8,0 e o do incremento como 0,5. Essa etapa é apresentada na Figura A.7 do Apêndice. Na aba *Define*, definiu-se a fração mássica de etanol na corrente de EHC como a variável de saída cujo comportamento deveria ser analisado. Essa etapa é mostrada na Figura A.8 do Apêndice A.

Análogo, foram realizadas análises de sensibilidades para os subprodutos da coluna COL-B1B. Na pasta *Sensitivity*, foram criadas novas análises, denominadas S-FLE e S-OLEO para a flegmaça e o óleo fúsel respetivamente. Foi mantido o valor do limite inferior como 3,0, o superior como 8,0 e o incremento como 0,5 para a razão de refluxo. Em seguida definiu-se a fração mássica de etanol nas correntes para ser analisado. Na aba *Tabulate*, determinou-se que os valores dessa variável de saída seriam apresentados com os valores correspondentes da variável de entrada, na tabela gerada na análise de sensibilidade.

Dessa forma, após o fornecimento de todas as informações, selecionou-se a opção *Run*

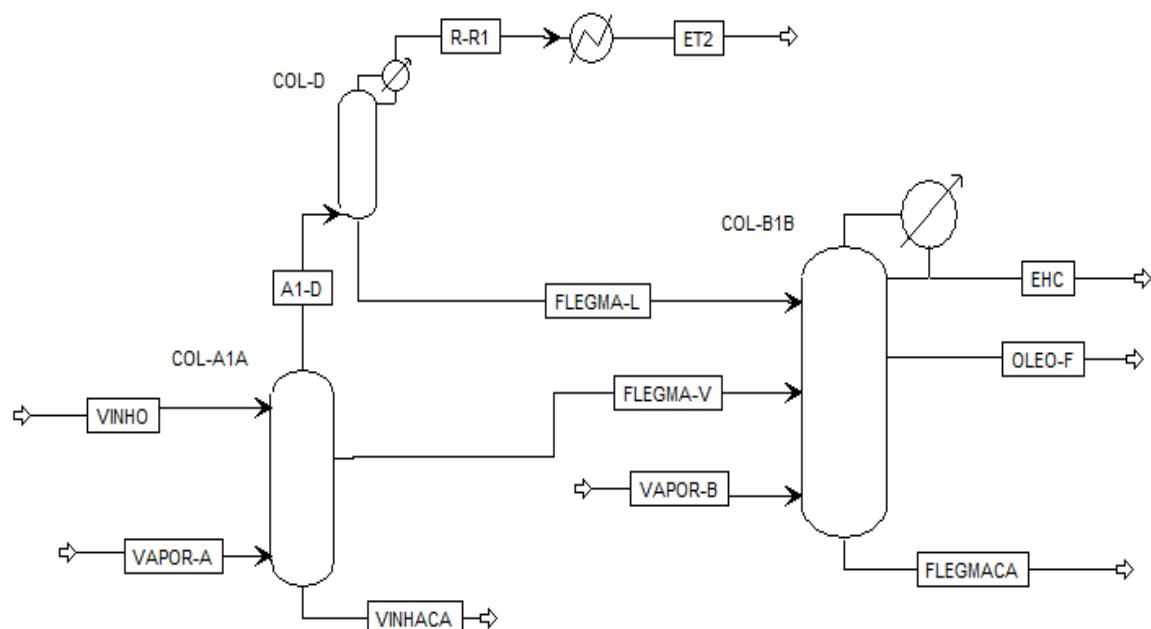
para a realização da simulação. Após a realização de cada simulação, os resultados foram verificados na pasta *Results. Summary* do menu *Simulation*. As pastas, interna à pasta *Sensitivity* foram abertas para que os resultados fossem visualizados e, em seguida, a opção *Results Curve* foi selecionada, para que fossem construídos os gráficos para serem estudados.

Em seguida foi analisado o consumo de vapor da operação. Na parte superior do menu principal, o comando *Energy Savings* foi ativado. Logo, foi aberta uma janela no qual é fornecido os valores de energia da simulação. Em seguida foi calculado através da Equação 11, o consumo de vapor por litro de álcool hidratado produzido.

4.2 SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ETANOL HIDRATADO COM VAPOR DIRETO

Para a simulação com a injeção de vapor direto nas colunas COL-A1A e COL-B1B, primeiramente foi nomeada a simulação, “Simulação da produção de etanol hidratado com vapor direto” como título da simulação. O modelo NRTL, o mesmo utilizado na simulação anterior foi mantido. No ambiente de simulação foram inseridas as correntes de entrada e saídas do processo, como mostra na Figura 7.

Figura 7 – Fluxograma do processo com injeção de vapor direto



Fonte: Autora (2021).

Para a realização desta simulação, diferentemente do refeedor parcial, o qual, atua funcionando como um estágio teórico, os números dos estágios das colunas COL- A1A e COLB1B passaram a ser, respectivamente 23 e 56. As vazões de destilado e razões de refluxo das colunas foram mantidas, assim como as frações mássicas e características do vinho.

Tabela 6 – Condições de operação das colunas de destilação com vapor direto

| Coluna de destilação | Vazão de destilado (kg/h) | Razão de refluxo mássica | Número de estágios |
|----------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------|
| COL-A1A | 4000 | - | 23 |
| COL-D | - | 6 | 8 |
| COL-B1B | 16800 | 4,5 | 56 |

A utilização de vapor direto na coluna de retificação costuma ser baixa, devido ao calor proveniente da flegma vapor que entra na coluna. Dessa forma vapor a 1,5 bar foi alimentado nas bases das colunas COL-A1A e COL-B1B, com vazões mássicas respectivamente de 40000 kg/h e 4000 kg/h, tal como mostra as Figura 8 e 9.

Figura 8 – Dados do VAPOR-A

The screenshot displays the 'VAPOR-A (MATERIAL)' configuration window. The 'Specifications' section is active, showing the following settings:

- Flash Type: Pressure
- Vapor Fraction: (empty)
- State variables:
 - Temperature: (empty) C
 - Pressure: 1,5 bar
 - Vapor fraction: 1
 - Total flow basis: Mass
 - Total flow rate: 40000 kg/hr
 - Solvent: (empty)
- Reference Temperature:
 - Volume flow reference temperature: (empty) C
 - Component concentration reference temperature: (empty) C

The 'Composition' section shows a 'Mass-Frac' table with the following data:

| Component | Value |
|-----------|-------|
| WATER | 1 |
| ETHAN-01 | |
| ACETI-01 | |
| 3-MET-01 | |
| 1-PRO-01 | |
| METHA-01 | |
| ISOBU-01 | |
| Total | 1 |

Figura 9 – Dados do VAPOR-B

VAPOR-B (MATERIAL) x +

Mixed CI Solid NC Solid Flash Options EO Options Costing Information

Specifications

Flash Type **Pressure** **Vapor Fraction**

State variables

Temperature C

Pressure **1,5** **bar**

Vapor fraction **1**

Total flow basis **Mass**

Total flow rate **4000** **kg/hr**

Solvent

Reference Temperature

Volume flow reference temperature C

Component concentration reference temperature C

Composition **Mass-Frac**

| Component | Value |
|-----------|----------|
| WATER | 1 |
| ETHAN-01 | |
| ACETI-01 | |
| 3-MET-01 | |
| 1-PRO-01 | |
| METHA-01 | |
| ISOBU-01 | |
| Total | 1 |

Fonte: Autora (2021).

Em seguida selecionou-se a opção *Run* para a realização da simulação e no comando *Energy Savings* foi verificado os valores de energia e depois foi calculado o consumo de vapor em kg de vapor por litro de etanol hidratado combustível produzido na destilação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 AVALIAÇÃO DA SIMULAÇÃO COM COMPONENTES MINORITÁRIOS

Realizada a simulação, foram analisados os resultados obtidos. Tais dados se encontram nas Tabelas 7 e 8, as quais mostram, respectivamente, as vazões mássicas em kg/h e as frações mássicas de cada componente das principais correntes de saída de material presentes na simulação.

Tabela 7 – Vazões mássicas dos componentes nas correntes

| Componente | Vinhaça | Flegma líquida | Flegma vapor | Flegmaça | EHC |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|-----------------|-----------------------|
| Água | 205920 | 2117,46 | 24675,2 | 25656,73 | 930,21 |
| Etanol | 0,046 | 897,27 | 15299,7 | 294,23 | 15869,7 |
| Ácido acético | 79,93 | 0,41 | 4,66 | 5,068 | $1,77 \cdot 10^{-23}$ |
| Álcool isoamilico | $3,72 \cdot 10^{-14}$ | 1,66 | 4,83 | 0,39 | $1,89 \cdot 10^{-18}$ |
| Propanol | $4,014 \cdot 10^{-9}$ | 1,66 | 9,33 | 1,22 | 0,039 |
| Metanol | $4,28 \cdot 10^{-5}$ | 0,00019 | 0,0069 | 0,00081 | 0,0063 |
| Isobutanol | $2,86 \cdot 10^{-10}$ | 1,44 | 6,30 | 0,48 | $2,81 \cdot 10^{-7}$ |

Tabela 8 – Frações mássicas dos componentes nas correntes de material na simulação

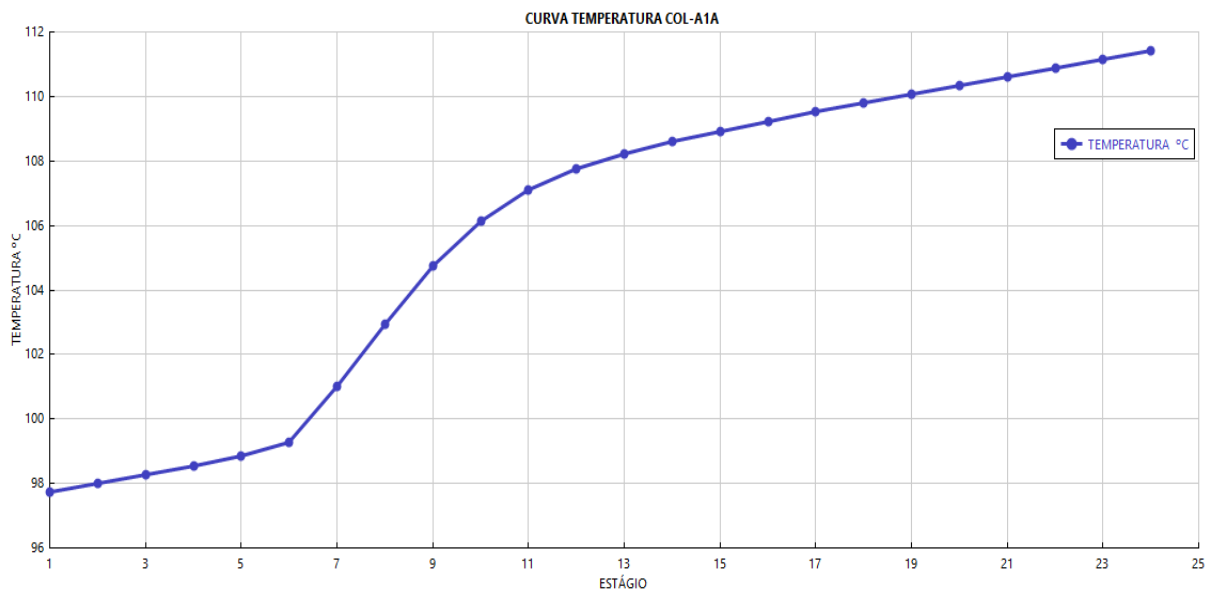
| Componente | Vinhaça | Flegma líquida | Flegma vapor | Flegmaça | EHC |
|-------------------|------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|------------------------|
| Água | 0,99 | 0,70 | 0,62 | 0,99 | 0,055 |
| Etanol | $2,21 \cdot 10^{-7}$ | 0,29 | 0,38 | 0,011 | 0,945 |
| Ácido acético | 0,00039 | $1,4 \cdot 10^{-4}$ | $1,17 \cdot 10^{-4}$ | $1,94 \cdot 10^{-4}$ | $1,055 \cdot 10^{-26}$ |
| Álcool isoamilico | $1,80 \cdot 10^{-19}$ | $5,55 \cdot 10^{-4}$ | $1,21 \cdot 10^{-4}$ | $1,49 \cdot 10^{-5}$ | $1,13 \cdot 10^{-26}$ |
| Propanol | $1,95 \cdot 10^{-14}$ | $5,55 \cdot 10^{-4}$ | $2,33 \cdot 10^{-4}$ | $4,68 \cdot 10^{-5}$ | $2,31 \cdot 10^{-6}$ |
| Metanol | $2,078 \cdot 10^{-10}$ | $6,36 \cdot 10^{-8}$ | $1,73 \cdot 10^{-7}$ | $3,12 \cdot 10^{-8}$ | $3,75 \cdot 10^{-7}$ |
| Isobutanol | $1,39 \cdot 10^{-15}$ | $4,78 \cdot 10^{-4}$ | $1,58 \cdot 10^{-4}$ | $1,86 \cdot 10^{-5}$ | $1,67 \cdot 10^{-14}$ |

