



Programa de Pós-Graduação em  
ENGENHARIA QUÍMICA



**SIMULAÇÃO DINÂMICA DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO DE BIOETANOL  
EM SIMULADOR BASEADO EM EQUAÇÕES (EMSO)**

**José Izaquiel Santos da Silva**

São Carlos, SP

Julho/2012

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA  
ÁREA DE PESQUISA: SIMULAÇÃO E CONTROLE DE PROCESSOS  
QUÍMICOS**

**SIMULAÇÃO DINÂMICA DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO DE BIOETANOL  
EM SIMULADOR BASEADO EM EQUAÇÕES (EMSO)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Autor: José Izaquiel Santos da Silva**

**Orientador: Prof. Dr. Roberto de Campos Giordano**

**Co-Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando de Moura**

São Carlos, SP

Julho/2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

S586sd

Silva, José Izaquiel Santos da.

Simulação dinâmica do processo de destilação de bioetanol em simulador baseado em equações (EMSO) / José Izaquiel Santos da Silva. -- São Carlos : UFSCar, 2012. 107 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Engenharia química. 2. Modelagem de processos. 3. Simulação de processos. 4. Processo dinâmico. 5. Bioetanol. 6. Destilação. I. Título.

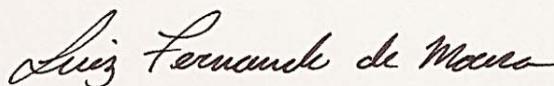
CDD: 660 (20<sup>a</sup>)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE JOSÉ IZAQUIEL SANTOS DA SILVA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 31 DE JULHO DE 2012.

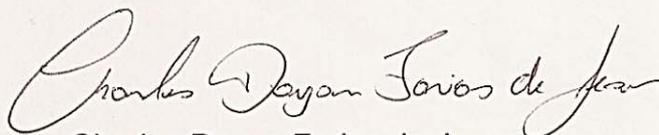
BANCA EXAMINADORA:



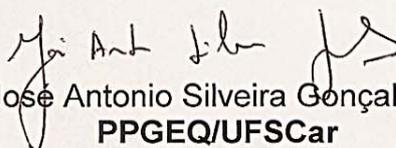
Roberto de Campos Giordano  
**Orientador, PPGEQ/UFSCar**



Luiz Fernando de Moura  
**Co-orientador, DEQ/UFSCar**



Charles Dayan Farias de Jesus  
**CTBE**



José Antonio Silveira Gonçalves  
**PPGEQ/UFSCar**

Aos meus pais, José Virgovino  
(em memória) e Maria Amável.

A Edilaisa, pela parceria,  
amizade e amor.

## **AGRADECIMENTOS**

A Jeová Deus, por tudo.

Aos professores doutores Roberto de Campos Giordano e Luiz Fernando de Moura pelas orientações, dedicação, ensinamentos e amizade.

Aos amigos Felipe Furlan e Gabriel Fonseca pela valorosa ajuda com o simulador de processos EMSO.

Ao professor doutor Argimiro Resende Secchi pelos prestativos esclarecimentos no uso do simulador de processos EMSO.

Ao técnico Eudoro Lemos pelas inúmeras ajudas prestadas na solução de problemas com hardwares e softwares.

Ao professor doutor Marco Giulietti pela amizade e momentos de descontrações.

Ao professor doutor Wu Hong Kwong pela amizade e descontração.

Às secretárias do PPG-EQ/UFSCAR, Raquel, Renata, Cátia, pela disponibilidade e atenção nos dada.

À Agência Nacional do Petróleo – ANP – e à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – que por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo, Gás e Biocombustíveis – PRH-ANP/MCT, financia o PRH 44 - Formação de Pessoal em Biocombustíveis.

À FAPESP pelo financiamento do projeto temático.

Ao DEQ/UFSCar pela oportunidade de estar aqui.

“Não fiques justo demais, nem te mostres excessivamente sábio.”

Eclesiastes 7:16.

## RESUMO

A destilação de misturas hidroalcoólicas que surgem no processo de produção de etanol por rota fermentativa tem sido bastante estudada. Contudo, três aspectos têm sido frequentemente relevados: a variabilidade inerente à fermentação, principalmente em ambiente industrial; a influência sobre a alimentação das colunas causada pela mistura de vinhos de primeira (1G) e segunda (2G) geração na mesma biorrefinaria; e a variação do nível da dorna volante ao longo da operação da destilaria. Os dois primeiros aspectos resultam em variações da concentração de etanol e de outros sub-produtos da fermentação (como o álcool isoamílico) na dorna volante. O terceiro aspecto promove alterações nas vazões das bombas de alimentação e consequentes oscilações na temperatura de saída do trocador K (ou seja, na alimentação da primeira coluna). Neste trabalho, utilizando o simulador EMSO (Environment for Modeling, Simulation and Optimization), estudou-se a natureza transiente das perturbações na operação das colunas, utilizando uma coluna modelo para representar o trem de destilação A-A1-D, bem como o efeito da composição do vinho na dorna volante a ser bombeado para a destilação. Temperatura e nível de refeedor e condensador são controlados por malhas PID, e a representação da dinâmica da torre de pratos inclui correlações (já implementadas no EMSO) para prever o acúmulo de líquido sobre o vertedouro, a perda de carga no prato, dentre outros aspectos. O equilíbrio líquido-vapor (ELV) foi representado pela abordagem *gamma-phi*, usando a correlação UNIFAC-Dortmund para a fase líquida, e o modelo SRK para a fase vapor. Em um primeiro momento foi estudado o processo dinâmico de destilação considerando o vinho composto por misturas etanol-água e etanol-água-álcool isoamílico com o transcurso de tempo suficiente para que fosse atingido o estado estacionário. Compararam-se as respostas do simulador EMSO com resultados estacionários obtidos no simulador de processos Aspen Plus® (versão 7.3) da Aspen Tech, observando-se bastante semelhança entre os resultados das simulações nas duas plataformas. Posteriormente, para melhor representar a complexidade da situação real, inseriu-se no EMSO modelo de bomba centrífuga e tubulação, interligando a dorna volante, o regenerador (trocador de calor K) responsável por pré-aquecer o vinho com a

vinhaça efluente do fundo da coluna A, e a própria coluna. As principais conclusões foram: a consideração da presença de álcool isoamílico teve alguma influência nos perfis transientes de composição e temperatura ao longo da coluna, mas a composição de topo foi pouco afetada. A variação de nível da dorna durante a operação, em ciclos de esvaziamento/enchimento, causou perturbações cíclicas nas variáveis-resposta do sistema (vazões, temperaturas e frações molares dos efluentes do processo), cuja amplitude pode ser absorvida pelo sistema de controle. Perturbações de grau na dorna volante foram simuladas, com respostas consistentes nas simulações, como atestam os balanços globais de massa do processo. A mistura na dorna de vinho de menor teor alcoólico, eventualmente provindo do setor de etanol 2G, é absorvida após um ciclo de recarga da dorna. No longo prazo, as respostas do modelo indicam que, mantidas a razão de refluxo e as condições de topo de fundo da coluna, o sistema tende gradualmente a pontos de operação estável.

**Palavras-chave:** Bioetanol. Destilação multicomponente. Processo dinâmico. Simulador global. EMSO. Dorna volante.

## ABSTRACT

Distillation of hydroalcoholic mixtures that result from the fermentative route of production of ethanol has been widely studied. Nonetheless, three points have not deserved special attention yet: the industrial fermentation intrinsic variability; the changes on the feed stream of the columns caused by the mixing of 1st (1G) and 2nd (2G) generation wines in the same biorefinery; and the alteration of the level in the buffer vat throughout the operation of the industrial plant. The two first aspects result in changes of the concentration of ethanol and other fermentation by-products, such as isoamyl alcohol in the buffer tank. The third aspect alters the flow impelled by the feed pumps and, consequently, changes the outlet temperature of the K heat exchanger (i.e. of the first column feed stream). In this work, the EMSO simulator (Environment for Modeling, Simulation and Optimization) was used to study transient perturbations of the columns operation, and the effect of wine composition in the buffer vat that will be pumped for distillation, with aid of a column model representing the distillation train A-A1-D. Reboiler and condenser temperatures and levels are controlled by PID loops, and the dynamic model of the tray column includes correlations (already implemented in EMSO) for liquid holdup, pressure drop in the tray, among other aspects. The gamma-phi approach, using UNIFAC-Dortmund equation for the liquid phase non-ideality and SRK model for the vapour, was used to represent vapor-liquid equilibrium (VLE). Firstly, the dynamics of distillation of ethanol-water and ethanol-water-isoamyl alcohol mixtures was simulated, up to steady state. The EMSO steady-state results were very similar to Aspen-Pus<sup>®</sup> (7.3) simulations. Following, in order to closer represent the complexity of the real situation, a model of the centrifugal pump plus tabulation was inserted in EMSO, integrated to the K heat exchanger (that regenerates the energy of vinasse, pre-heating the column feed) and to the column itself. The main conclusions were: the presence of isoamyl alcohol influenced somehow the temperature and molar fractions transient profiles in the column, but the composition of the top stream was not sensibly affected. Changes of the liquid level in the buffer vat during the operation, following load-unload cycles, caused periodic perturbations in the system output variables (flows, temperatures and mol fractions of the process outflow), whose amplitude

could be absorbed by the control system. Step perturbations in the buffer vat were simulated, with consistent responses, as assessed by the system global mass balance. Mixing wines with lower alcoholic contents, as the ones coming from the 2G process, causes effects that are dumped after one load-reload cycle of the vat. In long term, model responses indicate that, kept the reflux ratio and the top and bottom conditions in the column, the system gradually achieves stable operation points.

**Keywords:** Bioethanol. Multicomponent distillation. Dynamic process. Global simulator. EMSO. Buffer vat.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Etapas do processamento do bioetanol de primeira e segunda geração. ....	20
<b>Figura 2</b> - Quadro geral dos biocombustíveis. ....	24
<b>Figura 3</b> - Diferentes rotas para a produção de bioetanol. ....	25
<b>Figura 4</b> - Esquema do processo Melle-Boinot de fermentação. ....	26
<b>Figura 5</b> - Esquema simplificado da configuração do processo de destilação empregado na indústria para a produção de AEHC. ....	27
<b>Figura 6</b> - Representação esquemática de um estágio genérico. ....	37
<b>Figura 7</b> - Interface gráfica do simulador EMSO. ....	41
<b>Figura 8</b> - Sistema de bombeamento do vinho. ....	41
<b>Figura 9</b> - Movimentação do ponto de operação do sistema de alimentação, de acordo com o nível de vinho na dorna. ....	43
<b>Figura 10</b> - Modelo esquemático de uma bomba. ....	45
<b>Figura 11</b> - Modelo esquemático de um <i>splitter</i> . ....	46
<b>Figura 12</b> - Modelo esquemático de um refervedor. ....	47
<b>Figura 13</b> - Modelo esquemático de um condensador dinâmico. ....	49
<b>Figura 14</b> - Representação esquemática de um estágio genérico. ....	51
<b>Figura 15</b> - Fluxograma do processo de destilação de etanol. ....	56
<b>Figura 16</b> - Esquema do processo proposto no Sistema 2. ....	59
<b>Figura 17</b> - Curvas do sistema e da bomba. ....	64
<b>Figura 18</b> - ELV da mistura <i>etanol(1)-água(2)</i> a 1 atm: comparação das previsões no EMSO (UNIFAC-Dortmund/SRK) com dados experimentais (GMEHLING et al., 1988). ....	68
<b>Figura 19</b> - ELV da mistura <i>etanol(1)-álcool isoamílico(2)</i> a 1 atm: comparação das previsões no EMSO (UNIFAC-Dortmund/SRK) com dados experimentais (GMEHLING et al., 1988). ....	68
<b>Figura 20</b> - ELV da mistura <i>água(1)-álcool isoamílico(2)</i> a 1 atm: comparação das previsões no EMSO (UNIFAC-Dortmund/SRK) com dados experimentais (GMEHLING e ONKEN, 1982). ....	69
<b>Figura 21</b> - Frações molares do <i>etanol (1)</i> e <i>água (2)</i> no estado líquido ao longo da coluna no Aspen Plus (estado estacionário) e no EMSO (após 60 horas de operação). ....	70

