

Otimização energética de uma coluna de destilação para obtenção de etanol hidratado com base nos modelos UNIFAC e UNIQUAC**Energy optimization of a distillation column for hydrous ethanol based on UNIFAC and UNIQUAC models**

DOI:10.34117/bjdv5n10-320

Recebimento dos originais: 10/09/2019

Aceitação para publicação: 25/10/2019

Elton da Nóbrega Silva

Mestrando em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus Central, Av. Senador Salgado Filho, Lagoa Nova, Nº 3000, CEP: 59078-970, Natal-RN, Brasil.

E-mail: eltonobrega@hotmail.com

Marcelo da Silva Pedro

Mestrando em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus Central, Av. Senador Salgado Filho, Lagoa Nova, Nº 3000, CEP: 59078-970, Natal-RN, Brasil.

E-mail: marcelopedroz@hotmail.com

Jonas Medeiros de Paiva

Mestrando em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus Central, Av. Senador Salgado Filho, Lagoa Nova, Nº 3000, CEP: 59078-970, Natal-RN, Brasil.

E-mail: jonasmedeiroseq@gmail.com

Eduardo Augusto da Silva Diniz

Doutorando em Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus Central, Av. Senador Salgado Filho, Lagoa Nova, Nº 3000, CEP: 59078-970, Natal-RN, Brasil.

E-mail: dududiniz94@hotmail.com

Ronaldo dos Santos Falcão Filho

Doutorando em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus Central, Av. Senador Salgado Filho, Lagoa Nova, Nº 3000, CEP: 59078-970, Natal-RN, Brasil.

E-mail: ronaldo.falcao@ifrn.edu.br

José Cosme Cunha Gomes

Mestrando em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus Central, Av. Senador Salgado Filho, Lagoa Nova, Nº 3000, CEP: 59078-970, Natal-RN, Brasil.

E-mail: cosme1412@gmail.com

RESUMO

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de etanol combustível, e até 2010 era o maior exportador do mundo, sendo o etanol produzido a partir da cana-de-açúcar considerado o combustível alternativo mais bem-sucedido até o momento. Sabendo a relevância deste produto na economia, o presente trabalho tem como finalidade realizar a otimização energética de uma coluna de destilação para produção de etanol hidratado tendo como base os modelos termodinâmicos UNIQUAC e UNIFAC. Inicialmente 5 conjuntos de dados experimentais de Equilíbrio Líquido Vapor (ELV) etanol/água foram implementados no software Specs para validação e a avaliação de qual dos modelos teria maior capacidade representação dos dados, sendo o modelo UNIQUAC o que obteve melhor performance. Os parâmetros do modelo UNIQUAC obtidos no Specs não foram suficientes para realização da simulação da coluna de destilação no simulador Aspen Plus®, sendo necessário a realização da regressão dados no Aspen para obtenção dos parâmetros. Com base nos novos parâmetros o modelo passou a ser chamado de UNIQUAC-otimizado, e após a simulação, percebeu-se que esse modelo apresentou menor gasto energético para o processo. A análise de sensibilidade feita com a temperatura e composição na alimentação mostrou que quanto menor a temperatura de alimentação maior gasto de energia ocorrerá, e no caso da composição, para valores maiores de que 0,0642 não afeta a composição do destilado. Foi possível avaliar qual modelo termodinâmico melhor representou o processo de produção de etanol e o benefício do ponto de vista de eficiência energética proporcionado. Por meio da análise de sensibilidade aprimorou-se o entendimento de operação de processo, conhecendo de fato, o quão sensível são as variáveis de interesse frete a variações nas condições de alimentação.

Palavras-chave: ELV, etanol hidratado, destilação.

ABSTRACT

Brazil is the second largest producer of ethanol fuel in the world, and by 2010 was the largest exporter in the world, with ethanol produced from sugarcane considered the most successful alternative fuel to date. Knowing the relevance of this product in the economy, the present work aims to perform the energy optimization of a distillation column for the production of hydrous ethanol based on the thermodynamic models UNIQUAC and UNIFAC. Initially 5 sets of experimental liquid vapor equilibrium (VLE) ethanol/water data were implemented in the Specs software for validation and the evaluation of which of the models would have the greatest capacity to represent the data, with the UNIQUAC model achieving the best performance. The parameters of the UNIQUAC model obtained in the Specs were not sufficient to perform the simulation of the distillation column in the Aspen Plus® simulator, being necessary to perform the regression data in the Aspen to obtain the parameters. Based on the new parameters the model came to be called UNIQUAC-optimized, and after the simulation, it was perceived that this model presented lower energy expenditure for the process. The sensitivity analysis made with the temperature and composition in the feed showed that the lower the feed temperature the greater the energy expenditure will occur, and in the case of the composition, for values greater than 0.0642 does not affect the composition of the distillate. It was possible to evaluate which thermodynamic model best represented the ethanol production process and the benefit from the point of view of the provided energy efficiency. Through the sensitivity analysis, the understanding of process operation was improved, knowing in fact, how sensitive the variables of interest are to variations in the feeding conditions.

Key-words: VLE, hydrous ethanol, distillation.

1 INTRODUÇÃO

O álcool, quimicamente, é um termo genérico aplicado a compostos de carbono e hidrogênio nos quais um ou mais carbonos se ligam a grupos hidroxila. Na linguagem coloquial, entretanto, o termo álcool refere-se ao etanol, também chamado de álcool etílico, de fórmula molecular, C_2H_5OH . Atualmente, o Brasil é o segundo maior produtor mundial de etanol combustível, e até 2010 era o maior exportador do mundo, sendo o etanol produzido a partir da cana-de-açúcar considerado o combustível alternativo mais bem-sucedido até o momento (SPERLING; GORDON, 2010). Na **Figura 01**, mostra-se a produção de etanol hidratado e anidro brasileira dos últimos 5 anos, conforme dados fornecidos pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (2018).