Com base nos resultados, foi obtido um etanol hidratado com 94,5°INPM, valor este dentro da faixa de 92,5°INPM – 94,6°INPM exigida pela ANP. Pela Tabela 7 verificou-se que as frações mássicas dos congêneres presentes no etanol hidratado combustível são inferiores a 0,0004%. Pelos resultados obtidos, têm-se que 92,8% do etanol presente na alimentação sai do sistema na corrente de EHC. O restante está presente em maiores quantidades nas correntes, ET2 e OLEO-F, tal como mostra as Figuras B. 2 e B. 4 do Apêndice B. Fração de etanol presente na vinhaça foi menor que 0,02% em concentração de etanol. Dessa forma, houve sucesso, na obtenção de um produto em conformidade com os padrões de qualidade definidos pela ANP quanto à sua composição.

5.1.1 Coluna A1A

A temperatura é um parâmetro muito importante para o entendimento de uma operação de destilação. A temperatura ao longo da coluna COL-A1A varia de tal forma, que no topo, estágio de entrada da alimentação apresenta a menor temperatura da coluna. A medida em que se aumenta o número de estágios, como mostrado na Figura 10, na base (estágio 24) tem-se sua maior temperatura, no qual, localiza o refeedor, fonte de calor do sistema de destilação.

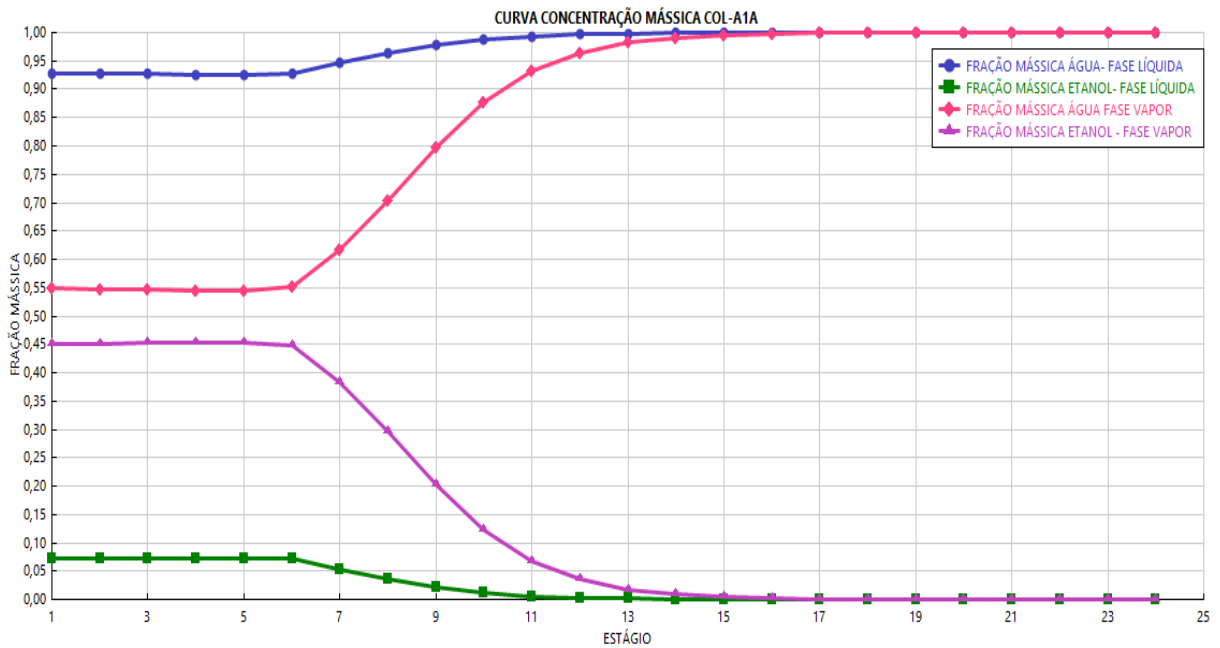
Figura 10 – Curva temperatura coluna COL-A1A



Fonte: Autora (2021).

Na Figura 11 é retratada a concentração do etanol e água ao longo dos estágios na coluna COL-A1A. Nela ocorre a purificação do vinho de substâncias de maior volatilidade, além de complementar o seu aquecimento. Percebe-se que a concentração de etanol não varia de maneira significativa ao longo dos estágios, visto que esta não é a finalidade da coluna. Na base, apresentando maior concentração de água é retirado a vinhaça, subproduto da coluna COL-A1A.

Figura 11 – Curva concentração mássica coluna COL-A1A

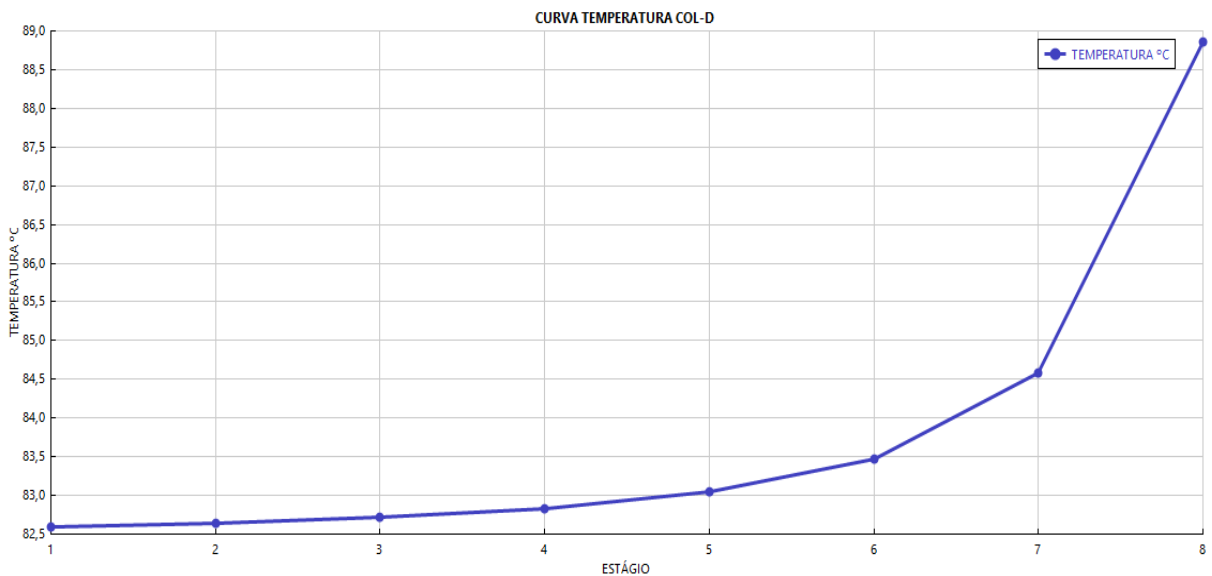


Fonte: Autora (2021).

5.1.2 Coluna D

No topo da coluna D, a temperatura é próxima do ponto de ebulição do etanol, ou seja, a concentração de água nessa região é muito baixa, condição comprovada através da concentração etanoica do etanol de segunda o qual é obtido no topo dessa coluna, normalmente superior a 90°GL.

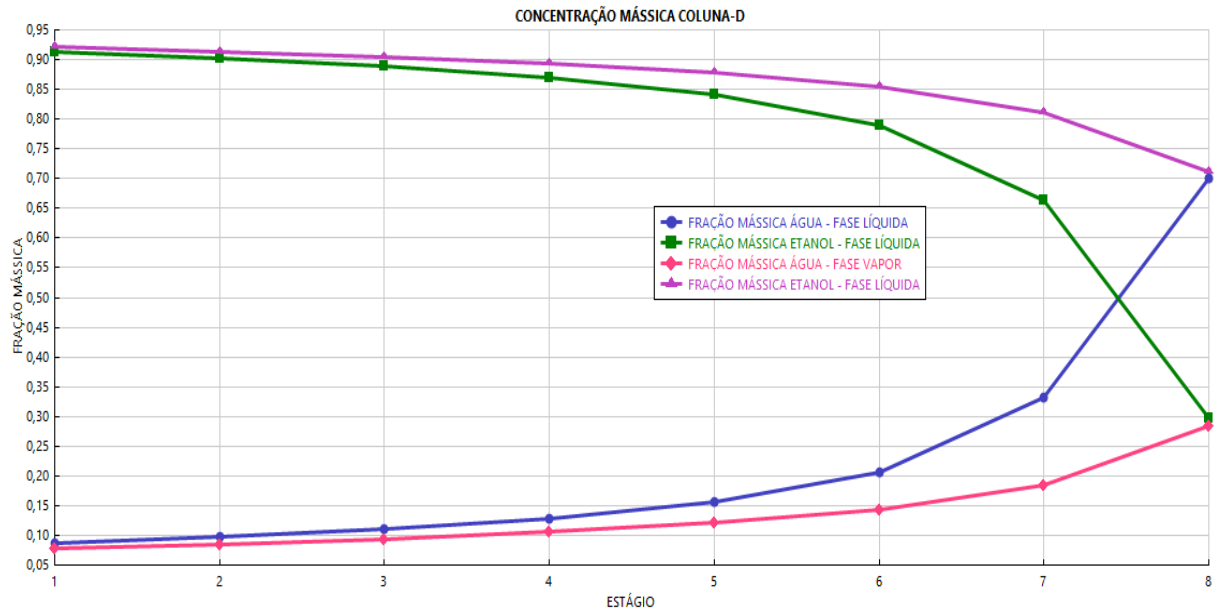
Figura 12 – Curva temperatura coluna COL-D



Fonte: Autora (2021).

Na coluna D, percebe-se que o topo dessa coluna possui alta concentração de etanol, como é possível visualizar na Figura 13, satisfazendo o objetivo dela que é concentrar na fase líquida os componentes mais leves. Dessa forma, no topo (estágio 1) foi obtido, etanol de segunda com fração mássica de etanol 0,921.