<b>Figura 22</b> - Frações molares do <i>etanol (1)</i> , <i>água (2)</i> e <i>álcool isoamílico (3)</i> no estado líquido ao longo da coluna no Aspen Plus (estado estacionário) e no EMSO (após 300 horas de operação).....	70
<b>Figura 23</b> - Frações molares do <i>etanol (1)</i> e <i>água (2)</i> água na fase vapor ao longo da coluna no Aspen Plus (estado estacionário) e no EMSO (após 60 horas de operação). .....	70
<b>Figura 24</b> - Frações molares do <i>etanol (1)</i> , <i>água (2)</i> e <i>álcool isoamílico (3)</i> na fase vapor ao longo da coluna no Aspen Plus (estado estacionário) e no EMSO (após 300 horas de operação). .....	70
<b>Figura 25</b> - Perfis de temperaturas ao longo da coluna no Aspen Plus (estado estacionário) e no EMSO (após 60 horas de operação) durante o processo de destilação da mistura <i>etanol(1)-água(2)</i> .....	71
<b>Figura 26</b> - Perfis de temperaturas ao longo da coluna no Aspen Plus (estado estacionário) e no EMSO (após 300 horas de operação) durante o processo de destilação da mistura <i>etanol(1)-água(2)-álcool isoamílico(3)</i> . .....	71
<b>Figura 27</b> - Perfis de frações molares do <i>etanol (1)</i> em função do tempo no estágio 25 da coluna, obtidos com a simulação do processo de destilação das misturas <i>etanol(1)-água(2)</i> e <i>etanol(1)-água(2)-álcool isoamílico(3)</i> no EMSO. ....	72
<b>Figura 28</b> - Perfis de temperaturas em função do tempo no estágio 25 da coluna, obtidos com a simulação do processo de destilação das misturas <i>etanol(1)-água(2)</i> e <i>etanol(1)-água(2)-álcool isoamílico(3)</i> no EMSO.....	72
<b>Figura 29</b> - Perfis de frações molares do etanol na fase vapor em função do tempo nos estágios 1, 5, 10, 15, 25 e 38, obtidos com a simulação do processo de destilação da mistura <i>etanol(1)-água(2)-álcool isoamílico(3)</i> no EMSO.....	73
<b>Figura 30</b> - Perfis de temperaturas em função do tempo para os estágios 1, 5, 10, 15, 25 e 38 da coluna, obtidos com a simulação do processo de destilação da mistura <i>etanol(1)-água(2)-álcool isoamílico(3)</i> no EMSO.....	74
<b>Figura 31</b> - Perfis de pressões em função do tempo nos estágios 1, 5, 10, 15, 25 e 38, obtidos com a simulação do processo de destilação das misturas <i>etanol(1)-água(2)</i> e <i>etanol(1)-água(2)-álcool isoamílico(3)</i> no EMSO.....	75
<b>Figura 32</b> - (a) Esvaziamento da dorna volante no primeiro ciclo de operação após o chaveamento para a segunda dorna; (b) Vazão da bomba.	

Considerando o enchimento da dorna com vinho de 2 a 5% de etanol (fração molar). .....	76
<b>Figura 33</b> - (a) Temperatura de entrada na coluna ( $T_{s1}$ ); (b) Temperatura da vinhaça, $T_{e2}$ (fluido quente de entrada no trocador de calor) no primeiro ciclo de operação após o chaveamento para a segunda dorna. Considerando o enchimento da dorna com vinho de 2 a 5% de etanol (fração molar). .....	77
<b>Figura 34</b> - (a) Vazão de alimentação da coluna no primeiro ciclo de operação após o chaveamento para a segunda dorna; (b) Vinhaça; (c) Destilado; (d) Retirada lateral de vapor. Considerando o enchimento da dorna com vinho de 2 a 5% de etanol (fração molar). .....	78
<b>Figura 35</b> - Calor no refeedor, considerando o enchimento da dorna com vinho de 2 a 5% de etanol (fração molar) no primeiro ciclo de operação após o chaveamento para a segunda dorna.....	79
<b>Figura 36</b> - (a) Fração molar de etanol no destilado no primeiro ciclo de operação após o chaveamento para a segunda dorna; (b) Fração molar de etanol na vinhaça. Considerando o enchimento da dorna com vinho de 2 a 5% de etanol (fração molar). .....	79
<b>Figura 37</b> - Fração molar de etanol na fase vapor no primeiro ciclo de operação após o chaveamento para a segunda dorna, nos estágios (est): (a) 1, (b) 5; (c) 15 e (d) 38. Considerando o enchimento da dorna com vinho de 2 a 5% de etanol (fração molar). .....	80
<b>Figura 38</b> - Fração molar de etanol no vapor da retirada lateral no primeiro ciclo de operação após o chaveamento para a segunda dorna. Considerando o enchimento da dorna com vinho de 2 a 5% de etanol (fração molar). .....	81
<b>Figura 39</b> - Fração molar de etanol na fase líquida nos estágios (est) no primeiro ciclo de operação após o chaveamento para a segunda dorna: (a) 1, (b) 5; (c) 15 e (d) 38. Considerando o enchimento da dorna com vinho de 2 a 5% de etanol (fração molar). .....	82
<b>Figura 40</b> - Fração molar de etanol na vinhaça (x1) no primeiro ciclo de operação após o chaveamento para a segunda dorna, com o enchimento da dorna com vinho de 2 a 5% de etanol (fração molar).....	83
<b>Figura 41</b> - Fração molar de etanol na fase vapor com o tempo nos estágios (est): (a) 1, (b) 2; (c) 15 e (d) 38. Considerando o enchimento da dorna com vinho de 2 a 5% de etanol (fração molar).....	84

<b>Figura 42</b> - Fração molar de etanol na fase líquida com o tempo nos estágios (est): (a) 1, (b) 2; (c) 15 e (d) 38. Considerando o enchimento da dorna com vinho de 2 a 5% de etanol (fração molar).....	85
<b>Figura 43</b> - Perfis de fração molar de etanol na retirada lateral de vapor. Considerando o enchimento da dorna com vinho de 2 a 5% de etanol (fração molar). .....	86
<b>Figura 44</b> - Perfis de fração molar de etanol: (a) no destilado; (b) na vinhaça. Considerando o enchimento da dorna com vinho de 2 a 5% de etanol (fração molar). .....	86
<b>Figura 45</b> - Balanço de massa (BM) na coluna ao longo do processo: (a) BM por componente (etanol); (b) BM global. Considerando uma alimentação com vinho de 2 a 5% de etanol (fração molar).....	87
<b>Figura 46</b> - BM por componente (etanol) para o vinho a 5% em fração molar de etanol (verificação da tendência do perfil).....	87
<b>Figura 47</b> - (a) Esvaziamento e enchimento da dorna; (b) Vazão da bomba; (c) Temperatura de entrada na coluna ( $T_{s1}$ ); (d) Temperatura da vinhaça ( $T_{e2}$ ). Considerando o enchimento da dorna com vinho de mesma concentração inicial (2 a 5% em fração molar de etanol). .....	88
<b>Figura 48</b> - Calor no refeedor ( $Q_R$ ), considerando o enchimento da dorna com vinho de mesma concentração inicial (2 a 5% em fração molar de etanol).....	89
<b>Figura 49</b> - (a) Vazão de alimentação da coluna; (b) Vinhaça; (c) Destilado; (d) Retirada lateral de vapor. Considerando o enchimento da dorna com vinho de mesma concentração inicial (2 a 5% em fração molar de etanol). .....	90
<b>Figura 50</b> - (a) Esvaziamento e enchimento da dorna; (b) Vazão da bomba... 91	
<b>Figura 51</b> - (a) Fração molar de etanol no vinho saindo da dorna volante; (b) Detalhes do momento em que há a mistura do vinho existente na dorna (fração molar de etanol igual a 0,05) com o vinho de segunda geração (fração molar de etanol igual a 0,03) alimentando a dorna volante.....	92
<b>Figura 52</b> - (a) Temperatura da alimentação da coluna ( $T_{s1}$ ); (b) Temperatura da vinhaça ( $T_{s2}$ ).....	93
<b>Figura 53</b> - Fração molar de etanol no vapor da retirada lateral.....	93
<b>Figura 54</b> - Perfis de fração molar de etanol: (a) no destilado; (b) na vinhaça. 94	
<b>Figura 55</b> - (a) Vazões de alimentação da coluna e da vinhaça; (b) Vazão do destilado.....	94

<b>Figura 56</b> - Vazão da retirada lateral de vapor. ....	95
<b>Figura 57</b> - Consumo de calor no refeedor. ....	95
<b>Figura 58</b> - Balanço de massa (BM) no sistema ao longo do processo: (a) BM por componente (etanol); (b) BM global. ....	96
<b>Figura 59</b> - Versão do EMSO utilizada nesta dissertação. ....	97
<b>Figura 60</b> - Interface do EMSO: um exemplo de modelos usados; teste de consistência; montagem de um FlowSheet. ....	99
<b>Figura 61</b> - Interface do EMSO: escolha de modelos para resolver os sistemas de equações. ....	99

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Número de estágios nas colunas de destilação convencional de etanol.....	28
<b>Tabela 2</b> - Configuração do Sistema 1.....	57
<b>Tabela 3</b> - Frações molares dos principais componentes presentes na carga considerada neste trabalho e em uma carga típica industrial, desconsiderando a presença de eletrólitos. ....	57
<b>Tabela 4</b> - Configuração de cada ponto marcado no Sistema 2. ....	60
<b>Tabela 5</b> - Configuração de cada trecho do Sistema 2. ....	60
<b>Tabela 6</b> - Configuração da coluna do Sistema 2. ....	61
<b>Tabela 7</b> - Coeficiente global de troca térmica em trocadores de calor. ....	65
<b>Tabela 8</b> - Percentual de acúmulo de massa na coluna. ....	96