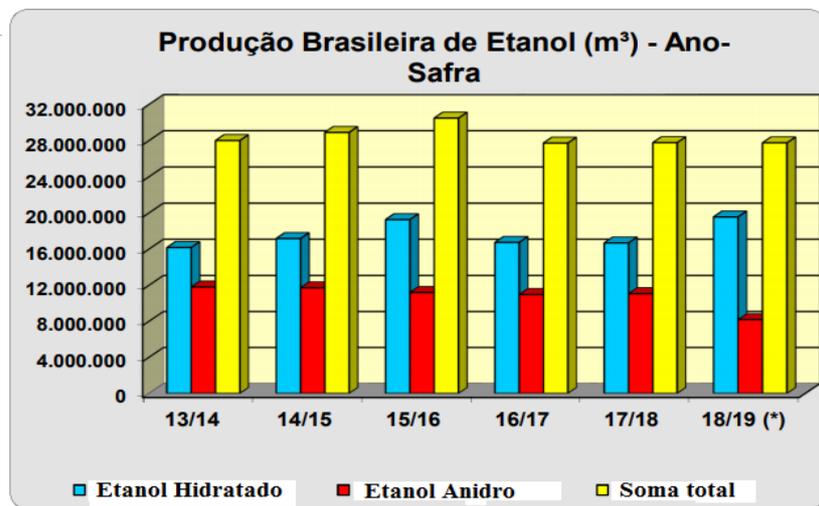


Figura 01. Produção brasileira de etanol hidratado e anidro.

O etanol vem sendo cada vez mais empregado como biocombustível e sua produção geralmente provém do processo fermentativo da cana-de-açúcar por leveduras (LAI et al., 2014). A separação do etanol de uma solução aquosa é uma operação importante e necessária nas indústrias, essa operação é denominada destilação.

A destilação é uma operação unitária baseada na transferência de calor e massa. O mecanismo subjacente a esta operação de separação é o do equilíbrio líquido/vapor. Ao fornecer calor a uma mistura líquida, promovermos a sua vaporização parcial, obtendo duas fases, uma líquida e outra de vapor, que têm composições diferentes. A diferença de

composição das duas fases resulta da diferença de volatilidades dos vários componentes da mistura líquida inicial (SOARES, 2000).

O processo de destilação apresenta alta demanda energética, nesse sentido, é fundamental desenvolver mecanismos para propiciar redução do gasto energético, contribuindo assim, para a otimização do processo produtivo.

A mistura etanol-água apresenta comportamento não ideal, dessa forma, são necessários a utilização de modelos termodinâmicos mais rigorosos para a representação do processo de destilação real (LAI et al., 2014). Assim, o presente trabalho tem como finalidade a determinação dos parâmetros do modelo termodinâmico UNIQUAC buscando otimizá-lo a partir de dados experimentais e comparar este modelo com o UNIFAC. Bem como, aplicar em um processo de destilação e realizar uma avaliação térmica buscando melhorar a eficiência do processo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram obtidos dados experimentais da mistura etanol-água em várias composições e temperaturas a pressão atmosférica (ARCE et al., 1996; DALAGER, 1969; IWAKABE et al., 2001; JONES et al., 1943). A validação dos dados do ELV foi feita utilizando dois modelos: o modelo UNIFAC 1 coeficiente (medição de líquido saturado) combinado com a Equação do Virial (segundo coeficiente do virial estimado por Hayden e O'Connell). O outro modelo utilizado foi o modelo UNIQUAC 1 coeficiente combinado com a Equação do Virial (segundo coeficiente do virial estimado por Hayden e O'Connell). Os parâmetros de interação do modelo UNIQUAC, a_{ij} e a_{ji} , foram calculados pelo programa de forma a otimizar o modelo a partir dos dados experimentais. Foi utilizado o software Specs CERE Specs v5.63 (2010) para a mistura etanol (1) + água (2).

2.1 UNIQUAC

Abrams e Praunitz desenvolveram o modelo UNIQUAC (Universal Quasi Chemical) em 1975. O modelo é aplicado a misturas líquidas não eletrolíticas, contendo componentes polares e apolares, incluindo sistemas com miscibilidade parcial. O modelo pode ser estendido às misturas de moléculas que diferem em tamanho e forma. No método UNIQUAC, o logaritmo do coeficiente de atividade resulta de duas contribuições:

2.2 TERMO COMBINATORIAL

O termo combinatorial (entrópico) leva em conta a não idealidade da fase líquida devido à diferença no tamanho e forma das moléculas e requer dados somente dos componentes puros. As Eq. 1 e 2 são ilustradas abaixo explicitando matematicamente o termo combinatorial.

$$\ln \gamma_1^C = \ln \left(\frac{\phi_1}{x_1} \right) + \frac{Z}{2} q_1 \ln \left(\frac{\theta_1}{\phi_1} \right) + \phi_2 (L_1 - \frac{r_1}{r_2} L_2) \quad (1)$$

$$\ln \gamma_2^C = \ln \left(\frac{\phi_2}{x_2} \right) + \frac{Z}{2} q_2 \ln \left(\frac{\theta_2}{\phi_2} \right) + \phi_1 (L_2 - \frac{r_2}{r_1} L_1) \quad (2)$$

$$\theta_1 = \frac{q_1 x_1}{q_1 x_1 + q_2 x_2} \quad (3)$$

$$\theta_2 = \frac{q_2 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2} \quad (4)$$

$$\phi_1 = \frac{r_1 x_1}{r_1 x_1 + r_2 x_2} \quad (5)$$

$$\phi_2 = \frac{r_2 x_2}{r_1 x_1 + r_2 x_2} \quad (6)$$

Onde q_i é a constante de área do componente i e r_i é a constante de volume do componente i.

As constantes r_i e q_i são determinadas através da estrutura molecular dos componentes puros, levando em conta o tamanho e a área superficial externa da molécula.

2.3 PARÂMETRO AUXILIAR L_1

O parâmetro L é explicitado para as duas espécies 1 e 2 pelas Eqs.7 e 8.

$$L_1 = \frac{Z}{2}(r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \quad (7)$$

$$L_2 = \frac{Z}{2}(r_2 - q_2) - (r_2 - 1) \quad (8)$$

Onde Z é o número de coordenação (representa o número de moléculas vizinhas a considerada). Abrams e Prausnitz (1975) utilizam o valor do número de coordenação igual a 10, $Z = 10$.