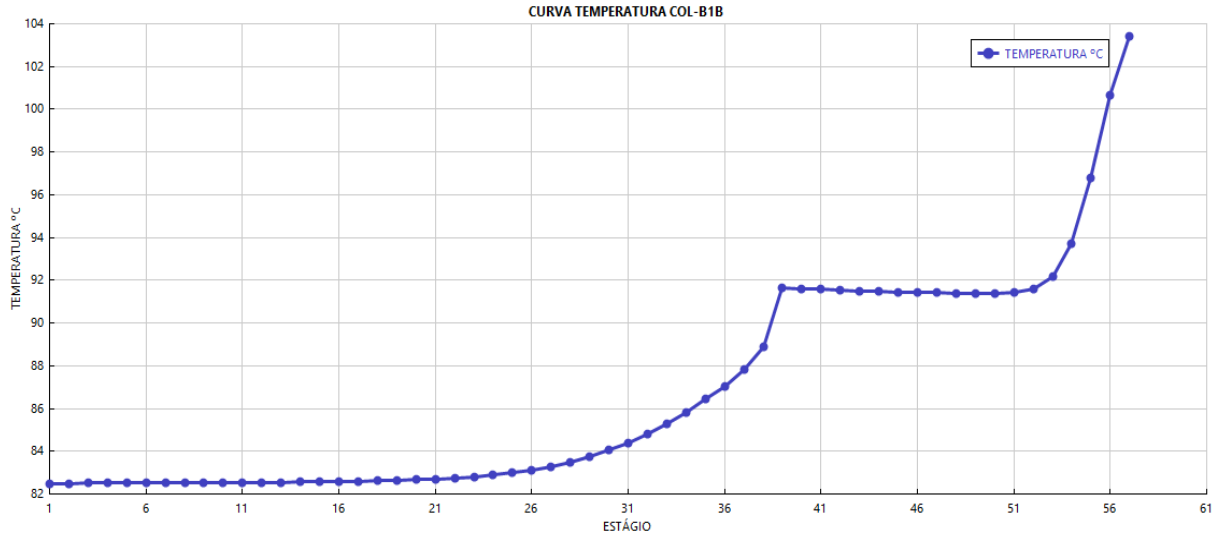
Figura 13 – Curva concentração mássica coluna COL-D



Fonte: Autora (2021).

5.1.3 Coluna B1B

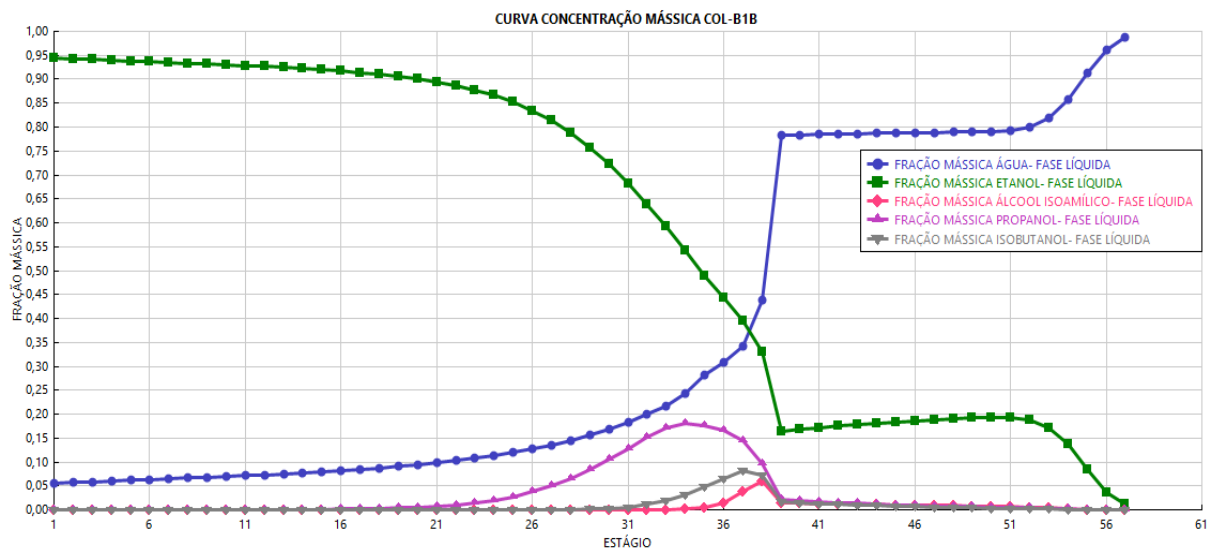
Figura 14 – Curva temperatura coluna COL-B1B



Fonte: Autora (2021).

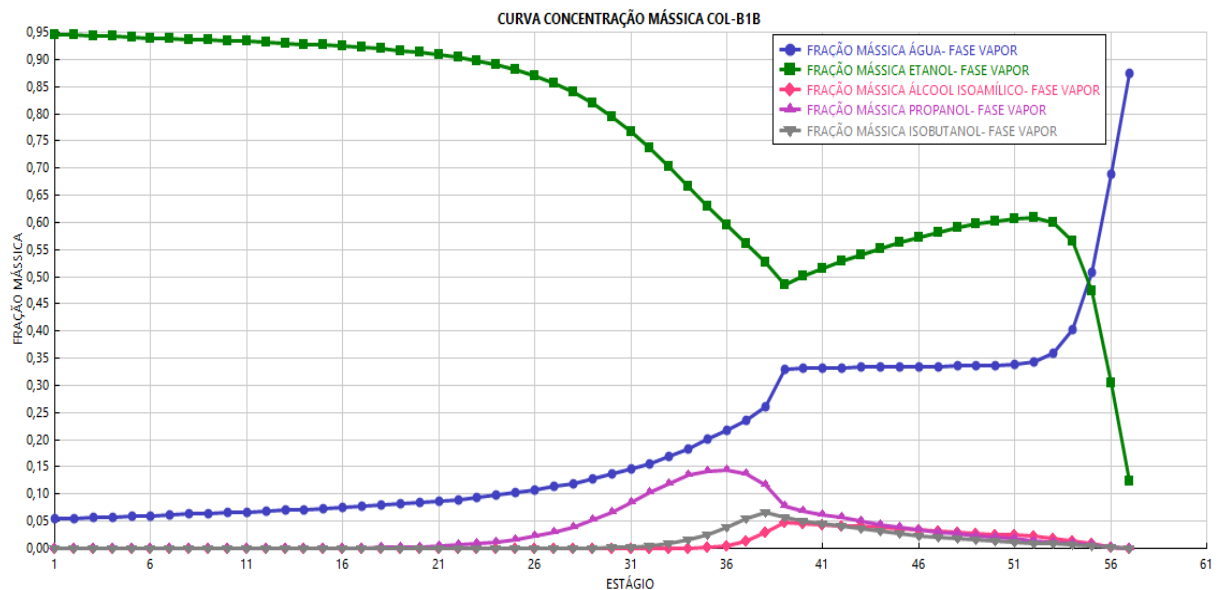
Na coluna COL-B1B, para a obtenção do etanol hidratado combustível com parâmetros de qualidade exigidos, é necessário que as correntes de flegma líquida e vapor sejam submetidas a um processo de purificação, denominado retificação, realizado na seção B. A coluna COLB1B possui 57 estágios, o maior número de estágios do processo, dessa forma pela Figura 14 apresenta um maior diferencial de temperatura ao longo da coluna. Na base, devido a localização do refeedor, é retirada em maiores temperaturas a flegmaça.

Figura 15 – Curva concentração mássica na fase líquida coluna COL-B1B



Fonte: Autora (2021).

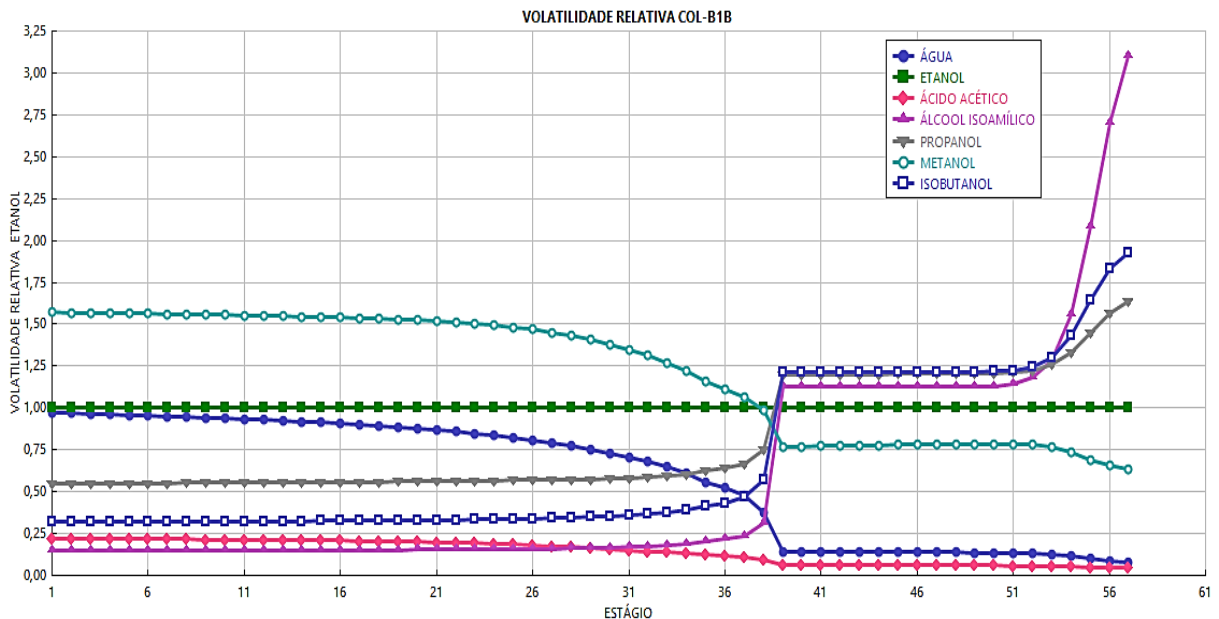
Figura 16 – Curva concentração mássica na fase vapor coluna COL-B1B



Fonte: Autora (2021).

Na coluna COL-B1B, a qual, concentra o EHC, percebe-se, através das Figura 15 e 16 que ao longo dos estágios, ocorre o aumento da concentração mássica do etanol na coluna. No primeiro estágio é obtido EHC com maior concentração de etanol como pode ser visto nas figuras. No estágio 38, localizado na parte inferior da coluna B, é retirado óleo fúsel com fração mássica de etanol de 0,33. Esse produto é utilizado em indústria de plástico, perfumaria, carburante junto ao etanol e diesel, indústria de cosméticos dentre outras. Todavia, o óleo fúsel possui baixo valor comercial, dessa forma o setor sucroenergético busca minimizar sua produção. Esse subproduto é rico em álcoois, tais como álcool isoamílico, propanol e isobutanol sendo, possível observar nas figuras que as maiores concentrações de isobutanol e álcool isoamílico, se encontram nos estágios próximos a retirada do óleo fúsel. No último estágio da coluna como verificado anteriormente, é retirado a flegmaça, que, assim como a vinhaça, é majoritariamente composta por água.

Figura 17 – Volatilidade relativa na coluna COL-B1B



Fonte: Autora (2021).