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

$A_{cross}$	Área da seção transversal
$A_h$	Área total dos furos do prato
$A_p$	Área útil do prato
EMSO	Sigla para <i>Environment for Modeling Simulation and Optimization</i>
$f$	Fator de atrito
$F_{ini}$	Vazão molar da corrente que entra no equipamento
$F_{out}$	Vazão molar da corrente que sai do equipamento
$h_{in}$	Entalpia da corrente que entra no equipamento
$h_{out}$	Entalpia da corrente que sai do equipamento
$h_w$	É a altura do vertedouro
$H_S$	É a altura manométrica total do sistema
<i>Level</i>	É o nível de líquido no prato
$M^L$	Acúmulo molar de líquido
$M^V$	Acúmulo molar de vapor
$M_i$	Acúmulo molar do componente $i$
$P_{out}$	Pressão da corrente que sai do equipamento
$P_{in}$	Pressão da corrente que entra no equipamento
$Q_R$	Carga térmica no refeedor
$Re$	Número de Reynolds
$T$	Temperatura
$T_{out}$	Temperatura da corrente que sai do equipamento
$T_{in}$	Temperatura da corrente que entra no equipamento
Trocador K	Trocador de calor do tipo <i>Kettle</i>
$v^L$	Volume molar da fase líquida
$v^V$	Volume molar da fase vapor
$V_{ref}$	Volume do refeedor
$V_{tray}$	É o volume do prato
$v$	Fração vaporizada da corrente
$Z$	Fator de compressibilidade do componente $i$ na fase vapor
Z1	Nível de vinho na dorna volante

Z2	Altura da alimentação na coluna de destilação
$Z_{in\ i}$	Fração molar do componente $i$ na corrente que entra no equipamento
$Z_{out\ i}$	Fração molar do componente $i$ na corrente que sai do equipamento
$\mu$	Viscosidade absoluta
$\hat{f}_i^V$	Fugacidade da espécie $i$ na fase vapor
$\hat{f}_i^L$	Fugacidade da espécie $i$ na fase líquida
$f_i$	Fugacidade da espécie $i$ pura
$x_i$	Fração molar do componente $i$ na fase líquida
$y_i$	Fração molar do componente $i$ na fase vapor
$\hat{\phi}_i^V$	Coefficiente de fugacidade do componente $i$ na fase vapor
$\hat{\phi}_i^L$	Coefficiente de fugacidade do componente $i$ na fase líquida
$\gamma_i$	Coefficiente de atividade do componente $i$ na fase líquida
1G	Símbolo para enfatizar o etanol de primeira geração
2G	Símbolo para enfatizar o etanol de segunda geração

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	19
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	23
2.1 Agroindústria da cana-de-açúcar no Brasil .....	23
2.2 Produção de bioetanol .....	23
2.3 Destilação de bioetanol.....	25
2.4 Desidratação do bioetanol.....	29
2.5 Determinação de propriedades termodinâmicas.....	30
2.5.1 Equilíbrio de fases .....	30
2.6 Modelagem de colunas de destilação em regime estacionário.....	36
2.7 Modelagem de colunas de destilação em regime transiente.....	38
2.8 Simuladores de processos .....	39
2.9 Simulador de processos EMSO .....	39
2.10 Bombas centrífugas .....	41
2.11 Controle de processos .....	43
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	44
3.1 Modelagem matemática dos equipamentos.....	44
3.1.1 Hidráulica de Pratos.....	54
3.2 Modelos termodinâmicos usados.....	55
3.3 Sistemas estudados na simulação do processo de destilação de etanol .....	55
3.3.1 Sistema 1 .....	55
3.3.2 Sistema 2.....	58
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	67
4.1 Validação dos modelos termodinâmicos adotados .....	67
4.2 Processo de destilação (Sistema 1).....	69
4.3 Processo de destilação (Sistema 2).....	76
4.4 Facilidades e dificuldades com o simulador EMSO .....	97
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	100
<b>6 PROPOSTAS DE CONTINUIDADE</b> .....	102
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	103

## 1 INTRODUÇÃO

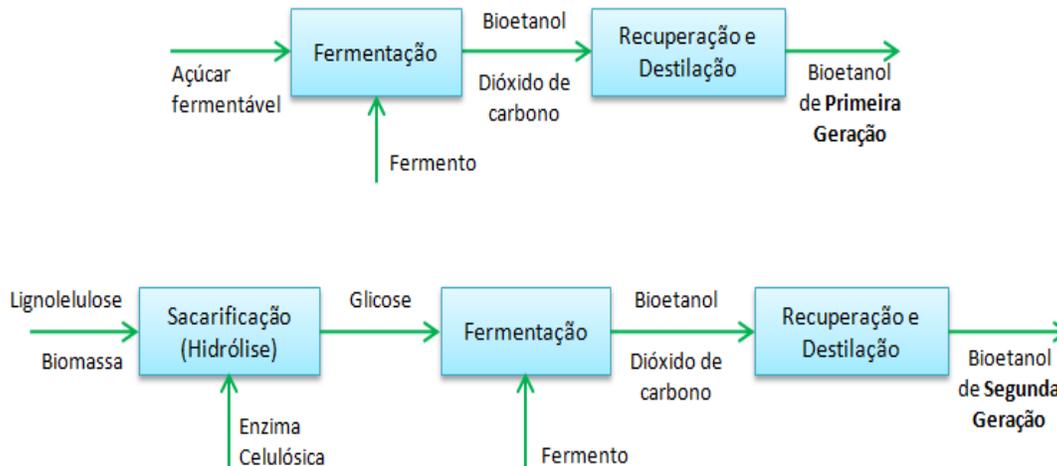
O uso do petróleo, gás natural e seus derivados como fonte condensada de energia está associado a vários problemas, como as mudanças climáticas e segurança no seu abastecimento. Esses são desafios que assolam a humanidade nos dias de hoje (BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL, 2008). Assim, há, ultimamente, uma corrida intensa por fontes de energia alternativas, que substituam o petróleo na matriz energética mundial.

O uso da biomassa é uma alternativa tecnológica para substituir os combustíveis fósseis (BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL, 2008). De acordo com Goldemberg (2009), o etanol é um excelente substituto para a gasolina. No Brasil, de acordo com o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (2008), o etanol produzido a partir da cana-de-açúcar, além de ter custo competitivo, já pode substituir grande parte da gasolina que é consumida.

Muitos estudos vem sendo realizados a respeito das características biológicas da cana-de-açúcar como planta, as técnicas de produção do álcool e os seus coprodutos, como bioeletricidade, avançando o estado da arte do que é chamado de *tecnologia de primeira geração*, ou seja, do etanol produzido a partir do caldo de cana. Há, ainda, intensa discussão sobre as *tecnologias de segunda geração* para a produção de etanol, que se dá através de rotas bioquímicas para processamento de biomassa lignocelulósica (inclusive o bagaço de cana-de-açúcar), bem como de tecnologias de gaseificação de biomassa.

Na Figura 1 são demonstradas as principais etapas necessárias para a obtenção do bioetanol de primeira e segunda geração (este por rota bioquímica). Percebe-se que não é um processo simples, pois envolve muitas operações unitárias de forma simultânea, cuja otimização requer que sejam empregados conceitos da engenharia de (bio)processos e da bioquímica, sempre à luz de questões econômicas de produção.

**Figura 1** - Etapas do processamento do bioetanol de primeira e segunda geração.



Fonte - Adaptado de GOLDEMBERG, 2009.

A operação de separação de componentes de uma mistura por destilação é um dos mais antigos e importantes processos utilizados na indústria química e petroquímica. Entretanto, é uma das operações que mais demanda energia dentre estes processos (LOCKETT, 1986).

A simulação de processos de separação, em especial de colunas de destilação, é uma área muito importante na simulação de processos dinâmicos. Os primeiros trabalhos com metodologias propostas para solução de sistemas de separação modelados prato a prato surgiram na década de 1930. Porém, só a partir da década de 1950, com o advento do computador digital, foram desenvolvidos novos algoritmos e simuladores para aplicação industrial, inclusive. Posteriormente, iniciou-se a modelagem da dinâmica de processos de destilação, prevendo-se inclusive o comportamento hidrodinâmico nos estágios (STAUDT, 2007). Assim, com computadores mais eficientes e algoritmos numéricos mais robustos, é possível resolver de forma mais rápida os modelos desenvolvidos para esta finalidade.

Os simuladores de processos químicos podem ser classificados quanto ao modo como resolvem as equações dos modelos envolvidos. Estas podem ser resolvidas seguindo uma sequência específica (em geral coincidente com a

sequência física dos equipamentos), conhecida como abordagem modular sequencial. Outra abordagem agrupa todas as equações envolvidas no processo e as resolve de forma simultânea. Os sistemas que empregam tal arquitetura são denominados globais, ou baseados em equações (STAUDT, 2007; FURLAN et al., 2010).

EMSO é a sigla para *Environment for Modeling, Simulation and Optimization*. Essa plataforma suporta simulações em modo dinâmico e estacionário simplesmente selecionando e conectando blocos de modelos. O simulador EMSO pode ser utilizado de forma genérica e nos mais variados ramos da Engenharia. Apresenta várias características importantes que auxiliam no desenvolvimento de modelos e na realização de simulações como: análise de consistência de unidades de medida, verificação de singularidade do sistema e consistência das condições iniciais. Aliado a isso, o usuário pode ainda desenvolver seus próprios modelos utilizando linguagem de modelagem própria (VRTECH, 2005).

Este trabalho faz parte do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo (PRH-ANP), um programa de âmbito nacional que tem por objetivo formar pessoal especializado de nível superior para atender à demanda da indústria do petróleo, gás natural e biocombustíveis, seja na área operacional, seja para a realização de pesquisas. Portanto, esta dissertação está inserida no PRH-44, que dá ênfase à Formação de Pessoal em Biocombustíveis, com sede na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Este trabalho também está inserido no projeto temático do programa *BIOEN, Bioprocess Systems Engineering (BSE) Applied to the Production of Bioethanol from Sugarcane Bagasse*, financiado pela FAPESP (proc. 2008/56246-0).

Existem muitos desafios no que tange aos processos de destilação de etanol. Desde o modo como é feita a operação das colunas, até os problemas envolvendo a demanda de carga no processo, juntamente com a necessidade de um ambiente capaz de simular o processo e obter respostas consistentes. Assim, o objetivo desta dissertação foi simular processo dinâmico de destilação de bioetanol de primeira e/ou segunda geração, incluindo um sistema de bombeamento e tubulações interligando o "tanque pulmão" (dorna volante) do trecho de destilação, bem como regenerador de calor da vinhaça. A influência

de um terceiro componente (álcool isoamílico) sobre os perfis etanol-água na coluna foi também analisada. Objetiva-se, ao final, estudar a natureza transiente do processo. Para isso, utilizou-se o simulador de processos EMSO, que devido suas facilidades de manuseio, surge como uma ferramenta capaz de responder às necessidades do processo.

## **2 REVISÃO DA LITERATURA**

### **2.1 Agroindústria da cana-de-açúcar no Brasil**

O setor sucroalcooleiro tem bastante relevância na economia brasileira. Além do açúcar, as usinas podem ter foco na produção de etanol, bioeletricidade, álcoolquímicos e na comercialização de créditos de carbono. Tecnologias que aumentam a produtividade e reduzem custos têm, portanto, grande interesse para a indústria dessa área (NEVES et al., 2010).

De acordo com Carvalho (2007), a cultura da cana alcança quase todos os estados brasileiros e ocupa cerca de 9% da superfície agrícola do país. As usinas de açúcar e álcool geram, aproximadamente, 270 kg de bagaço (50% de umidade) por tonelada de cana-de-açúcar. Deste total, estima-se que apenas 50% sejam suficientes para suprir a energia necessária para a planta (BAUDEL et al., 2005). O excedente pode ser vendido para outras indústrias com o mesmo intuito de geração de energia ou pode ser transformado em ração para animais, empregado na geração de energia elétrica ou transformado em etanol de segunda geração (2G).