2.4 TERMO RESIDUAL

O termo residual (entálpico) leva em conta a não idealidade da fase líquida devido às interações intermoleculares e é explicitado pelas Eqs. 9 e 10.

$$\ln \gamma_1^R = -q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) + \theta_2 q_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} + \frac{\tau_{12}}{\theta_1 \tau_{12} + \theta_2} \right) \quad (9)$$

$$\ln \gamma_2^R = -q_2 \ln(\theta_1 \tau_{12} + \theta_2) + \theta_1 q_2 \left(\frac{\tau_{12}}{\theta_1 \tau_{12} + \theta_2} + \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} \right) \quad (10)$$

Sendo:

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{A_{12}}{RT}\right) \quad (11)$$

$$\tau_{21} = \exp\left(-\frac{A_{21}}{RT}\right) \quad (12)$$

Portanto:

$$\begin{aligned} \ln\gamma_1^R &= -q_1 \ln(S_1) \\ &+ \theta_2 q_1 \left(\frac{\tau_{21}}{S_1} + \frac{\tau_{12}}{S_2} \right) \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \ln\gamma_2^R &= -q_2 \ln(S_2) \\ &+ \theta_1 q_2 \left(\frac{\tau_{12}}{S_2} + \frac{\tau_{21}}{S_1} \right) \end{aligned} \quad (14)$$

Considerando:

$$S_1 = \theta_1 + \theta_2 \tau_{21} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} S_2 \\ = \theta_1 \tau_{12} + \theta_2 \end{aligned} \quad (16)$$

2.5 UNIFAC

O método UNIFAC publicado pela primeira vez em 1975 por Fredenslund, Jones e Prausnitz, supõe que a mistura líquida é uma solução das unidades estruturais (denominadas grupos e subgrupos) que constituem as moléculas em vez de considerá-las como uma mistura das próprias moléculas. Desta maneira, as propriedades de uma mistura podem ser representadas pela soma das contribuições individuais de cada um dos grupos que compõem a mesma. A ideia é extremamente atrativa, pois com uma quantidade relativamente pequena de grupos é possível representar uma quantidade imensa de misturas. Logo, sempre que uma molécula particular possa ser decomposta em mais do que um conjunto de subgrupos, deve considerar-se o conjunto a que corresponda o menor número de subgrupos diferentes.

O método UNIFAC admite que o coeficiente de atividade do componente i de uma mistura líquida resulta de duas contribuições: uma contribuição combinatória (ou contribuição entrópica) e uma contribuição residual como demonstrado na Eq. 17.

$$\begin{aligned} \ln\gamma_i \\ = \ln\gamma_i^R + \ln\gamma_i^C \end{aligned} \quad (17)$$

A contribuição combinatorial, γ_i^C , que é dado pela UNIQUAC, diz respeito às diferenças de tamanho e de forma das moléculas, sendo calculada a partir de propriedades da substância pura. A contribuição residual, γ_i^R , que é dado pelo conceito de solução por grupos, resulta das forças intermoleculares dependendo das áreas dos grupos que constituem as moléculas e das interações entre eles, sendo determinada a partir de propriedades das misturas.

O modelo UNIFAC, apesar de ser muito utilizado em diversas aplicações, apresenta algumas limitações no seu uso, limitações estas de alguma maneira inerentes ao modelo, e que têm provocado diversas modificações. Dentre as limitações, tem-se: incapaz de distinguir determinados isômeros; o intervalo de temperatura está limitado dentro da faixa aproximada entre 275-425 K; gases não condensáveis e componentes supercríticos não estão incluídos; polímeros não estão incluídos; eletrólitos não estão incluídos.

2.6 FUNÇÃO OBJETIVO E CÁLCULO DOS DESVIOS

A função objetivo foi calculada pelo próprio *software Specs*. Ela é representada pela Eq. 18.

$$F.O. = \sum_i (R_{1i**2} + R_{2i**2}) \quad (18)$$

Onde R_{1i**2} é o desvio de 1 em relação a ele mesmo e a espécie 2 e R_{2i**2} é o desvio de 2 em relação a ele mesmo e a espécie 1.

Foram selecionados 79 dados experimentais e o desvio dos dados foi calculado em relação a temperatura, como exemplificado pela Eq. 19.

$$Ri = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{(T_e - T)}{T_e}}{n} \quad (19)$$

2.7 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

Foi realizada uma análise de sensibilidade variando duas das principais variáveis do processo, que são a temperatura de alimentação e a composição de alimentação. A análise tem por objetivo verificar como perturbações nessas variáveis refletem na produção de etanol e no consumo energético do processo, para assim poder determinar as condições ótimas de operação.

A análise de sensibilidade foi realizada no *software Aspen Plus®* e os resultados foram tabelados.

2.8 DADOS DE OPERAÇÃO INDUSTRIAL

As condições operacionais empregadas na simulação foram retiradas do trabalho de Prudenciano (2011), o qual traz um balanço de massa e avaliação energética do processo de produção de etanol de uma usina do interior de São Paulo. O desenvolvimento da simulação foi realizado empregando o simulador *Aspen Plus®* versão 8.8. Na Tab. 1, tem-se os dados de operação utilizados.

Tabela 01. Dados operacionais de produção de etanol hidratado.

	Alimentação		Fundo	Energia	N° de
	Topo			(MW)	Estágios
Vazão (Kg/h)	144858,5	9922,9	134935,6		
Temperatura(°C)	92	78	115	19,49	30
Composição	0,0642	0,9343	0,0015		

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 AVALIAÇÃO DOS MODELOS

Utilizando o *software Specs* obteve-se os resultados para os dois modelos. O modelo UNIQUAC obteve um menor desvio (0,05%) em relação a temperatura em comparação ao modelo UNIFAC (0,06%), entretanto os dois modelos mostraram-se representativos para a mistura etanol-água.