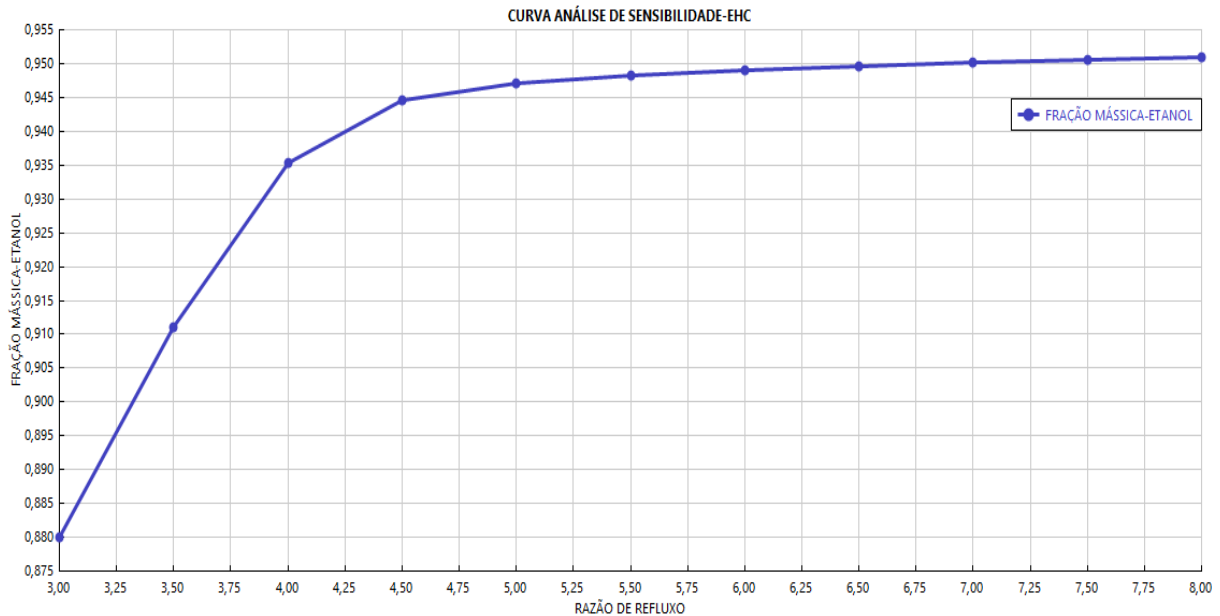
Um comportamento a ser analisado é o dos principais componentes do óleo fúsel presentes na simulação. As volatilidades relativas desses álcoois sofrerem bruscas modificações dependendo da concentração do etanol e de água na coluna retificadora. Como falado anteriormente esses álcoois se encontram em maiores concentrações nos estágios intermediários da coluna e, à medida que, se encaminham para o fundo da coluna, suas concentrações diminuem. Como mostrado na Figura 17, em ambientes com maior concentração de água, é possível observar que o álcool isoamílico, propanol e isobutanol apresentam uma alta volatilidade em relação ao etanol, dessa forma, eles tendem a se concentrarem na fase vapor. Sendo assim, tais álcoois devem ser classificados como componentes de volatilidade relativa intermediária, pois são mais pesados que o etanol, porém, em ambientes ricos em água, se tornam componentes de alta volatilidade. Devido a essa particularidade, é necessário a retirada de óleo fúsel nos estágios intermediários da coluna.

5.2 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

A análise de sensibilidade é uma das principais vantagens da simulação computacional. Através de análises, é possível avaliar o comportamento das variáveis de saída de forma a atender as exigências do processo. A razão de refluxo da coluna é frequentemente utilizada como variável manipulável do ponto de operação em estado. No caso do processo em estudo, é interessante avaliar o impacto variação da razão de refluxo na coluna COL-B1B.

Dessa forma, pode-se identificar a menor razão de refluxo em que a coluna de destilação deve operar para garantir que o etanol se enquadre nas especificações de hidratado, ou seja, possua fração mássica entre a 0,925-0,946.

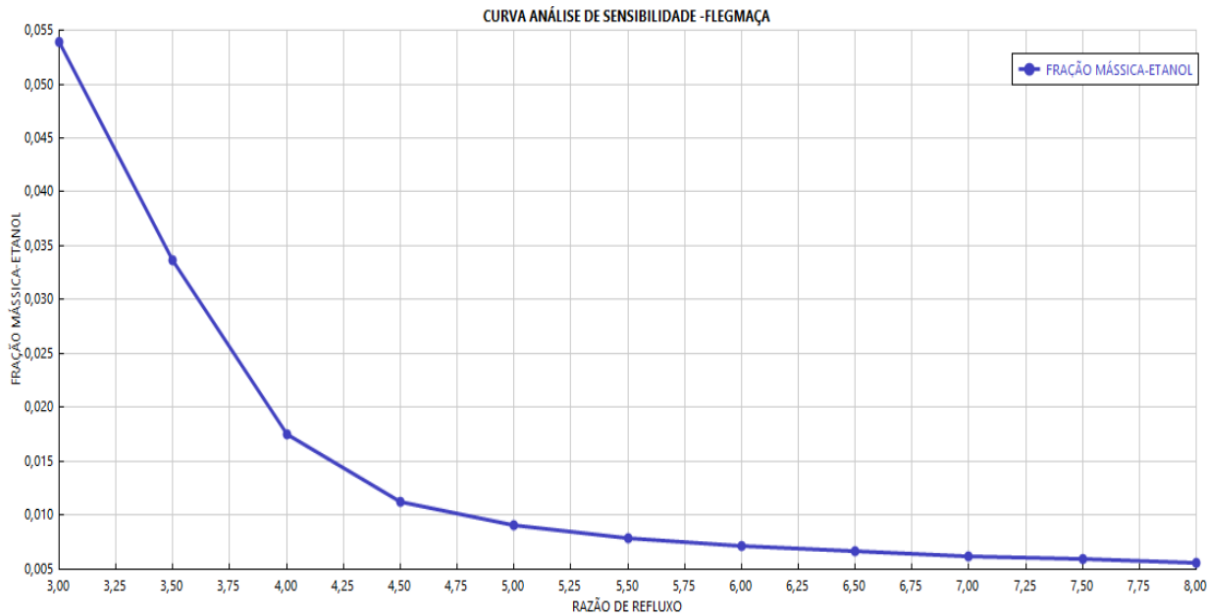
Figura 18 – Resultados da análise de sensibilidade para o EHC



Fonte: Autora (2021).

A partir dos resultados apresentados no gráfico, verificou-se que, mantidos os valores das demais variáveis, é necessário utilizar uma razão de refluxo igual ou superior a 4 na coluna COLB1B para que o percentual de etanol na corrente de EHC, em massa, seja superior a 92,5%. Essa análise está de acordo, pois, quanto mais líquido descer na coluna por unidade de massa de vapor que sobe, melhor será a separação, visto que, a finalidade é reter os compostos mais pesados (menos voláteis) contidos nos vapores, purificando o etanol e assim aumentando sua concentração. Percebe-se pela Figura 18 que com a razão de refluxo 4,5, há uma segurança em relação ao etanol hidratado combustível. Ao passar pelo condensador, se liquefazer, sendo finalmente recolhido em um tanque acumulador, este produto, devido a volatilidade, sofre evaporação, diluindo assim o produto e diminuindo a concentração de etanol no destilado. Portanto, como parâmetro de segurança, é preferível a produção de EHC acima do limite mínimo.

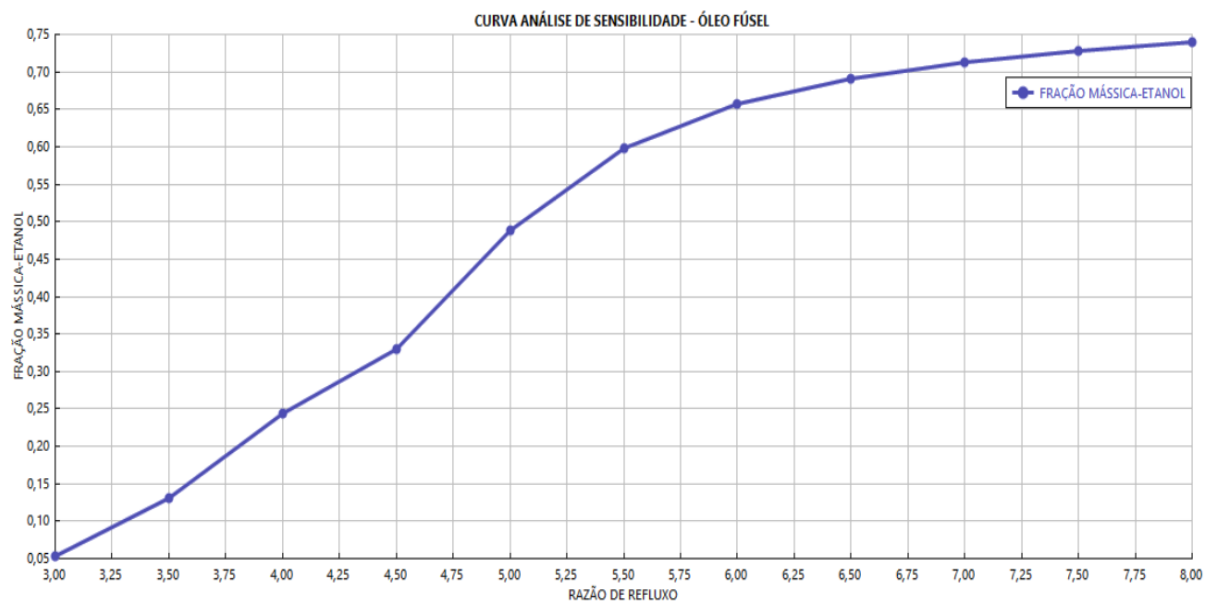
Figura 19 – Resultados da análise de sensibilidade para a flegmaça



Fonte: Autora (2021).

Análogo a Figura anterior, temos que com altas razões de refluxo é obtido a flegmaça, um subproduto retirado na base da coluna COL-B1B, com baixo teor de etanol, devido a sua volatilidade. A partir da Figura 18 verificou-se também que com razão de refluxo menor 4 a fração mássica de etanol presente na flegmaça é superior ao desejado, dessa forma, não atendendo as exigências do processo.

Figura 20 – Resultados da análise de sensibilidade para o óleo fúsel



Fonte: Autora (2021).

A partir das análises da Figura 20 percebe-se que com altas razões de refluxo, a concentrações de etanol no óleo fúsel irá aumentar, sendo prejudicial ao processo provocando seu acúmulo no interior da coluna de retificação, prejudicando a operação e a obtenção do etanol hidratado combustível com teor alcoólico desejado. Portanto a partir das análises de sensibilidade e discussões, foi adotada a razão de refluxo 4,5 na coluna COL-B1B, como a razão de refluxo ótima do processo.

5.3 CONSUMO DE VAPOR

Com a utilização de vapor indireto, para o processo simulado, a taxa de transferência de calor, fornecida pelo *software*, para a simulação foi de, $2,628 \cdot 10^7$ kcal/h, o calor latente de vaporização utilizado foi de 520,939 cal/kg para 1,5 bar. Dessa forma através da Equação 12 obtemos a vazão mássica de vapor.

$$\dot{m} = \frac{\dot{Q}_R}{\lambda_{vap}} \quad (12)$$

$$\dot{m} = \frac{2,628 \cdot 10^7 \text{ kcal/h}}{520,939 \text{ kcal/kg}} \quad (13)$$

$$\dot{m} = 50447,36 \text{ kg/h} \quad (14)$$

A vazão volumétrica de EHC na simulação foi de, 22723,24 l/h, logo temos que o consumo de vapor necessário por litro de EHC produzido é de aproximadamente 2,22 kg/l. Segundo Cortez et al. (2008), o valor utilizado se encontra no padrão.

Podemos também analisar o consumo de vapor em relação a razão de refluxo na coluna de retificação. Com a utilização de refeedores parciais nas colunas COL-A1A e COL-B1B e com uma razão de refluxo de 4 na coluna COL-B1B, temos que, a taxa de transferência de calor, foi de, $2,466 \cdot 10^7$ kcal/h, como pode ser verificado na Figura B. 4 do Apêndice B.

Análogo aos cálculos realizados anteriormente, temos que o consumo de vapor necessário por litro de EHC produzido é de aproximadamente 2,08 kg/l. Para uma razão de refluxo 5 na coluna de retificação, a taxa de transferência de calor, foi de, $2,806 \cdot 10^7$ kcal/l, como mostra a Figura B. 7 do Apêndice B. Portanto, temos que o consumo de vapor é de 2,36 kg/l, como mostra a Tabela 9.