### **2.2 Produção de bioetanol**

A produção de biocombustíveis com base em matérias-primas vegetais pode ser efetuada por distintas rotas tecnológicas, cada uma delas com diferentes vantagens e limitações. O bioetanol se destaca por ser alternativa com maturidade industrial, já efetivamente inserido nas matrizes energéticas de diversos países (BNDES/CGEE, 2008). Algumas matérias-primas e suas vantagens para a produção de bioetanol são mostradas na Figura 2. Mediante rotas biológicas, o bioetanol pode ser produzido com base em qualquer biomassa que contenha quantidades significativas de amido ou açúcares.

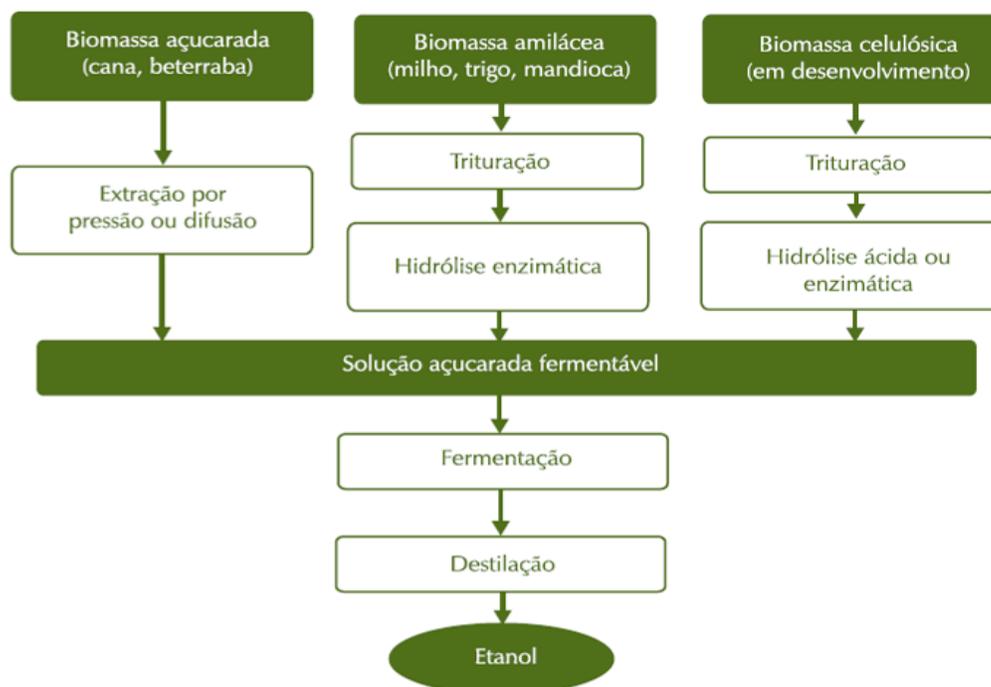
**Figura 2** - Quadro geral dos biocombustíveis.

Biocombustível	Matéria-prima	Redução na emissão de gases de efeito estufa	Custo de produção	Produção de biocombustível por hectare	Terras utilizadas
Bioetanol	Grãos (trigo, milho)	Moderado a baixo	Moderado	Moderado	Terras férteis
Bioetanol	Cana-de-açúcar	Alto	Baixo	Alto	Terras férteis
Biodiesel	Óleos de sementes (canola, soja etc.)	Moderado	Moderado	Baixo	Terras férteis
Biodiesel	Óleo de palma	Moderado	Moderado a baixo	Moderado	Terras litorâneas e úmidas

Fonte - BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL, 2008.

Considerando a produção com base em açúcares, como é o caso da cana e da beterraba, o processo é mais simples e envolve uma etapa a menos do que a produção a partir de matéria-prima amilácea (como o milho), já que os açúcares estão disponíveis na biomassa, sem necessidade de hidrolisar o amido. A Figura 3 sintetiza as rotas tecnológicas para produção de bioetanol, considerando as diferentes matérias-primas de interesse. Segundo o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (2008), a produção de bioetanol utilizando celulose ainda não tem impacto real no contexto energético atual, contando ainda com obstáculos tecnológicos e econômicos por superar.

**Figura 3** - Diferentes rotas para a produção de bioetanol.



Fonte - BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL, 2008.

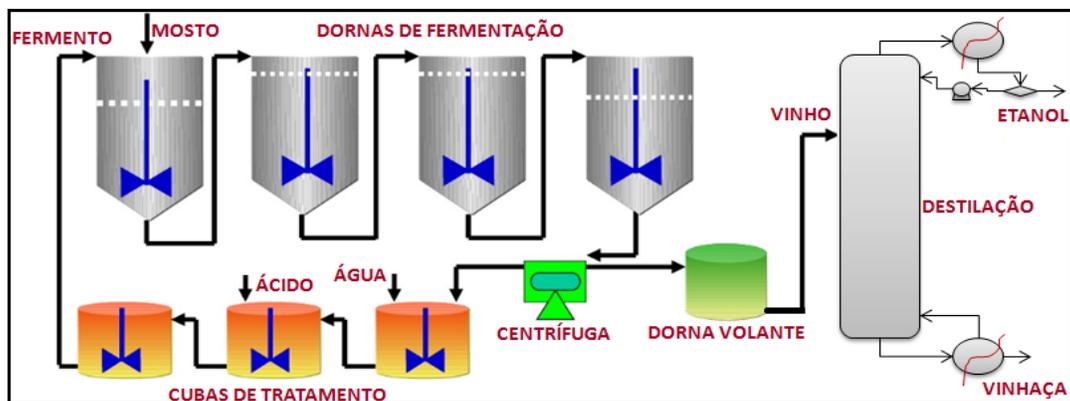
No Brasil, a produção do bioetanol a partir da cana-de-açúcar ocorre em larga escala, fazendo com que o desenvolvimento de novas fontes de energia esteja ligado a esse ramo agroindustrial.

### 2.3 Destilação de bioetanol

O sistema etanol-água, em termos de equilíbrio líquido-vapor, constitui uma mistura líquida não ideal. Seus componentes formam um azeótropo com fração molar de aproximadamente 89% de etanol (ou 95,6% em massa) a 1atm (PRAUSNITZ et al., 1986). A destilação é uma operação unitária de separação que se baseia nas diferenças de volatilidade dos componentes de uma mistura líquida. A destilação do etanol em nível industrial é constituída por uma série de colunas de destilação, as quais tem seu número variado conforme o tipo e qualidade do álcool que se deseja.

Como o processo de destilação é contínuo e o mais difundido processo industrial de fermentação alcoólica (pela levedura *Saccharomyces cerevisiae*), o processo Melle-Boinot, é descontínuo, faz-se necessário um acoplamento entre eles. Essa ligação ocorre na chamada dorna volante, onde o vinho delevedurado é armazenado (Figura 4).

**Figura 4** - Esquema do processo Melle-Boinot de fermentação.

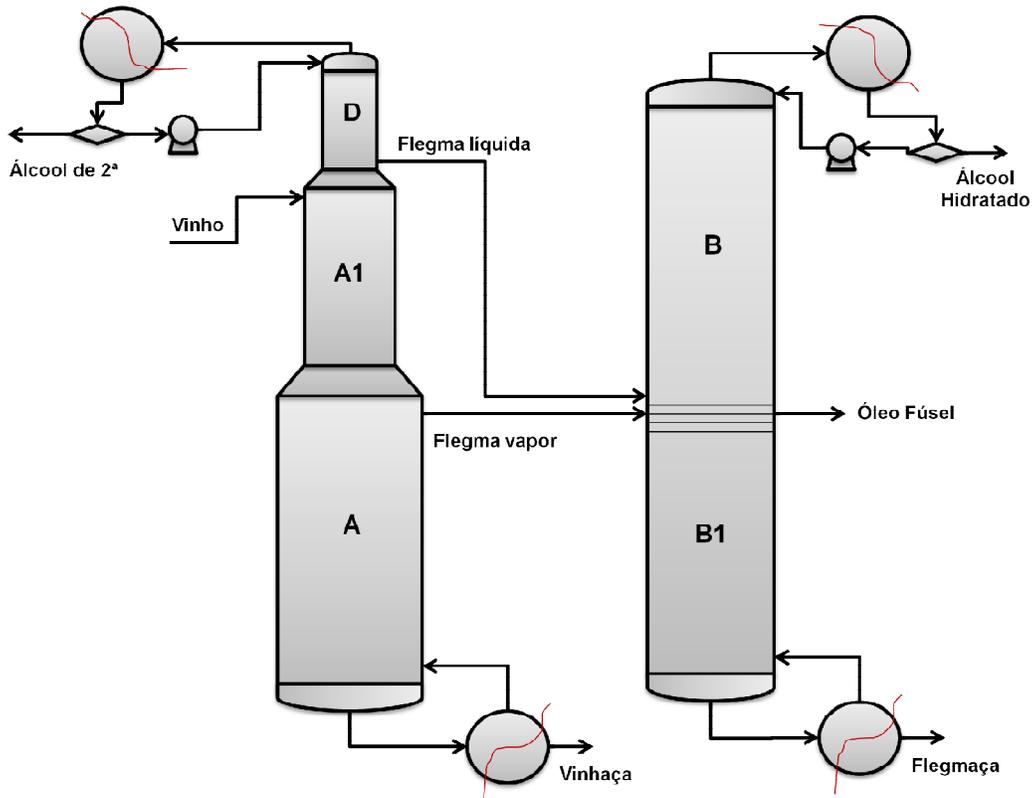


Fonte - Adaptado de FRITZEN et al., 2012.

O vinho que vem da fermentação possui em sua composição 7 a 10° GL (% em volume) de etanol, e água com teores de 89% a 93% em volume, além de outros componentes, como glicerol, alcoóis homólogos superiores, furfural, aldeído acético, ácidos succínico e acético, dentre outros, em quantidades bem menores. Há ainda sólidos representados por bagacilhos, leveduras e bactérias, outros solutos como açúcares não-fermentescíveis, sais minerais, matérias albuminoides e outros, e gases dissolvidos, principalmente CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> (COPERSUCAR, 2010). O vinho resultante da centrifugação do mosto fermentado é enviado para a dorna volante, a qual alimenta a destilaria, onde é produzido o álcool etílico hidratado carburante (AEHC), que possui entre 92,6 e 93,8 °INPM, ou seja, 92,6 e 93,8% de etanol em massa. Nas unidades de desidratação é obtido o álcool etílico anidro (AEAC), com teor alcoólico de, no mínimo, 99,3 °INPM (BRASIL<sup>1</sup>, 2005, apud BATISTA, 2008). Nas usinas brasileiras, costuma-se usar cinco colunas no processo de produção de álcool hidratado, como mostrado na Figura 5.

<sup>1</sup>BRASIL. Resolução ANP n. 36, de 06/12/2005. *Diário Oficial da União*, Brasília, 07/12/2005.

**Figura 5** - Esquema simplificado da configuração do processo de destilação empregado na indústria para a produção de AEHC.



Fonte - Adaptado de DIAS, 2008.