O modelo termodinâmico UNIFAC leva em consideração as contribuições isoladas de cada grupo, de modo que os grupos são genéricos, isto é, são válidos para quaisquer moléculas

que apresentam em sua estrutura determinado grupo funcional. Neste sentido, o modelo UNIFAC tende a ser um modelo generalista. No gráfico da Fig. 2, tem-se ELV dado pelo modelo UNIFAC.

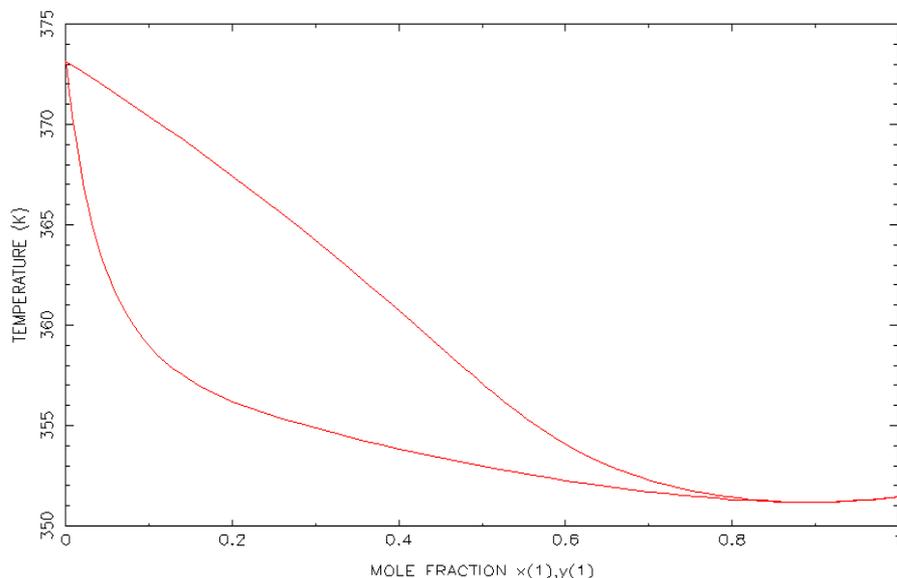


Figura 2 – Diagrama T-x,y da mistura etanol (1) – água (2) (UNIFAC).

Por outro lado, o modelo UNIQUAC tende a ser mais específico, já que leva em consideração as moléculas do componente, levando em consideração dois parâmetros: o parâmetro de volume (r_i) e o de área superficial (q_i). Desta forma, espera-se que o modelo UNIQUAC apresente uma melhor performance frente ao UNIFAC. No gráfico da Fig. 3, tem-se ELV dado pelo modelo UNIQUAC.

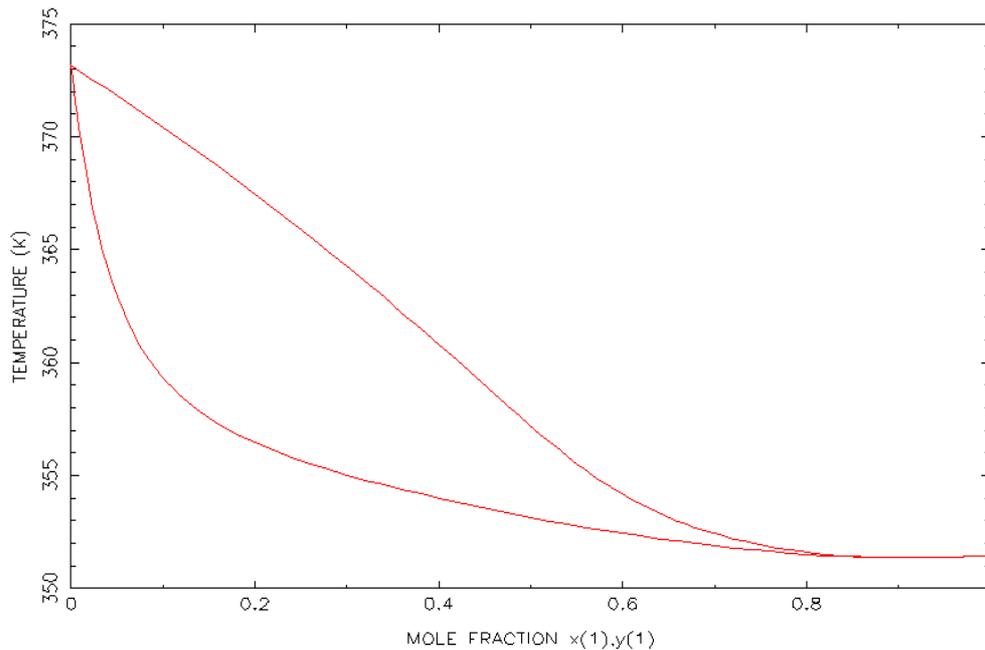


Figura 3 – Diagrama T-x,y da mistura etanol (1) – água (2) (UNIQUAC).

Como os componentes da mistura estudada são formados por moléculas pequenas com poucos grupos funcionais a tendência é que ambos os modelos possuam boa performance na representação dos resultados, como foi comprovado com base nas diferenças em relação a temperatura, com uma diferença pouco relevante (0,01%). Os dados obtidos estão são apresentados na Tab. 2.

Tabela 2 – Dados e desvios em relação a temperatura obtidos pelos métodos UNIFAC e UNIQUAC.

x_{1e}	y_{1e}	$T_e(K)$	P_c/T_c	$P_c(atm)$	R_{1i}	
					UNIFAC	UNIQUAC
0	0	373,140	373,146	1	0	0
0,025	0,2301	366,250	366,271	1	0,0001	0,001
0,1101	0,4412	359,960	358,519	1	-0,004	-0,003
0,256	0,5549	355,280	355,380	1	0,0003	0,0008
0,442	0,621	353,700	353,466	1	-0,0007	-0,0002
0,5521	0,6669	352,660	352,589	1	-0,0002	0,0003
0,6811	0,7401	351,870	351,787	1	-0,0002	0,0003
0,7611	0,7918	351,580	351,438	1	-0,0004	0,0001
0,895	0,895	351,270	351,182	1	-0,0003	0,0002