Tabela 9 – Consumo de vapor refervedores

| | Razão de refluxo 4 | Razão de refluxo 4,5 | Razão de refluxo 5 |
|-------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| Consumo de vapor | 2,08 kg/l | 2,22 kg/l | 2,36 kg/l |

Por meio da Tabela 9 é verificado que o consumo de vapor é diretamente proporcional a razão de refluxo da coluna COL-B1B. O refluxo atua de forma a melhorar a separação, aumentando a concentração de leves no topo e garantindo fluxo descendente de líquido na coluna. Todavia, com o aumento da razão de refluxo, conseqüentemente maior será a quantidade da corrente de líquido proveniente do condensador que retorna para coluna, sendo necessário uma maior quantidade de vapor para o processo e conseqüentemente o custo operacional aumenta.

Com a utilização total de 44000 kg/h de vapor, nas correntes VAPOR-A e VAPOR-B foi obtido EHC com teor alcoólico de 94,5°INPM, valor dentro da faixa de exigida pela ANP. As variáveis de saída também se encontram de acordo com os parâmetros de qualidade exigidos, tal como mostra a Figura C.1 do Apêndice C. A vazão volumétrica do etanol hidratado produzido foi de 22723,25 l/h dessa forma o consumo de vapor, utilizando vapor direto pela equação temos:

$$\text{consumo de vapor} = \frac{44000 \text{ kg/h}}{22723,25 \text{ l/h}} \quad (15)$$

$$\text{consumo de vapor} = 1,936 \text{ kg/l} \quad (16)$$

Tabela 10 – Consumo de vapor direto e indireto

| | Vapor direto | Refervedor |
|-------------------------|---------------------|-------------------|
| Consumo de vapor | 1,936 kg/l | 2,2 kg/l |

Dessa forma com a utilização de vapor direto temos uma redução de 12% no consumo de vapor do processo em comparação ao uso de refervedores. Esta redução se deve ao fato de que, diferente da injeção de vapor indireto no qual, este não entra em contato com o líquido, através da injeção direta é fornecido além do calor latente, calor sensível ao sistema. Portanto, necessitando de menores quantidades de vapor para produzir EHC.

Através da injeção de vapor direto no processo há, conseqüentemente, uma maior incorporação do vapor de água na vinhaça aumentando assim sua quantidade mássica, quando comparada ao uso de refervedores. Com a utilização de vapor direto a vazão mássica de vinhaça retirada da base da coluna COL-A1A foi de 246000 kg/h tal como mostra as Figuras B. 1 e B. 3 do Apêndice B, apresentando assim um aumento de 19,42% em relação a utilização de vapor indireto. Assim como a vinhaça, com esse tipo de aquecimento, promoveu um aumento de 15,3% na vazão mássica de flegmaca.

6 CONCLUSÃO

Através do Aspen PLUS®, foi possível realizar com sucesso simulações de destilação para a produção de etanol hidratado combustível. Com a utilização do vinho fermentado com sete componentes, foi obtido um produto com teor de etanol satisfatório, 94,5°INPM, valor este dentro da faixa de 92,5°INPM – 94,6°INPM exigida pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

Por meio de análises, foi possível verificar o comportamento das colunas e a influência dos congêneres no processo. Na coluna de retificação, foi verificada maiores concentrações de álcool isoamílico, propanol e isobutanol nos estágios próximos de retirada de óleo fúsel. Ao final das análises, foi determinada 4,5 como a razão ótima de refluxo para COL-B1B e concluiu-se que os cinco congêneres levados em consideração na composição do vinho alcoólico, estão presentes em quantidades muito baixas no produto.

Por meio de variações na razão de refluxo na coluna de retificação, foi verificado alterações no consumo de vapor, concluindo que a razão de refluxo o influencia diretamente. Simulando o processo com injeção direta de vapor, nas colunas COL-A1A e COL-B1B, mantendo o teor alcoólico do produto, houve redução do consumo de vapor de 12,61% em relação ao uso de refeedores. Por esse método de aquecimento obteve-se um aumento da vinhaça e da flegmaça em comparação ao uso de refeedores. Embora a vinhaça, seja aproveitada, deve-se considerar relevante, a escolha do tipo de aquecimento que minimize a quantidade desse efluente líquido em excesso e do seu impacto ao meio ambiente.

REFERÊNCIAS

AMORIM, H. V.; BASSO, L. C.; LOPES, M. L. 2009. Sugar cane juice and molasses, beet molasses and sweet sorghum: composition and usage. **The alcohol textbook: a reference for the beverage, fuel, and industrial alcohol industries**, vol.1. Nottingham University Press, Nottingham, p 39–46, 2009.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP nº 19, de 15 abril de 2015**. Disponível em: <https://atosoficiais.com.br/anp/?path=legislacao-anp/resol-anp/2015/abril&item=ranp-19-2015>. Acesso em: 29 jan. 2021.

BATISTA, F. R. M. **Estudo do processo de destilação alcoólica contínua**. 2008. 200 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

BANCO DO NORDESTE. 2020. **Produção e mercado do etanol**. Disponível em: <https://www.bnb.gov.br/>. Acesso em: 10 jan. 2021.

BATISTA, F. R. M. et al. Computational simulation applied to the investigation of industrial plants for bioethanol distillation. **Computers and Chemical Engineering**, v. 46, p. 1-16, 2012.

CONAB. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Boletim da safra de grãos**. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos/boletim-da-safra-de-graos>. Acesso em: 28 dez. 2020.

CORTEZ, L. A., LORA, E. E., & GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Unicamp: Editora Unicamp, 2008.

COKER, A. K. Ludwig's Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants. 4. ed. **Gulf Professional Publishing**, 2010.

ELIA NETO, A. **Estado da arte da vinhaça**. 2º Workshop "Resíduos urbanos e agrícolas: energia, reciclagem de nutrientes e produção de fertilizantes". Campinas, 38 p, 2016.

FONSECA, G. C. **Modelagem e simulação de uma destilaria autônoma de produção de etanol de primeira geração (E1G)**. 2014. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

FOUST, A.S., WENZEL, L. A., CLUMP, C.W., MAUS, L., ANDERSEN, L.B. **Princípio das Operações Unitárias**. Rio de Janeiro. Editora Guanabara Dois, 1982.

FURLAN, F.F., C.B.B. COSTA, G.C. FONSECA, R.P. SOARES, A.R. SECCHI, A.J.G. CRUZ, et al. Assessing the production of first and second generation bioethanol from sugarcane through the integration of global optimization and process detailed modeling. **Computers and Chemical Engineering**. p 1–9. 2012.

MARQUINI, M. F. et al. Simulação e análise de um sistema industrial de colunas de destilação de etanol. **Acta Sci. Technol**, v.29, p 23-28, 2007.

MCCABE, W. L. et al. **Unit operations of chemical engineering**. 5.ed. McGraw-Hill, 1993.

MOTTA LIMA, O. C. M. **Apostila de destilação**. Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Paraná, 2012.

NOVA CANA. **Processos da fabricação do etanol**. Disponível em: <https://www.novacana.com/etanol/fabricacao/>. Acesso em: 12 Dez. 2020.

OLIVEIRA, L. P. N, ROCHEDO, P. R. R, PORTUGAL-PEREIRA, J, HOFFMANN. B. S, ARAGÃO R, MILANI R, LUCENA A. F. P, SZKLO A, SCHAEFFER, R. Critical technologies for sustainable energy development in Brazil: technological foresight based on scenario modelling. **Journal of Cleaner Production**. v. 130, p. 12–24, 2016.

OLIVEIRA, M.; VASCONCELOS, Y. **Revolução no canavial**. **Pesquisa FAPESP**,v 122, p. 62-70, 2006.

OLIVEIRA, A. B. **Análise Prospectiva da Utilização de uma Usina como Plataforma para uma Biorefinaria**. 2010. 118 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Escola de Economia de São Paulo. São Paulo. 2010.

PATIL, A. G., KOOLWAL, S. M., BUTALA, H. D. 2002. Fusel oil: composition, removal and potential utilization. **International Sugar Journal**, vol. 104, p 51-63, 2002.

PERRY, R. H., GREEN, Don W. **Perry's chemical engineer's handbook**. 8.ed. McGraw-Hill.1984.

KISTER, H. Z. **Distillation Design**. 709 p. United States: McGraw-Hill, Inc, 1992.

ROCHA, L. B. et al. Simulação rigorosa de colunas de destilação em Aspen PLUS® para produção de etanol hidratado e etanol anidro. Encontro de Pesquisa da Fateb, Telêmaco Borba. **Anais do III Encontro de Pesquisa da Fateb**, vol. 2, p.491-511, 2016.

SANTOS, M. C., ALBUQUERQUE, A. A., MENEGHETTI, S. M. P. et al. Property Modeling, Energy Balance and Process Simulation Applied to Bioethanol Purification. **Sugar Tech**, vol. 22, p. 870–884, 2020.

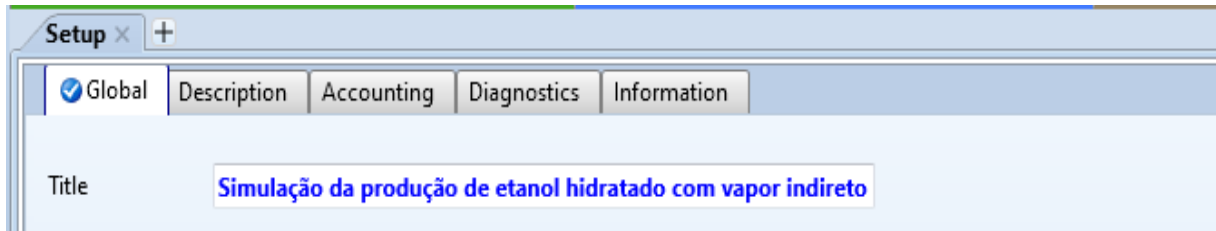
SILVA, R. O. TORRES, C. M, BONFIM-ROCHA L, LIMA, O. C. W, COUTU, A, JIMÉNEZ L, JORGE L. M. M. Multi-objective optimization of an industrial ethanol distillation system for vinasse reduction: a case study. **Journal of Cleaner Production** v.183, p 956–963.,2018.

SMITH, J. M., VAN NESS, H.C., ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7. ed. Rio de Janeiro. Editora LTC, 2005.

SOLOMONS, T. W. G., FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**, vol.1, 9.ed, Rio de Janeiro. Editora LTC, 2007.