A coluna A é conhecida como coluna de esgotamento do vinho, A1 de depuração do vinho e D, de concentração de álcool de segunda, onde se concentram os componentes mais voláteis, os quais poderiam contaminar o álcool hidratado. O conjunto dessas três colunas é chamado no chão de fábrica de coluna de destilação. O segundo conjunto de colunas, formado pelas colunas B1 e B, é chamado de coluna de retificação. É nesse conjunto que é obtido o etanol anidro. O óleo fúsel, que é composto por alcoóis de cadeia longa, pode ser retirado na coluna B (PÉREZ et al., 2001). O principal componente do óleo fúsel é o álcool isoamílico. Segundo Batista (2008), esta retirada é indispensável para o bom funcionamento desta coluna e obtenção de álcool hidratado de boa qualidade. Estes alcoóis encontram-se diluídos no topo das colunas A e B1, concentrando-se na fase vapor e sendo conduzidos à coluna B. Nesta coluna, o teor de etanol aumenta rapidamente à medida que se sobe do fundo para o topo, de forma que a volatilidade desses alcoóis

superiores diminui e eles tendem a se concentrar na fase líquida. Assim, a concentração dos alcoóis que compõem o óleo fúsel atinge os maiores valores na região próxima à base da coluna B, de onde devem ser retirados. A não retirada nessa região provoca o seu acúmulo no interior da coluna, prejudicando a operação do equipamento e a obtenção de um álcool hidratado com teor alcoólico desejado.

Deve-se atentar para o fato de que a configuração apresentada na Figura 5 vem sendo utilizada há muitos anos em usinas brasileiras e não foi originalmente projetada para este processo, mas adaptada para a produção de álcool combustível (JUNQUEIRA, 2010). Devido a isso, configurações mais adequadas e otimizadas deste processo são empregadas em algumas destilarias. Na Tabela 1 pode ser visualizado o número de estágios em cada coluna do conjunto destilação empregado no processo convencional na indústria.

**Tabela 1** - Número de estágios nas colunas de destilação convencional de etanol.

Coluna	Número de estágios de equilíbrio
A	16-24
A1	8
D	6
B	45
B1	18

Fonte - BATISTA, 2008.

Alguns trabalhos encontrados na literatura citam algumas mudanças e/ou adaptações realizadas no processo de destilação convencional de etanol hidratado, alguns propondo unir as colunas A, A1 e D, formando uma única coluna AA1D (com diâmetros iguais), além da coluna BB1 (BATISTA, 2008).

## 2.4 Desidratação do bioetanol

Quando se quer produzir álcool anidro, um processo além da destilação é desejado. Com isso faz-se necessária a concentração do álcool hidratado (a pelo menos 99,3% de etanol em massa). Então, processos adicionais são requeridos para complementar a destilação convencional: destilação azeotrópica, destilação extrativa e adsorção em peneiras moleculares.

A destilação azeotrópica (azeotrópica heterogênea) consiste na adição de um terceiro componente (conhecido como componente de arraste) com a finalidade de formar um novo azeótropo com um ou mais dos componentes presentes inicialmente na mistura. O novo azeótropo é retirado no topo (conhecido como azeótropo de mínimo) ou no fundo (azeótropo de máximo) da coluna, enquanto um dos componentes da mistura original é obtido puro na outra extremidade da coluna (BRITO, 1997). Faz-se necessária a utilização de outra coluna para recuperar o componente de arraste. Já na destilação extrativa (azeotrópica homogênea), um solvente (terceiro componente) é adicionado à mistura azeotrópica original, de modo que a volatilidade relativa dos componentes é alterada, através da mudança dos coeficientes de atividade dos componentes (ITO, 2002). A desidratação do etanol por meio da adsorção em peneiras moleculares é feita com a utilização de um leito de zeólitas para adsorver a água presente no etanol hidratado, produzindo etanol anidro. O diâmetro nominal dos poros das zeólitas empregadas no processo de desidratação de etanol é de 3 Å, onde se adsorvem as moléculas de água (diâmetro de van de Waals da ordem de 2,8 Å), separando-se do etanol, que tem diâmetro da ordem de 4,4 Å (HUANG et al., 2008). Outra forma de promover a desidratação do etanol é através da destilação extrativa salina, onde o agente de separação é um sal, mistura de sais ou soluções salinas (DIAS, 2008). A desidratação do etanol também pode ser feita através da pervaporação e permeação de vapor (HUANG et al., 2008). A separação de componentes através da pervaporação se dá por meio da vaporização parcial da mistura líquida através de uma membrana.

## 2.5 Determinação de propriedades termodinâmicas

A modelagem clássica dos processos de destilação se baseia na termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor nos estágios, considerando eventuais desvios por meio de uma eficiência de prato. Com isso, é indispensável que haja uma caracterização termodinâmica do comportamento da mistura. De acordo com Giordano (1985), o levantamento de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de misturas compreende a medição das propriedades termodinâmicas que caracterizam o sistema em estudo, como temperaturas, pressões e composições de uma ou mais fases. Contudo, estas variáveis estão inter-relacionadas por equações termodinâmicas, o que torna, em tese, desnecessária a medição de todas elas. Quando há a consideração dos desvios da idealidade no cálculo do equilíbrio líquido-vapor, torna-se necessário conhecer parâmetros característicos da mistura em questão.

### 2.5.1 Equilíbrio de fases

Nos processos da indústria química, comumente ocorrerem situações onde é indispensável aplicar conceitos relativos ao equilíbrio termodinâmico de fases. Uma fase de um sistema é, por definição, uma porção homogênea da matéria. É de se saber que o termo homogêneo significa que todas as propriedades são, ao menos em primeira aproximação, uniformes ao longo da fase.

Um sistema é constituído por uma única fase se tiver a mesma composição química e propriedades intensivas iguais em toda parte. Por outro lado, quando estão presentes duas ou mais fases, as  $\pi$  fases e  $m$  componentes obedecem aos critérios de equilíbrio:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)} \quad (1a)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)} \quad (1b)$$

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\pi)} \quad (1c)$$

$$\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(\pi)} \quad (1d)$$

$$\dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots$$

$$\mu_m^{(1)} = \mu_m^{(2)} = \dots = \mu_m^{(\pi)} \quad (1e)$$

Quando as fases não estão em equilíbrio, ocorre transferência de massa entre elas até que as igualdades da equação (1) se restabeleçam. Logo, um sistema em equilíbrio é aquele que se mantém em condições nas quais não há tendências para ocorrer uma modificação de estado. Devido ao fato de que pressão e temperatura são variáveis mais facilmente mensuráveis, a propriedade termodinâmica da *Energia Livre de Gibbs* é a mais utilizada nos cálculos de equilíbrio de fases. O processo de recondução do sistema ao estado de equilíbrio ocorre com a diminuição da *Energia Livre de Gibbs*, à temperatura e pressão constantes. Essa propriedade possui o valor mínimo na condição de equilíbrio, sendo então válida a seguinte expressão:

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (2)$$

Assim, a condição de equilíbrio de mínima *Energia Livre de Gibbs* é condição para garantir o estado de equilíbrio e estabilidade do sistema (MODELL; REID, 1974).

Múltiplas fases nas mesmas T e P estão em equilíbrio quando a fugacidade de cada espécie constituinte é a mesma em todas as fases. Este critério de equilíbrio é normalmente utilizado por Engenheiros Químicos na resolução de problemas envolvendo equilíbrio de fases, em substituição à igualdade de potenciais químicos, pois a fugacidade tende a zero quando a pressão vai a zero, enquanto que o potencial químico vai a menos infinito.

Assim, a igualdade de fugacidades é um critério de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV), equação (3), Prausnitz et al. (1986) e Smith et al. (2007).

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (i=1,2,\dots,N)$$

$$\hat{f}_i = \hat{f}_i(T, P, x_i \text{ ou } y_i) \quad (3)$$

Onde,

$\hat{f}_i^v$  é a fugacidade do componente  $i$  na fase vapor (saturado);

$\hat{f}_i^l$  é a fugacidade do componente  $i$  na fase líquida (saturado);

A fugacidade do componente  $i$  na fase vapor é dada pela equação (4). Onde o coeficiente de fugacidade do componente  $i$  na fase vapor,  $\hat{\phi}_i^v$ , é função das variáveis temperatura, pressão e composição.

$$\hat{f}_i^v = y_i \hat{\phi}_i^v P \quad (4)$$

Onde,

$y_i$  = fração molar do componente  $i$  na fase vapor;

$\hat{\phi}_i^v$  = coeficiente de fugacidade do componente  $i$  na mistura contida na fase vapor, que é obtido a partir de relações P-V-T;

$P$  = pressão do sistema.

Para o cálculo da fugacidade da fase líquida, existem duas alternativas: uma baseada no conceito de atividade, mostrado na equação (5a), e outra baseada no fator de compressibilidade, apresentada na equação (5b) (SANDLER, 1989).

$$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i f_i \quad (5a)$$

$$\hat{f}_i^l = x_i \hat{\phi}_i^l P \quad (5b)$$

Onde,

$x_i$  = fração molar do componente  $i$  na fase líquida;

$f_i$  = fugacidade da espécie  $i$  pura;

$\gamma_i = \gamma_i(P, T, x_i)$  = coeficiente de atividade de  $i$  na fase líquida.

Pela equação (5a), a fugacidade do componente  $i$  na mistura contida na fase líquida é obtida a partir do seu respectivo coeficiente de atividade na fase

líquida,  $\gamma_i$ , e da respectiva fugacidade líquida de referência,  $f_i$ . O coeficiente de atividade depende da temperatura e composição da fase líquida, e pode ser relacionado à *Energia Livre de Gibbs em Excesso* através da equação (6).

$$\left( \frac{\partial(G_i^E / RT)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \ln \gamma_i \quad (6)$$

Pode-se calcular o ELV utilizando a condição de igualdade entre as equações (4) e (5a); desta forma, tem-se:

$$y_i \hat{\phi}_i^v P = x_i \gamma_i f_i \quad (7)$$

Com isso, tem-se a chamada abordagem  $\gamma$ - $\phi$  (*gamma-phi*), equação (7). Essa abordagem é mais empregada em processos que ocorrem em pressões baixas e/ou moderadas.

Os sobrescritos  $v$  e  $l$  da equação (7) não precisam ser utilizados nesta expressão porque é suposto que  $\hat{\phi}_i$  se refere à fase vapor, e que  $\gamma_i$  e  $f_i$  são propriedades dos componentes na fase líquida.

Considerando como referência o estado do componente  $i$  na condição de líquido puro na temperatura do sistema, o cálculo da fugacidade líquida de referência é efetuado pela equação (8).

$$f_i = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp\left(\frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT}\right) \quad (8)$$

Onde a exponencial é conhecida como *fator de correção de Poynting*, que expressa os desvios da fase líquida devido ao efeito da pressão.

Assim, substituindo (8) em (7), tem-se:

$$y_i \hat{\phi}_i^v P = x_i \gamma_i \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp\left(\frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT}\right) \quad (9)$$

Fazendo uma simplificação, de forma que se tenha uma razão de coeficientes de fugacidade, surge a próxima expressão:

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

Onde,

$$\Phi_i \equiv \frac{\hat{\phi}_i^v}{\phi_i^{sat}} \exp\left(-\frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT}\right) \quad (11)$$

Como o fator de Poynting, em pressões baixas e moderadas, típicas da destilação, difere muito pouco da unidade, a sua omissão introduz um erro desprezível, logo a equação (11) é simplificação para:

$$\Phi_i \equiv \frac{\hat{\phi}_i^v}{\phi_i^{sat}} \quad (12)$$

Onde,

$\Phi_i$  = a razão de coeficientes de fugacidade;

$\phi_i^{sat}$  = coeficiente de fugacidade do componente  $i$  no estado de saturação;

$\hat{\phi}_i^v$  = coeficiente de fugacidade da espécie  $i$  em solução.