Brazilian Journal of Development

0,982	0,9788	351,370	351,356	1	0	0,0001
1	1	351,370	351,448	1	0,0002	0,0002
0	0	373,150	373,147	1	0	0
0	0	373,150	373,147	1	0	0
0	0,0003	373,150	373,138	1	0	0
0	0,0003	373,150	373,141	1	0	0
0	0,0002	373,150	373,141	1	0	0
0,0002	0,0025	373,150	373,067	1	-0,0002	-0,0002
0,0001	0,0016	373,150	373,090	1	-0,0002	-0,0001
0,0002	0,0025	373,150	373,075	1	-0,0002	-0,0002
0,0001	0,002	373,150	373,090	1	-0,0002	-0,0002
0,0048	0,0727	371,650	371,415	1	-0,0006	-0,0003
0,004	0,0592	371,750	371,686	1	-0,0002	0,0001
0,0043	0,0598	371,700	371,586	1	-0,0003	0
0,0315	0,2582	366,150	365,109	1	-0,0028	-0,0019
0,037	0,3625	366,100	364,254	1	-0,005	-0,004
0,074	0,3881	361,100	360,465	1	-0,0018	-0,0007
0,1218	0,4658	358,250	358,075	1	-0,0005	0,0005
0,1283	0,4878	358,000	357,856	1	-0,0004	0,0005
0,2548	0,5626	355,000	355,395	1	0,0011	0,0017
0,2597	0,5539	355,050	355,332	1	0,0008	0,0013
0,3937	0,6201	353,650	353,900	1	0,0007	0,0011
0,3971	0,6128	353,500	353,869	1	0,001	0,0015
0,5472	0,6789	352,450	352,624	1	0,0005	0,001
0,698	0,7568	351,650	351,703	1	0,0002	0,0007
0,84	0,8416	351,350	351,227	1	-0,0003	0,0002
0,8393	0,8391	351,350	351,228	1	-0,0003	0,0002
0,914	0,9223	351,350	351,190	1	-0,0005	0
0,9099	0,9189	351,350	351,187	1	-0,0005	0
0,0402	0,2981	364,230	363,803	1	-0,0012	-0,0001
0,0514	0,3368	362,890	362,445	1	-0,0012	-0,0002
0,058	0,3564	362,250	361,778	1	-0,0013	-0,0002
0,0721	0,3932	360,870	360,602	1	-0,0007	0,0003

0,0729	0,3868	361,010	360,544	1	-0,0013	-0,0002
0,0959	0,4362	359,410	359,160	1	-0,0007	0,0003
0,1072	0,4546	358,860	358,639	1	-0,0006	0,0004
0,1201	0,4719	358,230	358,136	1	-0,0003	0,0007
0,1237	0,4725	358,120	358,009	1	-0,0003	0,0006
0,1297	0,4808	357,930	357,811	1	-0,0003	0,0006
0,1399	0,4909	357,600	357,504	1	-0,0003	0,0006
0,1586	0,5025	357,070	357,021	1	-0,0001	0,0007
0,1935	0,5176	356,430	356,311	1	-0,0003	0,0004
0,1967	0,5165	356,380	356,255	1	-0,0004	0,0003
0,2363	0,5385	355,570	355,643	1	0,0002	0,0008
0,2916	0,569	354,880	354,950	1	0,0002	0,0007
0,3507	0,5913	354,230	354,317	1	0,0002	0,0007
0,3812	0,6013	353,950	354,018	1	0,0002	0,0006
0,4157	0,6164	353,660	353,698	1	0,0001	0,0005
0,4819	0,6398	353,150	353,129	1	-0,0001	0,0004
0,5189	0,6578	352,870	352,836	1	-0,0001	0,0004
0,5205	0,6561	352,880	352,824	1	-0,0002	0,0003
0,6382	0,7245	352,120	352,024	1	-0,0003	0,0002
0,7453	0,7816	351,660	351,497	1	-0,0005	0,0001
0,8396	0,8491	351,450	351,228	1	-0,0006	-0,0001
0,8436	0,8525	351,430	351,221	1	-0,0006	-0,0001
0,937	0,9341	351,390	351,220	1	-0,0005	-0,0001
0,9372	0,9339	351,410	351,220	1	-0,0005	-0,0002
0	0	373,150	373,148	1	0	0
0,018	0,179	368,650	367,750	1	-0,0024	-0,0017
0,054	0,3375	363,750	362,173	1	-0,0043	-0,0033
0,124	0,47	358,550	357,999	1	-0,0015	-0,0006
0,176	0,514	356,850	356,642	1	-0,0006	0,0002
0,23	0,542	355,900	355,732	1	-0,0005	0,0001
0,288	0,57	355,150	354,991	1	-0,0004	0,0001
0,385	0,612	354,150	353,983	1	-0,0005	0
0,44	0,633	353,650	353,483	1	-0,0005	0

0,514	0,657	352,950	352,874	1	-0,0002	0,0002
0,673	0,735	352,050	351,830	1	-0,0006	-0,0001
0,84	0,85	351,410	351,228	1	-0,0005	0
1	1	351,470	351,449	1	-0,0001	-0,0001

Regressão dos Dados de ELV no Aspen Plus®

Os parâmetros obtidos pelo *Specs* foram o a_{ij} e o a_{ji} , entretanto, a forma de cálculo dos parâmetros é diferente no *Aspen Plus®*, que possui quatro parâmetros: A_{ij} , A_{ji} , B_{ij} , B_{ji} . Devido a esta mudança, os dados precisaram sofrer uma regressão dentro do simulador *Aspen Plus®*. Inicialmente foi adicionada a mistura binária a ser trabalhada e em seguida foi adicionado o modelo termodinâmico, no caso o modelo UNIQUAC. Os dados foram inseridos no simulador que fez a regressão dos mesmos, obtendo assim os novos parâmetros do modelo que foi chamado UNIQUAC-otimizado. Os parâmetros do próprio simulador e os parâmetros obtidos estão presentes na Tab. 3.

Tabela 3 – Os parâmetros do simulador (UNIQUAC) e os parâmetros obtidos (UNIQUAC- otimizado).