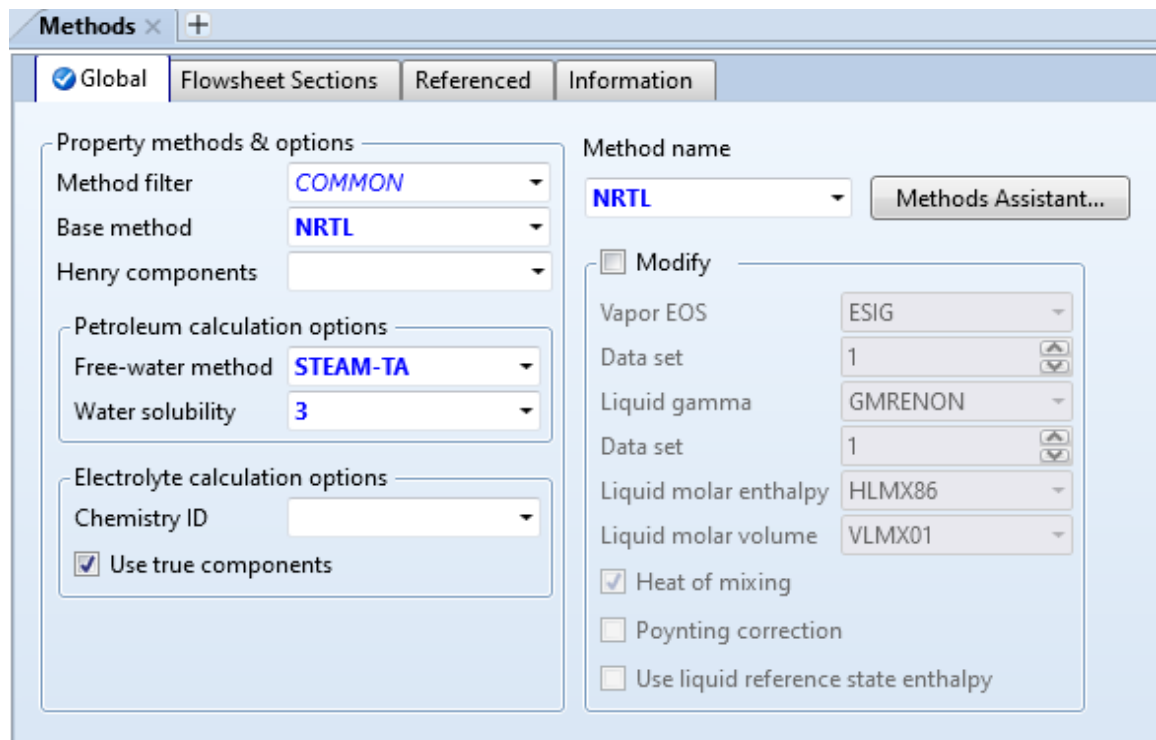
APÊNDICE A –DESENVOLVIMENTO DA SIMULAÇÃO COM VAPOR INDIRETO

Figura A. 1 – Início da simulação



Fonte: Autora (2021).

Figura A. 2 – Escolha do modelo



Fonte: Autora (2021).

Figura A. 3 – Propriedades e vazões mássicas dos componentes da corrente de alimentação

The screenshot shows the 'VINHO (MATERIAL)' window with the 'Specifications' tab selected. The 'Flash Type' is set to 'Temperature' and 'Pressure'. Under 'State variables', the temperature is 94 C and pressure is 1,5 bar. The total flow basis is 'Mass' with a total flow rate of 250000 kg/hr. Reference temperatures are set to C. The 'Composition' section shows a 'Mass-Frac' table with the following data:

| Component | Value |
|-----------|----------|
| WATER | 0,93116 |
| ETHAN-01 | 0,0684 |
| ACETI-01 | 0,00034 |
| 3-MET-01 | 2,6e-05 |
| 1-PRO-01 | 4,45e-05 |
| METHA-01 | 3e-08 |
| ISOBU-01 | 3,1e-05 |
| Total | 1 |

Fonte: Autora (2021).

Figura A. 4 – Configurações da coluna de destilação COL-A1A

The screenshot shows the 'COL-A1A (RadFrac)' window with the 'Configuration' tab selected. The 'Setup options' section includes:

- Calculation type: *Equilibrium*
- Number of stages: 24 (with a 'Stage Wizard' button)
- Condenser: *None*
- Reboiler: *Kettle*
- Valid phases: *Vapor-Liquid*
- Convergence: *Standard*

The 'Operating specifications' section includes:

- Distillate rate: *Mass*, 4000 kg/hr
- Free water reflux ratio: 0 (with a 'Feed Basis' button)

Fonte: Autora (2021).

Figura A. 5 – Configurações da coluna de destilação COL-D

The screenshot shows the configuration window for distillation column COL-D (RadFrac). The window has several tabs: Configuration (selected), Streams, Pressure, Condenser, Reboiler, 3-Phase, and Information. The Configuration tab is active, showing the following settings:

Setup options

- Calculation type: *Equilibrium*
- Number of stages: **8** (with a "Stage Wizard" button)
- Condenser: **Partial-Vapor**
- Reboiler: **None**
- Valid phases: *Vapor-Liquid*
- Convergence: *Standard*

Operating specifications

- Reflux ratio: **6** (with a unit dropdown set to **Mass**)
- Free water reflux ratio: **0** (with a "Feed Basis" button)

Fonte: Autora (2021).

Figura A. 6 – Configurações da coluna de destilação COL-B1B

The screenshot shows the configuration window for distillation column COL-B1B (RadFrac). The window has several tabs: Configuration (selected), Streams, Pressure, Condenser, Reboiler (selected), 3-Phase, and Information. The Configuration tab is active, showing the following settings:

Setup options

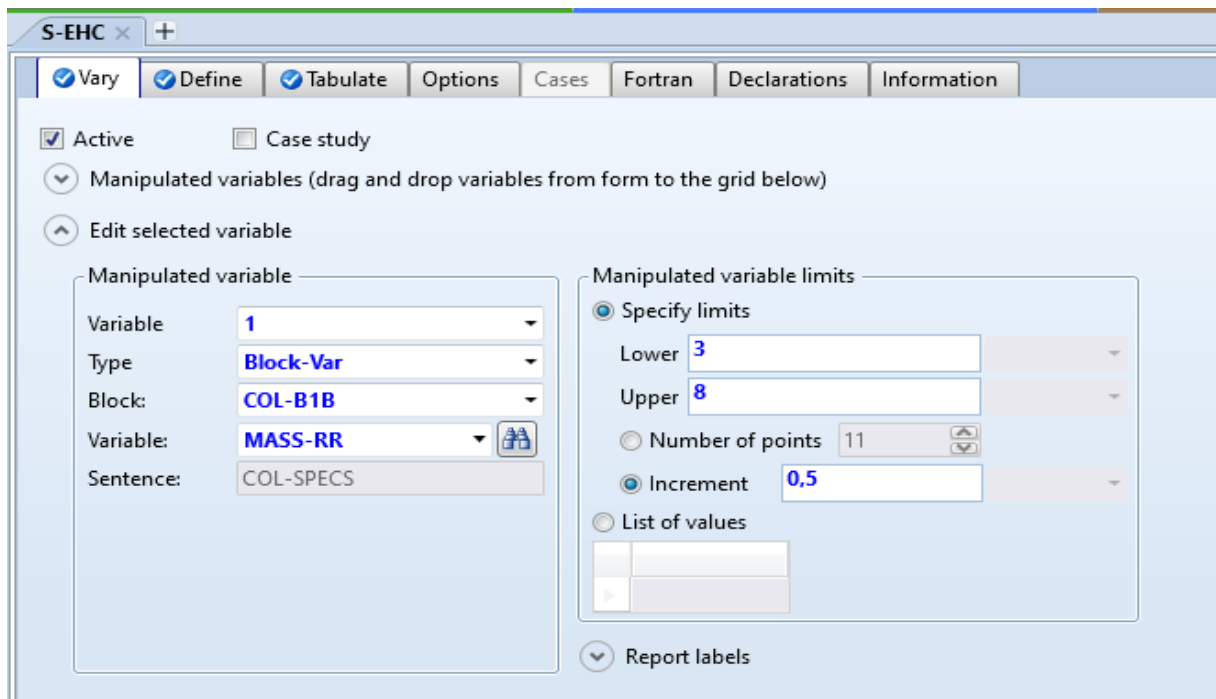
- Calculation type: *Equilibrium*
- Number of stages: **57** (with a "Stage Wizard" button)
- Condenser: **Total**
- Reboiler: **Kettle**
- Valid phases: *Vapor-Liquid*
- Convergence: **Strongly non-ideal liquid**

Operating specifications

- Distillate rate: **16800** (with a unit dropdown set to **kg/hr**)
- Reflux ratio: **4,5** (with a unit dropdown set to **Mass**)
- Free water reflux ratio: **0** (with a "Feed Basis" button)

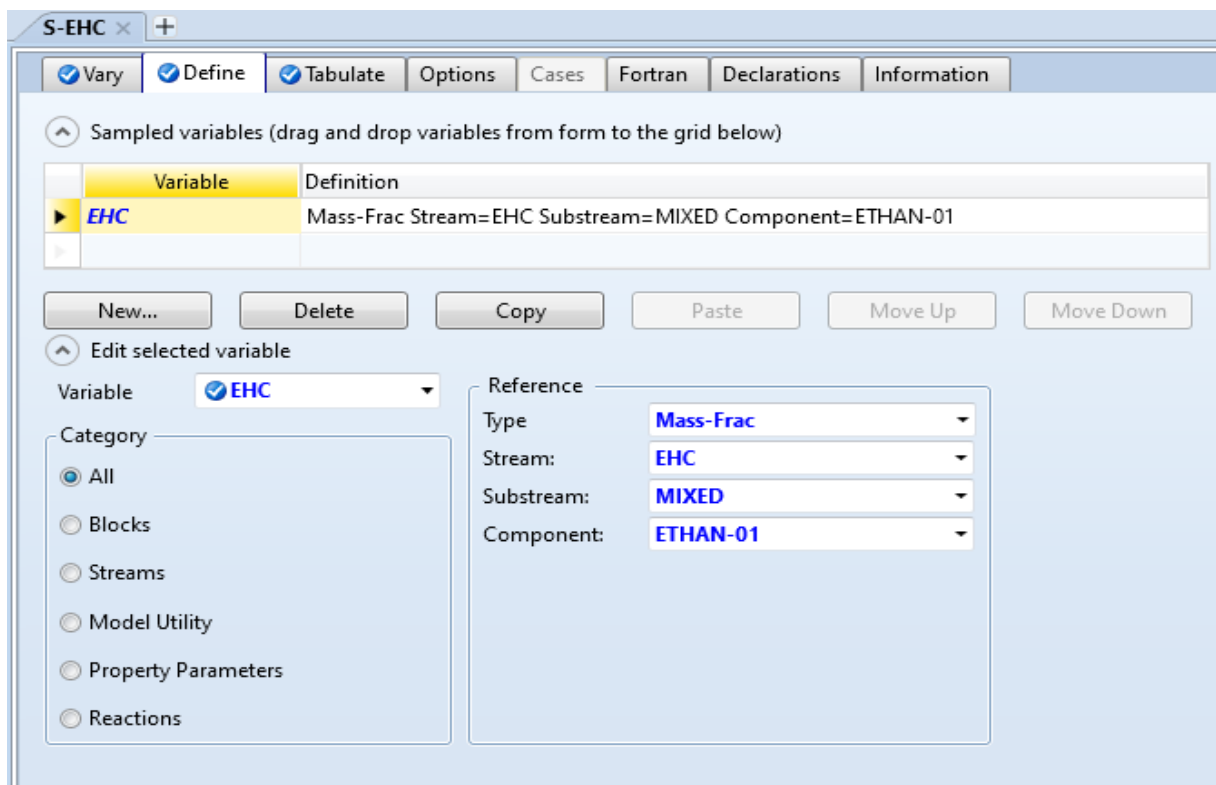
Fonte: Autora (2021).

Figura A. 7 – Seleção da variável de entrada incluída na análise de sensibilidade



Fonte: Autora (2021).

Figura A. 8– Seleção da variável de saída incluída na análise de sensibilidade



Fonte: Autora (2021).