Para facilitar os cálculos, algumas simplificações são feitas usualmente. Sob baixas pressões, sem a presença de ácidos carboxílicos (PERRY e GREEN 1999), supõe-se o modelo de gás ideal para a fase vapor, implicando  $\Phi_i = 1$ , e considera-se o fator de correção de Poynting igual à unidade devido ao comportamento de fluido incompressível da fase líquida, tem-se:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (13)$$

Com isso, pode-se explicitar  $y_i$  de acordo com a equação (14).

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P} \quad (14)$$

O coeficiente de fugacidade do componente  $i$  na mistura contida na fase vapor,  $\hat{\phi}_i^v$ , pode ser calculado pela equação (15), dada a seguir, que é uma equação do tipo  $P = f(T, V, n_1, n_2, \dots, n_c)$ :

$$\ln \hat{\phi}_i^v = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \quad (15)$$

Onde,

$Z$  = fator de compressibilidade do componente  $i$  na fase vapor.

Outra abordagem que merece destaque no cálculo ELV é a *abordagem  $\phi$ - $\phi$  (phi-phi)*, onde se tem as seguintes fugacidades:

$$\hat{f}_i^v = y_i \hat{\phi}_i^v P \quad (16)$$

$$\hat{f}_i^l = x_i \hat{\phi}_i^l P \quad (17)$$

Da igualdade entre as equações (16) e (17), tem-se:

$$\begin{aligned} y_i \hat{\phi}_i^v P &= x_i \hat{\phi}_i^l P \\ y_i \hat{\phi}_i^v &= x_i \hat{\phi}_i^l \end{aligned} \quad (18)$$

O coeficiente de fugacidade pode ser calculado com o uso de uma equação  $PVT$  que represente convenientemente os fluidos reais em questão. O cálculo de  $\hat{\phi}_i^v$  é, portanto, imediato (desde que se tenha uma equação  $PVT$  para a mistura válida desde  $P=0$  até  $P$  do sistema). Já quando se deseja o cálculo de  $\hat{\phi}_i^l$ , entretanto, o problema se complica, pois é necessária uma equação  $PVT$  que represente bem a mistura desde  $P=0$  até a fase líquida, ou seja, a equação deve ser integrada desde um estado de gás ideal, passando

pelo vapor saturado, transição de fases até líquido saturado à  $T$  do sistema. Poucas equações satisfazem essa condição. Algumas correlações como as de Benedict-Webb-Rubin (para hidrocarbonetos), Soave e Peng-Robinson são as que fornecem melhores resultados. Mesmo com estes inconvenientes, esta abordagem *phi-phi* é utilizada com razoável frequência.

Ao longo do tempo, muitas relações *PVT* têm sido propostas na literatura. A maioria delas, no entanto, são ou totalmente ou parcialmente empíricas, impossibilitando seu uso generalizado.

Já para a fase líquida, a expressão para o coeficiente de atividade em função da temperatura  $T$  e fração molar  $x_i$ , é geralmente obtida a partir de um modelo para a *Energia Livre de Gibbs em Excesso*, conforme a equação (6). Nesses modelos, a energia de interação entre as moléculas é considerada na forma de parâmetros de interação binários, que são obtidos a partir do ajuste de dados experimentais (PRAUSNITZ et al., 1986). Estes modelos se distinguem em dois tipos:

1°: Modelos que contêm parâmetros obtidos no ajuste de dados experimentais de equilíbrio do sistema em estudo. Exemplos destes modelos são as equações de *Margules*, *van Laar*, *Wilson*, *UNIQUAC* e *NRTL*;

2°: Modelos que contêm parâmetros obtidos a partir dos grupos presentes nas moléculas que constituem cada componente do sistema em estudo. Exemplos destes modelos são os denominados métodos de contribuição de grupos, *UNIFAC* e *ASOG*.

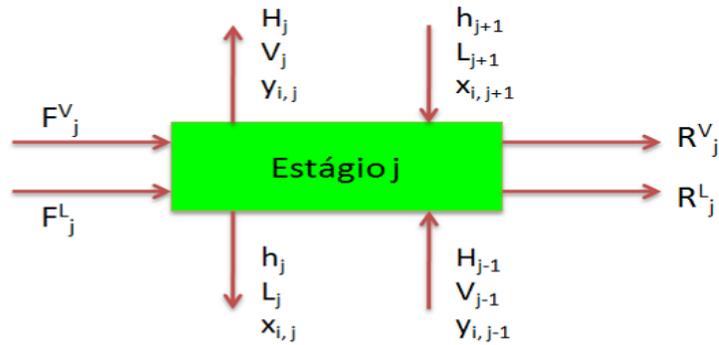
## 2.6 Modelagem de colunas de destilação em regime estacionário

O modelo matemático clássico para uma coluna de destilação inclui equações básicas: balanço de massa (M), relações de equilíbrio (E), o somatório das frações molares (S) e o balanço de energia (H). Essas equações são normalmente designadas de equações MESH (BRITO, 1997).

A Figura 6 mostra a representação esquemática de um prato, onde o número de estágios foi numerado da base para o topo da coluna. Seguindo a estrutura desenvolvida por Naphtali e Sandholm (1971), são mostradas as funções discrepâncias,  $D_1$ ,  $D_2$  e  $D_3$  (que se aproximam de zero quando o

método numérico converge), obtidas a partir dos balanços e das relações de equilíbrio:

**Figura 6** - Representação esquemática de um estágio genérico.



Fonte - Elaborado pelo autor.

Onde,

F é a alimentação, L é a vazão de líquido, V é a vazão de vapor, R é a vazão de retirada lateral, H é a entalpia do vapor, h é a entalpia do líquido, x é a fração molar do componente *i* no líquido, y é a fração molar do componente *i* no vapor.

Balanço de massa para o componente *i* no estágio *j*:

$$D1_{i,j} = L_{i,j} \cdot x_{i,j+1} + V_{j-1} \cdot y_{j-1} - L_j \cdot x_{i,j} - V_j \cdot y_{i,j} + F_j^L \cdot x_{i,j}^F + F_j^V \cdot y_{i,j}^F - R_j^V \cdot y_{i,j} - R_j^L \cdot x_{i,j} = 0 \quad (19)$$

Balanço global de energia no prato *j*:

$$D2_j = L_{i,j} \cdot h_{j+1} + V_{j-1} \cdot H_{j-1} - L_j \cdot h_j - V_j \cdot H_j + F_j^L \cdot h_j^F + F_j^V \cdot H_j^F - R_j^V \cdot H_j - R_j^L \cdot h_j = 0 \quad (20)$$

Relações de equilíbrio:

$$D3_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j} \cdot x_{i,j} = 0 \quad (21)$$

Brito (1997) e Pescarini (1996), em seus trabalhos, fizeram uso dos conceitos de eficiência de prato de Murphree. A definição de Murphree relaciona o comportamento de um estágio real com o de um estágio ideal, admitindo-se que o líquido esteja completamente misturado no prato. A

eficiência pode ser definida para ambas as fases, sendo que para a fase gasosa pode ser escrita como:

$$\eta_{i,j}^V = \frac{y_{i,j} - y_{i,j+1}}{y_{i,j}^* - y_{i,j+1}} \quad (22)$$

e para a fase líquida como sendo:

$$\eta_{i,j}^L = \frac{x_{i,j-1} - x_{i,j}}{x_{i,j-1}^* - x_{i,j}} \quad (23)$$

Onde,

$\eta$  é a eficiência;

$x$  é a fração molar no seio da fase líquida;

$x^*$  é a fração molar de líquido que está em equilíbrio com  $y$ ;

$y$  é a fração molar no seio da fase vapor;

$y^*$  é a fração molar de vapor que está em equilíbrio com  $x$ .

## 2.7 Modelagem de colunas de destilação em regime transiente

Brito (1997) fez um levantamento sobre dinâmica de colunas de destilação. De acordo com seus relatos, o interesse pela dinâmica de colunas de destilação vem desde a década de 1970.

Gani et al. (1986) publicaram trabalhos nessa área. Em seus artigos, descrevem modelos, tratam do aspecto numérico e também estudam partidas e paradas de colunas de destilação. Choe e Luyben (1987) fizeram uma comunicação onde comparavam o efeito de considerar ou não o *holdup* da fase vapor desprezível. Eles chegaram à conclusão de que o *holdup* da fase vapor somente tem influência quando a densidade do vapor se torna significativa quando comparada com a do líquido. Isto acontece, normalmente, para pressões entre 5 e 10 atm.

Um dos objetivos do estudo da dinâmica de um processo é definir seu sistema de controle. Skogestad e Morari (1988) avaliaram a dinâmica de colunas de destilação, abordando exclusivamente o aspecto do controle.

Em simuladores dinâmicos de colunas, um conjunto de equações diferenciais e algébricas deve ser resolvido. Perregaard et al. (1992) avaliaram duas formas de resolver esse sistema de equações algébrico-diferenciais (DAE - *Differential-Algebraic-Equations*): a primeira resolve os dois tipos de equações simultaneamente. Na segunda estratégia, o sistema DAE é transformado em um sistema de equações diferenciais ordinárias (ODE - *Ordinary-Differential-Equations*), com uma convergência à parte das equações algébricas.

Staudt (2007) estudou a partida de colunas, bem como estratégias de controle para o processo. Outras referências recentes que tratam do tema são Lu et al. (2011), Gil et al. (2012), Luyben (2012).

## **2.8 Simuladores de processos**

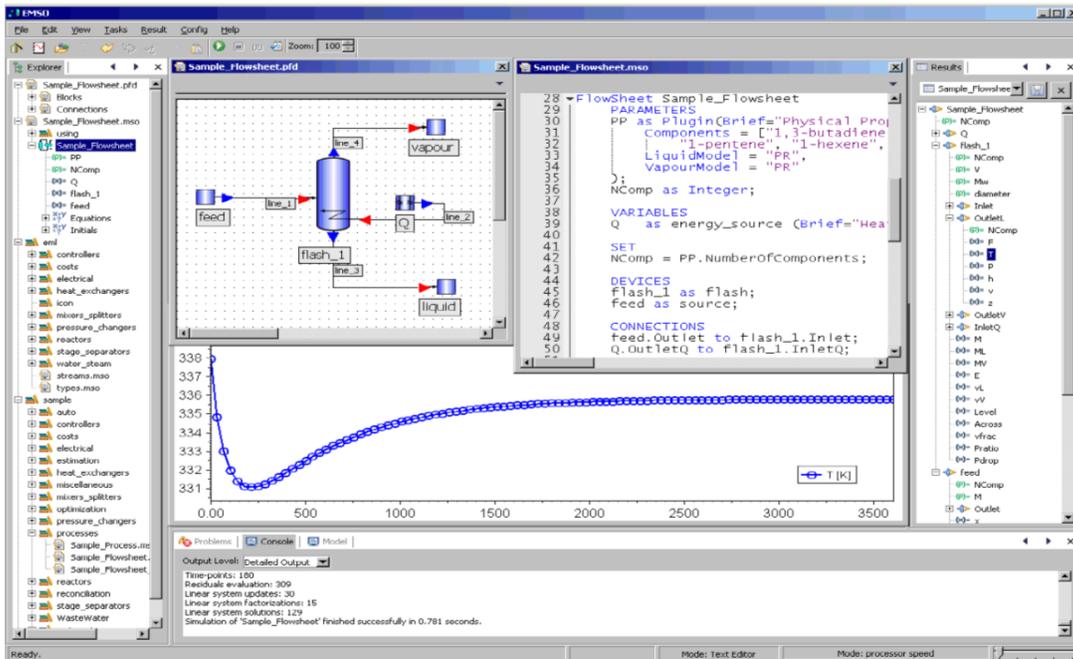
Simuladores comerciais populares, como os aplicativos Aspen Plus<sup>®</sup> e Aspen Hysys<sup>®</sup>, baseiam-se na arquitetura modular, onde a convergência de ciclos da planta é feita de modo iterativo. Já nos simuladores globais, a convergência de ciclos não é questão relevante, uma vez que todas as equações são resolvidas simultaneamente. Enquanto simuladores modulares podem incorporar rotinas de convergência específicas para cada módulo, os simuladores baseados em equações, por resolvê-las todas simultaneamente, devem necessariamente empregar algoritmos mais genéricos. Para processos de destilação, existem técnicas clássicas para auxiliar na convergência do problema, que podem ser mais facilmente incorporadas em simuladores modulares do que em globais.