Parâmetros	UNIQUAC	UNIQUAC- otimizado
A_{ij}	2,0046	2,0124
A_{ji}	-2,4936	-2,4901
B_{ij}	-728,971	-727,312
B_{ji}	756,948	758,32

Onde: i=etanol e j=água

Simulação da Coluna de Destilação no Aspen Plus®

A coluna foi simulada empregando o simulador *Aspen Plus®*, onde inicialmente foi inserida a mistura binária que está sendo estudada (etanol+água) e em seguida o modelo termodinâmico foi selecionado, no primeiro caso foram selecionados os modelos UNIFAC e UNIQUAC. O tipo da coluna foi selecionado como sendo RadFrac, que é uma coluna que possui condensador e refeedor incluso no balanço. Os dados operacionais empregados na simulação foram os dados da planta industrial de produção de etanol apresentados na Tab. 1.

Com a corrente de alimentação, partiu-se para o projeto da coluna. Foi selecionado o número de estágios da coluna, o tipo de condensador, o prato de alimentação, a razão de refluxo e a taxa de destilado. Todos estes dados estão presentes na Tab. 4.

Tabela 4 – Dados da coluna simulada no *Aspen Plus*®.

Nº de estágios	Condensador	Prato de Alimentação	Razão de Refluxo	Taxa de Destilado (Kg/h)
25	Total	15	5	9922,9

A modelagem da coluna no simulador pode ser observada na Fig. 4, onde tem-se as correntes de entrada (F-01) e de saída de destilado (D) e de fundo (B).

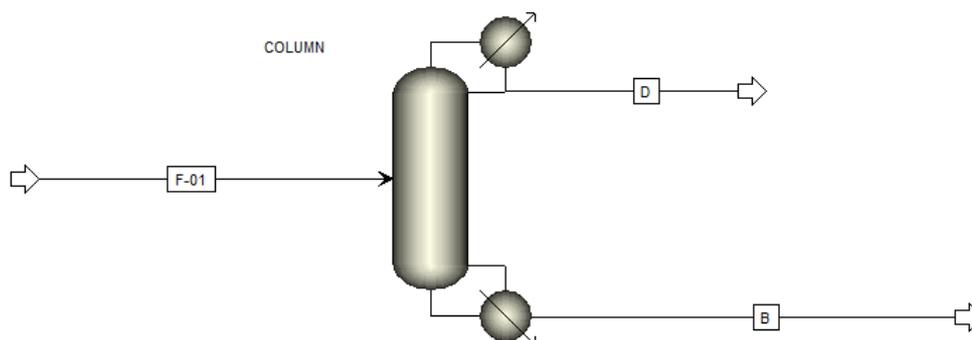


Figura 4 – Simulação da coluna de destilação do simulador *Aspen Plus*®.

Com estes dados a coluna de destilação era simulada e os dados obtidos foram próximos para os dois modelos, UNIFAC e UNIQUAC. Para o modelo UNIFAC os valores de composição mássica de destilado foram 0,28% maiores que os valores de composição obtidos pelo modelo UNIQUAC.

O modelo UNIQUAC-otimizado foi simulado nas mesmas condições dos modelos anteriormente descritos. A diferença entre o modelo UNIQUAC e o UNIQUAC-otimizado é a inserção dos dados experimentais obtidos pela literatura, dando maior confiabilidade aos dados obtidos. Os dados de composição mássica de destilado obtidos pelo modelo UNIFAC

ainda foram superiores em comparação com o UNIQUAC-otimizado (0,029% maiores), entretanto, a composição obtida por todos os modelos era suficiente para o processo produtivo. Os resultados obtidos para cada modelo estão presentes da Tab. 5.

Tabela 5 – Resultados obtidos para os diferentes modelos utilizados.

UNIFAC		UNIQUAC		UNIQUAC-otimizado	
x-etanol	x-água	x-etanol	x-água	x-etanol	x-água
93,71%	6,29%	93,44%	6,56%	93,68%	6,32%

Os gráficos de composição mássica por pratos na coluna foram semelhantes entre os modelos utilizados, pode-se observar na Fig. 5 que para o gráfico de vapor, tem-se um gradiente maior ao longo dos pratos, o que indica que a transferência de massa ocorre ao longo da coluna de forma gradual.

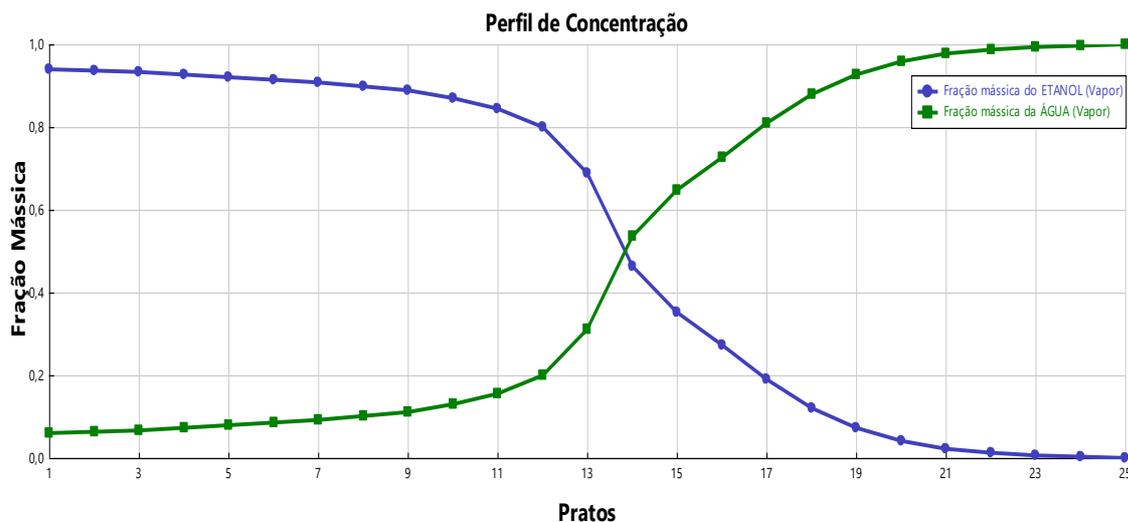


Figura 5 – Gráfico de composição mássica do vapor etanol/água pelo número de pratos.