APÊNDICE B – RESULTADOS DA SIMULAÇÃO COM VAPOR INDIRETO

Figura B. 1 – Frações mássicas das correntes com injeção de vapor indireto

| | VINHACA | FLEGMA-L | FLEGMA-V | FLEGMACA | EHC |
|--------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Mass Frac | | | | | |
| WATER | 0,999612 | 0,701167 | 0,616879 | 0,988461 | 0,0553696 |
| ETHAN-01 | 2,21303e-07 | 0,297118 | 0,382492 | 0,0112646 | 0,944628 |
| ACETI-01 | 0,000388002 | 0,000135605 | 0,00011655 | 0,000194014 | 1,0554e-26 |
| 3-MET-01 | 1,8053e-19 | 0,00055104 | 0,000120897 | 1,48689e-05 | 1,1282e-26 |
| 1-PRO-01 | 1,9485e-14 | 0,000550356 | 0,000233344 | 4,68087e-05 | 2,30579e-06 |
| METHA-01 | 2,0778e-10 | 6,3598e-08 | 1,73228e-07 | 3,12218e-08 | 3,74663e-07 |
| ISOBU-01 | 1,389e-15 | 0,000477978 | 0,000157574 | 1,85794e-05 | 1,6739e-14 |
| Total Flow kmol/hr | 11431,6 | 137,086 | 1702,16 | 1439,65 | 396,113 |
| Total Flow kg/hr | 206000 | 3019,91 | 40000 | 26119,9 | 16800 |
| Total Flow l/hr | 227354 | 3519,1 | 4,14256e+07 | 28649,2 | 22771 |
| Temperature C | 111,405 | 88,8563 | 101,014 | 103,41 | 82,5003 |
| Pressure atm | 1,48039 | 1,18431 | 1,26155 | 1,18431 | 1,18431 |

Fonte: Autora (2021).

Figura B. 2 – Frações mássicas das outras correntes com injeção de vapor indireto

| | VINHO | A1-D | R-R1 | ET2 | OLEO-F |
|--------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Mass Frac | | | | | |
| WATER | 0,931159 | 0,548611 | 0,078548 | 0,078548 | 0,43911 |
| ETHAN-01 | 0,0683999 | 0,450061 | 0,921316 | 0,921316 | 0,32978 |
| ACETI-01 | 0,00034 | 0,000102379 | 5,3491e-10 | 5,3491e-10 | 3,89203e-05 |
| 3-MET-01 | 2,6e-05 | 0,000416027 | 1,84951e-08 | 1,84951e-08 | 0,0611159 |
| 1-PRO-01 | 4,44999e-05 | 0,000447808 | 0,000131833 | 0,000131833 | 0,097344 |
| METHA-01 | 3e-08 | 1,32019e-07 | 3,42842e-07 | 3,42842e-07 | 1,1329e-07 |
| ISOBU-01 | 3,1e-05 | 0,000361754 | 3,63887e-06 | 3,63887e-06 | 0,0726113 |
| Total Flow kmol/hr | 13294,8 | 160,962 | 23,876 | 23,876 | 3,48261 |
| Total Flow kg/hr | 250000 | 4000 | 980,092 | 980,092 | 100 |
| Total Flow l/hr | 275549 | 4,13626e+06 | 588496 | 1224,11 | 123,366 |
| Temperature C | 94 | 97,7334 | 82,5929 | 35 | 88,896 |
| Pressure atm | 1,48039 | 1,18431 | 1,18431 | 0,135746 | 1,18431 |

Fonte: Autora (2021).

Figura B. 3 – Vazões mássicas das correntes com injeção de vapor indireto

| | VINHACA | FLEGMA-L | FLEGMA-V | FLEGMACA | EHC |
|-----------------|-------------|------------|------------|-------------|------------|
| Mass Flow kg/hr | | | | | |
| WATER | 205920 | 2117,46 | 24675,2 | 25818,5 | 930,211 |
| ETHAN-01 | 0,0455883 | 897,268 | 15299,7 | 294,231 | 15869,7 |
| ACETI-01 | 79,9283 | 0,409515 | 4,66201 | 5,06764 | 1,7731e-22 |
| 3-MET-01 | 3,7189e-14 | 1,66409 | 4,83588 | 0,388375 | 1,8954e-22 |
| 1-PRO-01 | 4,014e-09 | 1,66202 | 9,33375 | 1,22264 | 0,0387372 |
| METHA-01 | 4,28019e-05 | 0,00019206 | 0,00692911 | 0,000815511 | 0,00629433 |
| ISOBU-01 | 2,8614e-10 | 1,44345 | 6,30297 | 0,485291 | 2,8121e-10 |

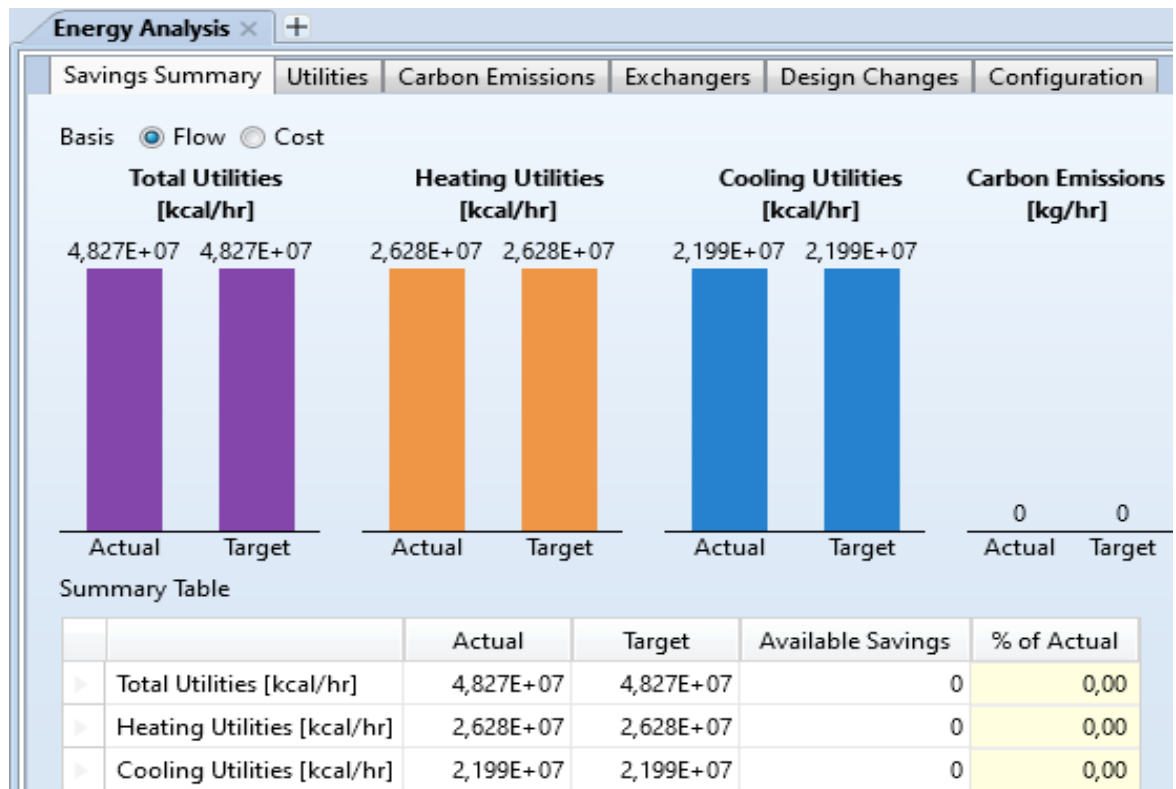
Fonte: Autora (2021).

Figura B. 4 – Vazões mássicas das outras correntes com injeção de vapor indireto

| | VINHO | A1-D | R-R1 | ET2 | OLEO-F |
|-----------------|------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| Mass Flow kg/hr | | | | | |
| WATER | 232790 | 2194,44 | 76,9844 | 76,9844 | 57,5806 |
| ETHAN-01 | 17100 | 1800,24 | 902,975 | 902,975 | 24,3713 |
| ACETI-01 | 84,9999 | 0,409516 | 5,24258e-07 | 5,24258e-07 | 0,00583297 |
| 3-MET-01 | 6,49999 | 1,66411 | 1,81269e-05 | 1,81269e-05 | 6,49614 |
| 1-PRO-01 | 11,125 | 1,79123 | 0,129208 | 0,129208 | 3,92781 |
| METHA-01 | 0,00749999 | 0,000528077 | 0,000336017 | 0,000336017 | 1,1899e-05 |
| ISOBU-01 | 7,74999 | 1,44702 | 0,00356643 | 0,00356643 | 7,6188 |

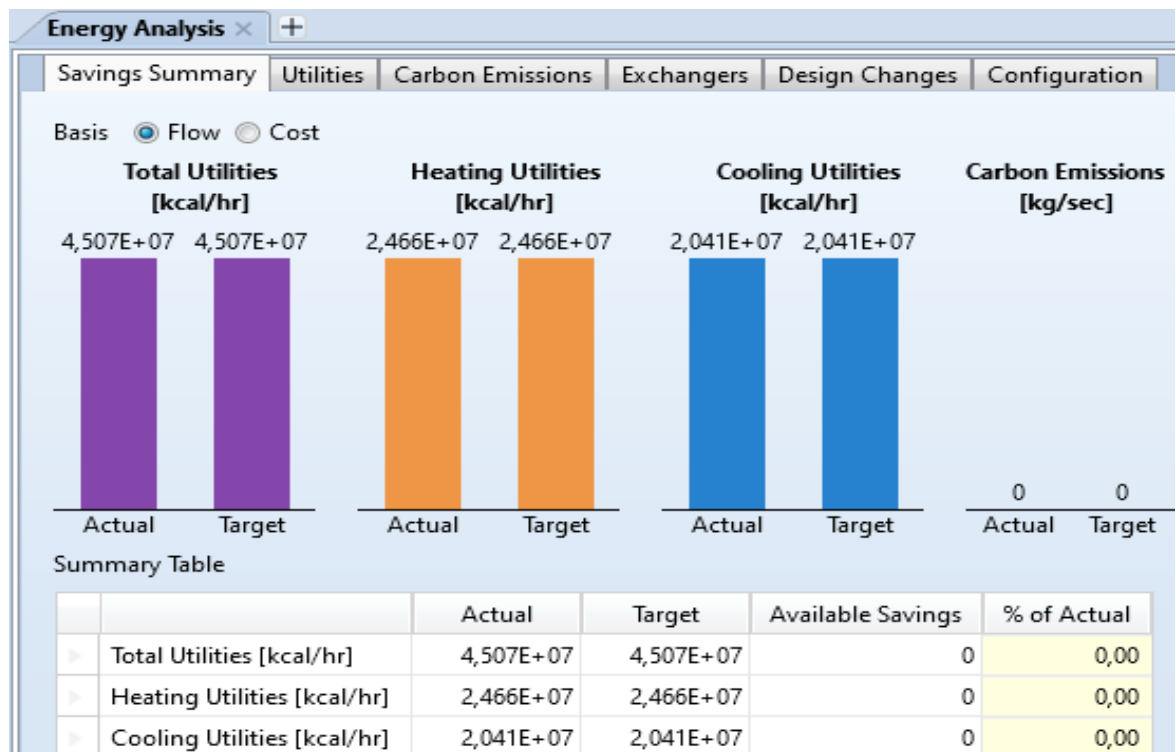
Fonte: Autora (2021).