## **2.9 Simulador de processos EMSO**

No simulador EMSO (*Environment for Modeling, Simulation and Optimization*), todos os modelos são implementados em uma linguagem de modelagem simples, e podem ser inspecionados e editados livremente pelo usuário.

O EMSO é um simulador de processos de enfoque global, que utiliza a abordagem baseada em equações. Seus modelos matemáticos, tanto os internos ao ambiente como os desenvolvidos *ad hoc*, são acessíveis ao usuário (SOARES, 2003). Essas características são importantes para aplicações em pesquisa e desenvolvimento, onde constantemente são estudados equipamentos não convencionais. O EMSO possui outras características que o tornam flexível em aplicações, como a possibilidade de se adicionarem plug-ins na forma de bibliotecas dinâmicas (*dll's*), para realizar cálculos que não são possíveis ou são pouco práticos dentro da linguagem de modelagem do EMSO (RODRIGUES et al., 2006). Outra possibilidade é adicionar novos solvers e/ou rotinas de otimização ao simulador. Esta plataforma pode ser usada em simulações estacionárias e dinâmicas, na estimação de parâmetros, reconciliação de dados, otimização estacionária e dinâmica, dentre outros. Sua interface gráfica facilita a comunicação com o usuário, tornando-se ágil e de fácil manuseio (veja a Figura 7). O EMSO, faz parte do projeto ALSOC (*Ambiente Livre para Simulação, Otimização e Controle*), o qual se propõe a desenvolver continuamente um ambiente integrado de síntese, modelagem, simulação, controle e otimização de processos, com características de modularidade, reutilização e interfaceamento padrão. O EMSO se encontra disponível de forma livre e gratuita no portal ALSOC: <http://www.enq.ufrgs.br/trac/alsoc>.

Figura 7 - Interface gráfica do simulador EMSO.

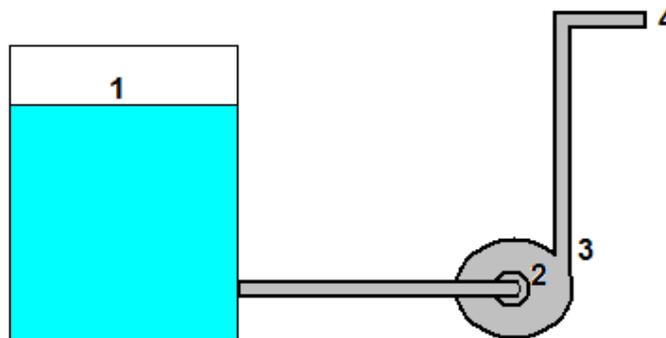


Fonte - SECCHI; BISCAIA JR, 2009.

## 2.10 Bombas centrífugas

As bombas centrífugas são conhecidas por fornecerem energia cinética aos líquidos no rotor e por transformarem essa energia em elevação de pressão na carcaça. Dessa forma pode-se aplicar o balanço de Energia Mecânica ao modelo genérico mostrado na Figura 8, onde o líquido escoa do ponto 1 (nível da dorna volante) até o ponto 4 (entrada da coluna AA1D).

Figura 8 - Sistema de bombeamento do vinho.



Fonte - Elaborado pelo autor.

A energia mecânica ( $E$ ), expressa em unidades de carga (energia por peso), em qualquer ponto  $i$  pode é dada pela relação 24:

$$E_i = \frac{P_i}{\rho g} + \frac{v_i^2}{2g} + z_i \quad (24)$$

No contexto da figura anterior (Figura 8), resulta que a altura manométrica total do sistema em função da vazão,  $H_s$ , seja:

$$H_s = E_3 - E_2 \quad (25)$$

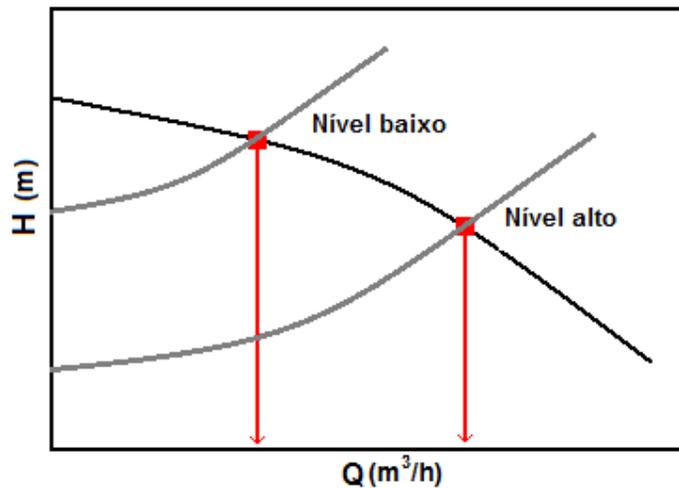
Essa relação pode ser levada para os pontos extremos pela equação de Bernoulli, onde  $lw_{12}$  e  $lw_{34}$  são, respectivamente, as perdas de carga na sucção (trecho 1-2, Figura 8) e no recalque da bomba (trecho 3-4, Figura 8).

$$H_s = E_4 + lw_{34} - E_1 + lw_{12} \quad (26)$$

$$H_s = (z_4 - z_1) \frac{(P_4 - P_1)}{\rho g} + \frac{v_4^2}{2g} - \frac{v_1^2}{2g} \quad (27)$$

Da equação 27 resulta que o sistema fica dependente de  $Z_1$ , o nível de fluido na dorna volante. Neste contexto, a energia cinética no ponto 1 pode ser desconsiderada, visto que a velocidade ali é bem pequena em relação ao ponto 4. A Figura 9 mostra o efeito na vazão na movimentação do ponto de operação do sistema de alimentação.

**Figura 9** - Movimentação do ponto de operação do sistema de alimentação, de acordo com o nível de vinho na dorna.



Fonte - Elaborado pelo autor.

## 2.11 Controle de processos

As plantas químicas, em sua essência, operam de forma que atendam a determinadas especificações, sejam estas impostas pelo projeto e pelas condições técnicas, econômicas e/ou sociais. Em qualquer configuração de controle, o controlador é o atuador que recebe as informações das medidas e implementam as ações de controle apropriadas para ajustar os valores das variáveis manipuladas (STEPHANOPOULOS, 1984; KWONG, 2010). Basicamente, usam-se três tipos básicos de controladores: *Proporcional* (P), *Proporcional-Integral* (PI) e *Proporcional-Integral-Derivativo* (PID). No controlador Proporcional (P), a saída é proporcional ao erro. No Controlador Proporcional-Integral (PI), o sinal de atuação relacionado ao erro é dado pelo termo Proporcional (controlador P) mais um termo de integração desse erro. Já nos controladores Proporcional-Integral-Derivativo (PID), consideram-se os termos usados no controlador PI mais um termo diferencial do erro.

Existem outras técnicas de controle, como por exemplo, o MBC (*Model Based Control*), entretanto estas não fazem parte do escopo desta dissertação.

### 3 METODOLOGIA

Boa parte do trabalho de simulação nesta dissertação foi desenvolvida no ambiente EMSO, no qual todos os modelos pré-existentes são rigorosos, prato-a-prato, se baseiam na consideração de equilíbrio termodinâmico entre as fases líquida e vapor (incluindo eficiências de Murphree), e permitem cálculos referentes à hidráulica de pratos.

As simulações foram realizadas para duas situações: a) estudo da presença do óleo fúsel na carga da coluna, simulada como apenas a coluna AA1D e b) estudo do efeito da queda do nível da dorna volante e da variação da concentração do vinho pela adição alternada de soluções diluídas e concentradas à dorna. Esta análise buscou identificar as perturbações provocadas pela variação na vazão, na concentração e na temperatura de entrada, o que por si só justifica o uso de um simulador robusto para a análise de regimes transientes.

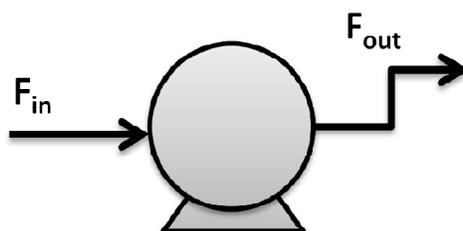
A seguir, nos tópicos 3.1 e 3.1.1, segue a descrição matemática de alguns modelos dos equipamentos usados nesta dissertação. Vale ressaltar que os modelos dos pratos, refeedor, condensador, splitter, bomba do refluxo da coluna, controladores PID e as correntes do processo estão disponíveis na biblioteca de modelos do simulador EMSO (EML - EMSO Model Library), os quais podem ser acessados e manipulados facilmente pelo usuário.

#### 3.1 Modelagem matemática dos equipamentos

##### Bomba

Um modelo de bomba (Figura 10) foi usado para introduzir a corrente de destilado na coluna de destilação. O modelo inclui um acréscimo de pressão da sua corrente de saída com relação à corrente de entrada.

**Figura 10** - Modelo esquemático de uma bomba.



Fonte - Adaptado de STAUDT, 2007.

As equações que regem este modelo podem ser visualizadas como seguem, onde temos o balanço de massa (equações 28 e 29), entalpia (equação 30), pressão (equação 31) e massa específica (equação 32).

$$F_{in} = F_{out} \quad (28)$$

$$z_{in_i} = z_{out_i} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (29)$$

$$h_{out} = h_{in} + \frac{\Delta P}{\rho} * M_w \quad (30)$$

$$P_{out} = P_{in} + \Delta P \quad (31)$$

$$\frac{1}{\rho} = \frac{(1-v)}{\rho^L} + \frac{v}{\rho^V} \quad (32)$$

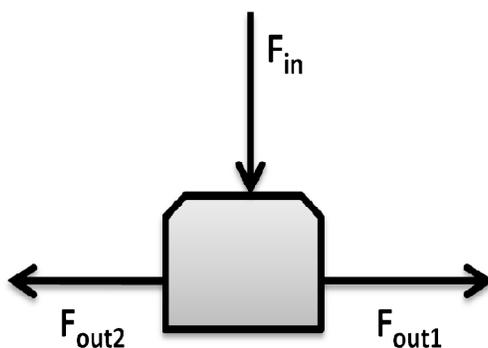
Onde,

$M_w$  é a massa molar média da mistura,  $v$  é a fração vaporizada da corrente,  $\rho$  é a massa específica e os superscritos  $L$  e  $V$  são utilizados para especificar o caso líquido e vapor, respectivamente.  $h_{out}$  e  $h_{in}$  são as entalpias de saída e entrada, respectivamente.  $z_{in}$  e  $z_{out}$  são as frações molares de entrada e saída do componente  $i$ . A temperatura e a fração vaporizada da corrente que sai da bomba são calculadas pelo pacote termodinâmico (pacote VRTherm, que é uma biblioteca de rotinas para cálculos termodinâmicos), fazendo uso de funções externas ao simulador, no caso funções de *plugins*.