O gráfico de composição mássica de líquido ao longo da coluna, Fig. 6, apresenta comportamento um pouco diferente pois a transferência de massa ocorre mais visualmente após o prato de alimentação e ocorre rapidamente até o prato 11.

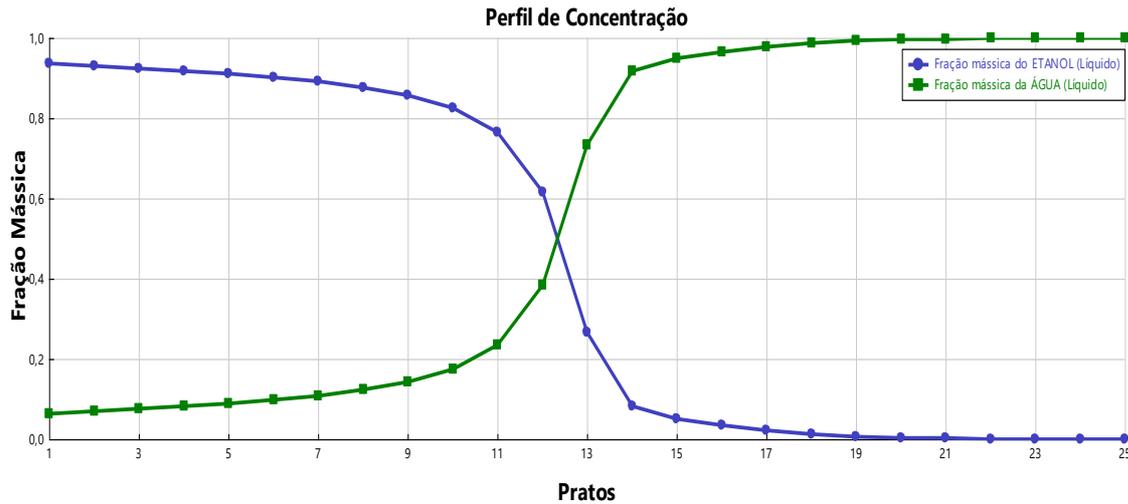


Figura 6 – Gráfico de composição mássica do líquido etanol/água pelo número de pratos.

3.2 ANÁLISE ENERGÉTICA DO PROCESSO

Em relação a parte energética, pôde-se concluir que o modelo otimizado surtiu um efeito positivo em relação a energia. Os gastos energéticos dos modelos UNIFAC e UNIQUAC foram superiores do que o modelo UNIQUAC-otimizado. Os valores obtidos pelo simulador estão presentes na Tab. 6.

Tabela 6 – Resultados obtidos para os diferentes modelos utilizados.

	Condensador (MW)	Reboiler (MW)	T _{condensador} (°C)	T _{refervedor} (°C)
UNIFAC	-15,63	16,69	77,73	99,64
UNIQUAC	-15,55	16,66	77,83	99,62
UNIQUAC- otimizado	-15,51	16,62	77,90	99,63

Como pode-se visualizar, o modelo otimizado surtiu o efeito desejado de se obter valores energéticos mais baixos que os modelos do simulador. A economia em utilizar o modelo utilizado em comparação ao modelo UNIFAC é de 0,16103 MW e em comparação ao modelo UNIQUAC é de 0,1104 MW, o que quer dizer que por hora a indústria economiza energia para abastecer uma casa durante um mês e que gera um aumento nos gastos industriais.

Em relação as temperaturas do condensador e do reboiler não houve uma diferença significativa visto que o processo trabalha com a condição de equilíbrio líquido vapor e precisa estar numa faixa de temperatura em que possa ocorrer uma efetiva transferência de massa para o processo.

3.3 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DO PROCESSO

Foi realizada uma análise de sensibilidade no processo, a primeira variável a ser estudada foi a temperatura de alimentação, pois ela está ligada ao equilíbrio líquido vapor dentro da coluna, o que pode melhorar a eficiência do processo ou pode ocasionar a não efetividade da operação. As temperaturas escolhidas e os resultados em relação as composições e a carga térmica estão representadas na **Tabela 07**.

Tabela 07. Variações de temperatura de alimentação e resultados obtidos de composição e carga térmica.

Temperatura de Alimentação (°C)	x- etanol (Topo)	x-água (Base)	T_{refervedor} (°C)	T_{condensador} (°C)	Q_{refervedor} (MW)	Q_{condensador} (MW)
77	0,9368	0,0632	99,63	77,90	19,140	-15,501
80	0,9367	0,0633	99,63	77,90	18,641	-15,501
83,62	0,9366	0,0634	99,64	77,90	18,032	-15,502
85	0,9365	0,0635	99,64	77,90	17,803	-15,504
87	0,9364	0,0636	99,64	77,90	17,471	-15,507
89	0,9363	0,0637	99,64	77,90	17,133	-15,510
90	0,9363	0,0637	99,64	77,90	16,960	-15,510
92	0,9361	0,0638	99,63	77,90	16,620	-15,510

Pode-se observar que com o aumento da temperatura de alimentação ocorre uma diminuição na composição mássica do etanol no destilado, entretanto, há uma diminuição na carga térmica necessária para o refervedor operar, a diferença entre a carga térmica da temperatura de 77°C e a de 92°C é de 2,52 MW. A composição mássica obtida em todas as

temperaturas está dentro da especificação do etanol hidratado que é produzido industrialmente, logo foi escolhida a temperatura de 92°C para continuar os estudos.

Outra variável analisada foi a composição mássica de alimentação, visto que num processo industrial a mistura etanol-água não possui uma composição fixa mas sim uma faixa de composição e tendo isso em mente foi realizado este estudo com o intuito de verificar a composição de alimentação que gera uma maior quantidade de etanol no destilado, a temperatura de alimentação foi mantida fixa em 92°C. Os resultados obtidos estão contidos na **Tabela 08**.