Figura B. 5– Energia do processo com vapor indireto e refluxo 4,5



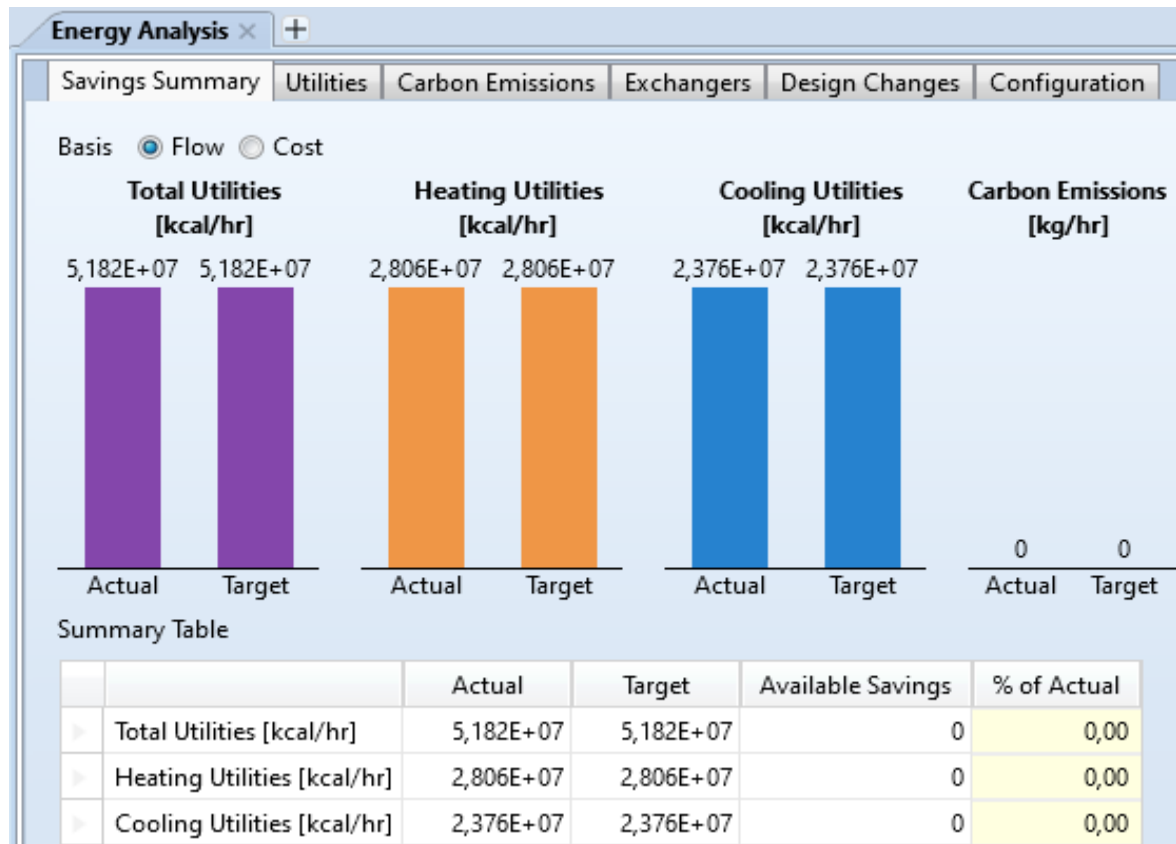
Fonte: Autora (2021).

Figura B. 6– Energia do processo com vapor indireto e razão de refluxo 4



Fonte: Autora (2021).

Figura B. 7 – Energia do processo com vapor indireto e razão de refluxo 5



Fonte: Autora (2021).

APÊNDICE C – RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES COM VAPOR DIRETO

Figura C. 1– Frações mássicas das correntes com injeção de vapor direto

| | VINHACA | FLEGMA-L | FLEGMA-V | FLEGMACA | EHC |
|--------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Mass Frac | | | | | |
| WATER | 0,999675 | 0,701202 | 0,616879 | 0,989995 | 0,055373 |
| ETHAN-01 | 2,04384e-07 | 0,297083 | 0,382493 | 0,00976809 | 0,944624 |
| ACETI-01 | 0,000324912 | 0,000135609 | 0,000116552 | 0,000168251 | 1,0537e-26 |
| 3-MET-01 | 1,7595e-19 | 0,000551056 | 0,000120897 | 1,21636e-05 | 1,1399e-26 |
| 1-PRO-01 | 1,8596e-14 | 0,000550338 | 0,000233344 | 4,04445e-05 | 2,31716e-06 |
| METHA-01 | 1,8207e-10 | 6,35956e-08 | 1,73178e-07 | 2,707e-08 | 3,74555e-07 |
| ISOBU-01 | 1,3321e-15 | 0,000477991 | 0,000157575 | 1,5902e-05 | 1,686e-14 |
| Total Flow kmol/hr | 13652 | 137,086 | 1702,16 | 1661,68 | 396,115 |
| Total Flow kg/hr | 246000 | 3019,82 | 40000 | 30119,8 | 16800 |
| Total Flow l/hr | 271499 | 3518,97 | 4,14256e+07 | 33029,2 | 22770,9 |
| Temperature C | 111,405 | 88,8573 | 101,014 | 103,591 | 82,5002 |
| Pressure atm | 1,48039 | 1,18431 | 1,26155 | 1,18431 | 1,18431 |
| Vapor Frac | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| Liquid Frac | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 |

Fonte: Autora (2021).

Figura C. 2 – Frações mássicas das outras correntes com injeção de vapor direto

| | VINHO | A1-D | R-R1 | ET2 | OLEO-F |
|--------------------|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Mass Frac | | | | | |
| WATER | 0,931159 | 0,548611 | 0,0784965 | 0,0784965 | 0,439133 |
| ETHAN-01 | 0,0684 | 0,450061 | 0,921368 | 0,921368 | 0,329431 |
| ACETI-01 | 0,00034 | 0,000102379 | 5,3447e-10 | 5,3447e-10 | 3,89171e-05 |
| 3-MET-01 | 2,6e-05 | 0,000416027 | 1,85173e-08 | 1,85173e-08 | 0,0613363 |
| 1-PRO-01 | 4,45e-05 | 0,000447809 | 0,000131928 | 0,000131928 | 0,0973859 |
| METHA-01 | 3e-08 | 1,32019e-07 | 3,42825e-07 | 3,42825e-07 | 1,13222e-07 |
| ISOBU-01 | 3,1e-05 | 0,000361754 | 3,64264e-06 | 3,64264e-06 | 0,0726747 |
| Total Flow kmol/hr | 13294,8 | 160,962 | 23,8764 | 23,8764 | 3,48238 |
| Total Flow kg/hr | 250000 | 4000 | 980,181 | 980,181 | 100 |
| Total Flow l/hr | 275549 | 4,13626e+06 | 588506 | 1224,23 | 123,364 |
| Temperature C | 94 | 97,7334 | 82,5927 | 35 | 88,9019 |
| Pressure atm | 1,48039 | 1,18431 | 1,18431 | 0,135747 | 1,18431 |
| Vapor Frac | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| Liquid Frac | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 |

Fonte: Autora (2021).

Figura C. 3 – Vazões mássicas das correntes com injeção de vapor direto

| | VINHACA | FLEGMA-L | FLEGMA-V | FLEGMACA | EHC |
|-----------------|-------------|-------------|------------|-------------|------------|
| Mass Flow kg/hr | | | | | |
| WATER | 245920 | 2117,5 | 24675,2 | 29818,5 | 930,268 |
| ETHAN-01 | 0,0502784 | 897,138 | 15299,7 | 294,213 | 15869,7 |
| ACETI-01 | 79,9284 | 0,409515 | 4,66207 | 5,06769 | 1,7702e-22 |
| 3-MET-01 | 4,3284e-14 | 1,66409 | 4,83589 | 0,366365 | 1,915e-22 |
| 1-PRO-01 | 4,57455e-09 | 1,66192 | 9,33377 | 1,21818 | 0,0389282 |
| METHA-01 | 4,47886e-05 | 0,000192047 | 0,00692713 | 0,000815343 | 0,00629252 |
| ISOBU-01 | 3,277e-10 | 1,44345 | 6,30298 | 0,478965 | 2,8324e-10 |

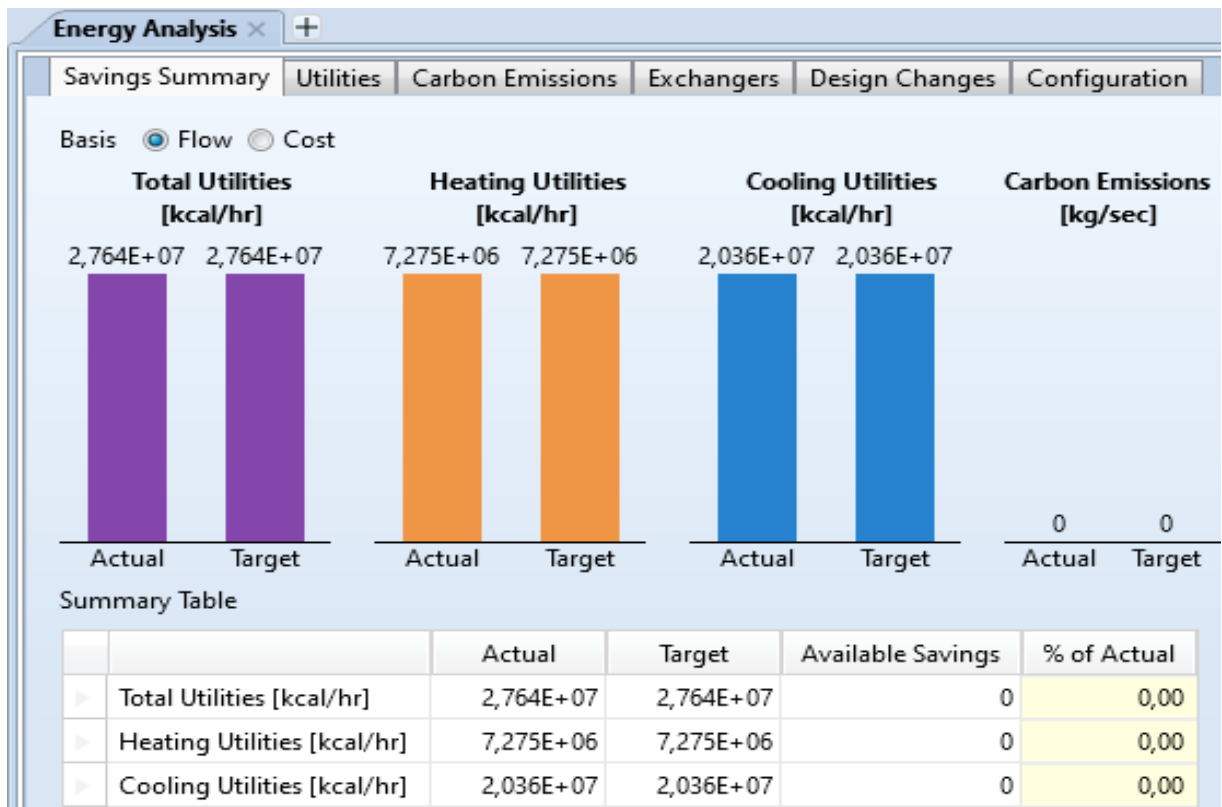
Fonte: Autora (2021).

Figura C. 4 – Vazões mássicas das outras correntes com injeção de vapor direto

| | VINHO | A1-D | R-R1 | ET2 | OLEO-F |
|-----------------|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Mass Flow kg/hr | | | | | |
| WATER | 232790 | 2194,44 | 76,9408 | 76,9408 | 43,9132 |
| ETHAN-01 | 17100 | 1800,25 | 903,107 | 903,107 | 32,9431 |
| ACETI-01 | 85 | 0,409516 | 5,23881e-07 | 5,23881e-07 | 0,0038917 |
| 3-MET-01 | 6,5 | 1,66411 | 1,81503e-05 | 1,81503e-05 | 6,13363 |
| 1-PRO-01 | 11,125 | 1,79123 | 0,129314 | 0,129314 | 9,73859 |
| METHA-01 | 0,0075 | 0,000528077 | 0,00033603 | 0,00033603 | 1,13222e-05 |
| ISOBU-01 | 7,75 | 1,44702 | 0,00357045 | 0,00357045 | 7,26748 |

Fonte: Autora (2021).

Figura C. 5 – Energia do processo com injeção de vapor direto



Fonte: Autora (2021).