Tabela 08. Resultados obtidos para variações na composição de alimentação.

x-etanol alimentação	x-água alimentação	x-etanol destilado	x-água destilado	Q_{refervedor} (MW)	Q_{condensador} (MW)
0,02	0,98	0,292	0,708	32,394	-31,252
0,04	0,96	0,584	0,416	25,265	-24,133
0,0642	0,9358	0,936	0,064	16,625	-15,515
0,08	0,92	0,939	0,061	16,260	-15,442
0,1	0,9	0,939	0,061	14,291	-15,441

A composição do destilado teve um grande aumento quando foi elevada na alimentação de 0,04 de etanol para 0,0642, as variações seguintes foram baixas, demonstrando que o sistema já se encontrava em equilíbrio nestas composições. Foi plotado um gráfico de composição de alimentação de etanol por composição de destilado e pode-se observar o grande aumento da composição e em seguida a estabilidade da mesma do destilado, conforme a **Figura 07**.

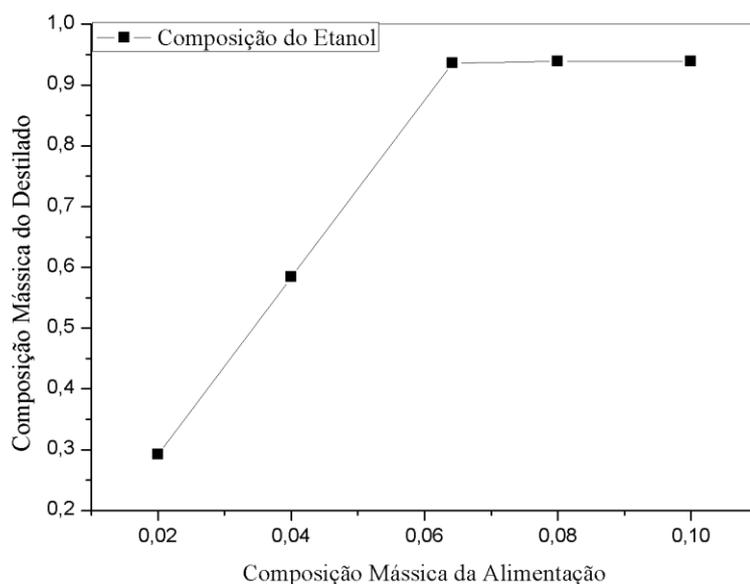


Figura 07. Gráfico de composição mássica do líquido etanol/água pelo número de pratos.

4 CONCLUSÕES

O presente trabalho traz uma abordagem de dados experimentais de ELV etanol/água, modelos termodinâmicos, e por fim, aplicação em um processo industrial bem consolidado. O uso de simuladores como uma ferramenta auxiliar e facilitadora para entendimento e otimização de processos industriais é bastante explorado ao longo do trabalho. Foi possível realizar uma abordagem termodinâmica atrelada ao entendimento físico de funcionamento do processo produtivo estudado.

Para o entendimento físico do processo a análise de sensibilidade teve um papel relevante. Através dessa análise foi possível avaliar que quanto menor a temperatura de alimentação maior gasto de energia ocorrerá, e que, para valores composição na alimentação maiores de que 0,0642 não afeta a composição do destilado. Foi possível avaliar qual modelo termodinâmico melhor representou o processo de produção de etanol e o benefício do ponto de vista de eficiência energética proporcionado.

De modo geral, o conhecimento sobre os modelos termodinâmicos, combinado a análise do processo, foi fundamental para a elucidação e aprofundamento do entendimento em relação ao processo de produção de etanol hidratado, destacando o uso de simuladores como uma ferramenta poderosa e necessária, e que precisa ser implementado cada vez mais tanto para fins acadêmicos, e principalmente, indústrias.

REFERÊNCIAS

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. **Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems.** *AICHE Journal*, v. 21, n. 1, p. 116-128, 1975.

BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. SECRETARIA DE POLÍTICA AGRÍCOLA. *Produção Brasileira de Etanol*. 2018.

DALAGER, P. **Vapor-liquid equilibriums of binary systems of water with methanol and ethanol at extreme dilution of the alcohols.** *Journal Of Chemical & Engineering Data*, [s.l.], v. 14, n. 3, p.298-301, 1969.

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. **Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures.** *AICHE Journal*, v. 21, n. 6, p. 1086-1099, 1975.

ARCE, A.; MARTÍNEZ-AGEITOS, J.; SOTO, A. **VLE for water + ethanol + 1-octanol mixtures. Experimental measurements and correlations.** *Fluid Phase Equilibria*, [s.l.], v. 122, n. 1-2, p.117-129, 1996.

IWAKABE, Koichi; KOSUGE, Hitoshi. **Isobaric vapor-liquid-liquid equilibria with a newly developed still.** *Fluid Phase Equilibria*, [s.l.], v. 192, n. 1-2, p.171-186, 2001.

JONES, C. A.; SCHOENBORN, E. M.; COLBURN, A. P. **Equilibrium Still for Miscible Liquids.** *Industrial & Engineering Chemistry*, [s.l.], v. 35, n. 6, p.666-672, 1943.

LAI, H. S.; LIN, Y. F.; TU, C. H. **Isobaric vapour-liquid equilibria for the ternary system of (etanol + water + 1,3-propanediol) and three constituent binary systems at P=101.3 kPa.** *J. Chem. Thermodynamics*. 2013.

PRUDENCIATO, R. **Consumo energético no processo de destilação de etanol e análise de suas variáveis de impacto: estudo de caso em uma usina.** Lorena: Escola de Engenharia de Lorena, 2011.

RAINWATER, J. C.; FRIEND, D. G.; HANLEY, H. J. M.; HARVEY, A. H.; HOLCOMB, C. D. LAESECKE, A.; MAGEE, J. W.; MUZNY, C. **Fluid Properties for New Technologies – Connecting Virtual Design with Physical Reality**, Reporto n Forum 2000, NIST Special Publication 975, 2001. A short report with conclusions was published in Chemical & Engineering Progress, 2002.

SOARES, C. **Avaliação experimental dos coeficientes de transferencia de massa e calor em uma coluna com pratos perfurados.** 2000.

SPERLING, D.; GORDON, D. **Two billion cars: driving toward sustainability.** Oxford University Press, 2010.