### Splitter (divisor de correntes)

Na Figura 11 pode ser visualizado um esquema simplificado de um splitter, que é um divisor de correntes, que é utilizado em modelos de colunas de destilação para separar a corrente de topo em destilado e refluxo. Ou seja, no *splitter*, a corrente de entrada se separa em duas correntes de saída. É necessário especificar um valor da fração (*frac*) do quanto de  $F_{in}$  irá para uma das correntes de saída.

**Figura 11** - Modelo esquemático de um *splitter*.



Fonte - Adaptado de STAUDT, 2007.

A seguir, seguem as equações relacionadas a este equipamento.

$$F_{out2} = F_{in} \cdot frac \quad (33)$$

$$F_{out1} + F_{out2} = F_{in} \quad (34)$$

$$T_{out1} = T_{in} \quad (35)$$

$$T_{out2} = T_{in} \quad (36)$$

$$P_{out1} = P_{in} \quad (37)$$

$$P_{out2} = P_{in} \quad (38)$$

$$z_{out1i} = z_{in_i} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (39)$$

$$z_{out2i} = z_{in_i} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (40)$$

$$h_{out1} = h_{in} \quad \text{ou} \quad h_{out1} = h(T_{out1}, P_{out1}, z_{out1}) \quad (41)$$

$$h_{out2} = h_{in} \quad \text{ou} \quad h_{out2} = h(T_{out2}, P_{out2}, z_{out2}) \quad (42)$$

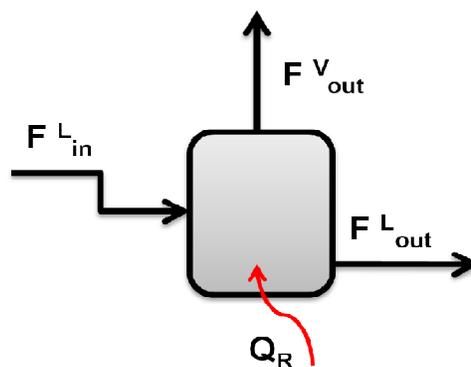
$$v_{out1} = v_{in} \quad \text{ou} \quad v_{out1} = v(T_{out1}, P_{out1}, z_{out1}) \quad (43)$$

$$v_{out2} = v_{in} \quad \text{ou} \quad v_{out2} = v(T_{out2}, P_{out2}, z_{out2}) \quad (44)$$

### Refervedor

O modelo do refervedor usado nesta dissertação foi o de um refervedor dinâmico, representando um refervedor do tipo *Kettle* (Figura 12). O refervedor recebe uma corrente de alimentação (vinda do fundo da coluna) e possui duas correntes de saída, uma líquida e outra vapor, além de receber calor. Este refervedor é considerado como mais um estágio de equilíbrio da coluna, em condições de mistura perfeita em ambas as fases. O modelo do refervedor é composto pelas equações 45 a 62.

**Figura 12** - Modelo esquemático de um refervedor.



Fonte - Adaptado de STAUDT, 2007.

Balanço molar por componente:

$$\frac{dM_i}{dt} = F_{in}^L \cdot x_{in_i} - F_{out}^L \cdot x_{out_i} - F_{out}^V \cdot y_{out_i} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (45)$$

Balanço de energia:

$$\frac{dE}{dt} = F_{in}^L \cdot h_{in}^L - F_{out}^L \cdot h_{out}^L - F_{out}^V \cdot h_{out}^V + Q_R \quad (46)$$

Acúmulos:

$$M_i = M^L \cdot x_{out_i} + M^V \cdot y_{out_i} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (47)$$

$$E = M^L \cdot h_{out}^L + M^V \cdot h_{out}^V - P_{out}^L \cdot V_{ref} \quad (48)$$

Restrições das frações molares:

$$\sum_i x_{out_i} = 1 \quad (49)$$

$$\sum_i x_{out_i} = \sum_i y_{out_i} \quad (50)$$

Equilíbrio químico, mecânico e térmico:

$$\hat{\phi}_i^L \cdot x_{out_i} = \hat{\phi}_i^V \cdot y_{out_i} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (51)$$

$$P_{out}^L = P_{out}^V \quad (52)$$

$$T_{out}^L = T_{out}^V \quad (53)$$

Restrições geométricas:

$$V_{ref} = M^L \cdot V^L + M^V \cdot V^V \quad (54)$$

Nível de líquido:

$$Level = \frac{M^L \cdot v^L}{A_{cross}} \quad (55)$$

Apesar disso, é necessário fazer os cálculos das propriedades termodinâmicas, que são calculadas através de rotinas externas, usando o VRTherm:

$$h_{out}^L = h^L(T_{out}^L, P_{out}^L, x_{out}) \quad (56)$$

$$h_{out}^V = h^V(T_{out}^V, P_{out}^V, y_{out}) \quad (57)$$

$$v_{out}^L = v^L(T_{out}^L, P_{out}^L, x_{out}) \quad (58)$$

$$v_{out}^V = v^V(T_{out}^V, P_{out}^V, y_{out}) \quad (59)$$

$$\hat{\phi}_i^L = \hat{\phi}_i^L(T_{out}^L, P_{out}^L, x_{out}) \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (60)$$

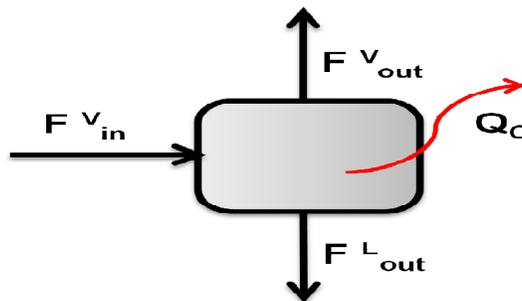
$$\hat{\phi}_i^V = \hat{\phi}_i^V(T_{out}^V, P_{out}^V, y_{out}) \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (61)$$

$$\rho^V = \rho^V(T_{out}^V, P_{out}^V, y_{out}) \quad (62)$$

### Condensador

Um modelo de condensador dinâmico (Figura 13) foi usado e suas equações básicas estão expostas a seguir:

**Figura 13** - Modelo esquemático de um condensador dinâmico.



Fonte - Adaptado de STAUDT, 2007.

Balanço molar por componente:

$$\frac{dM_i}{dt} = F_{in}^V \cdot y_{in_i} - F_{out}^L \cdot x_{out_i} - F_{out}^V \cdot y_{out_i} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (63)$$

Balanço de energia:

$$\frac{dE}{dt} = F_{in}^V \cdot h_{in}^V - F_{out}^L \cdot h_{out}^L - F_{out}^V \cdot h_{out}^V + Q_C \quad (64)$$

Acúmulos:

$$M_i = M^L \cdot x_{out_i} + M^V \cdot y_{out_i} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (65)$$

$$E = M^L \cdot h_{out}^L + M^V \cdot h_{out}^V - P_{out}^L \cdot V_{cond} \quad (66)$$

Restrições das frações molares:

$$\sum_i x_{out_i} = 1 \quad (67)$$

$$\sum_i x_{out_i} = \sum_i y_{out_i} \quad (68)$$

Equilíbrio químico, mecânico e térmico:

$$\widehat{\phi}_i^L \cdot x_{out_i} = \widehat{\phi}_i^V \cdot y_{out_i} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (69)$$

$$P_{out}^L = P_{out}^V \quad (70)$$

$$T_{out}^L = T_{out}^V \quad (71)$$

Restrições geométricas:

$$V_{cond} = M^L \cdot v^L + M^V \cdot v^V \quad (72)$$

Nível de líquido:

$$Level = \frac{M^L \cdot v^L}{A_{cross}} \quad (73)$$

Assim como no refeedor, os cálculos das propriedades termodinâmicas são feitos através de rotinas externas, usando o VRTherm:

$$h_{out}^L = h^L(T_{out}^L, P_{out}^L, x_{out}) \quad (74)$$

$$h_{out}^V = h^V(T_{out}^V, P_{out}^V, y_{out}) \quad (75)$$

$$v_{out}^L = v^L(T_{out}^L, P_{out}^L, x_{out}) \quad (76)$$

$$v_{out}^V = v^V(T_{out}^V, P_{out}^V, y_{out}) \quad (77)$$

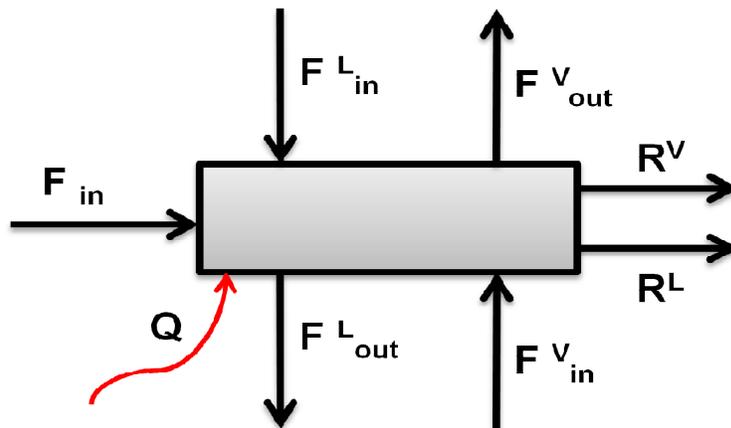
$$\hat{\phi}_i^L = \hat{\phi}_i^L(T_{out}^L, P_{out}^L, x_{out}) \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (78)$$

$$\hat{\phi}_i^V = \hat{\phi}_i^V(T_{out}^V, P_{out}^V, y_{out}) \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (79)$$

#### Estágio de Equilíbrio (Prato)

O modelo de estágio usado nesta dissertação foi utilizado com base no trabalho de Gani et al. (1986), descrito por Staudt (2007). Na Figura 14 se encontra o esquema de um prato.

**Figura 14** - Representação esquemática de um estágio genérico.



Fonte - Adaptado de STAUDT, 2007.

Balanço molar por componente:

$$\frac{dM_i}{dt} = F_{in} \cdot z_{in_i} + F_{in}^L \cdot x_{in_i} + F_{in}^V \cdot y_{in_i} - F_{out}^L \cdot x_{out_i} - F_{out}^V \cdot y_{out_i} - R^L \cdot x_{out_i} - R^V \cdot y_{out_i}$$
$$i = 1, 2, \dots, c \quad (80)$$

Balanço de energia:

$$\frac{dE}{dt} = F_{in} \cdot h_{in} + F_{in}^L \cdot h_{in}^L + F_{in}^V \cdot h_{in}^V - F_{out}^L \cdot h_{out}^L - F_{out}^V \cdot h_{out}^V - R^L \cdot h_{out}^L - R^V \cdot h_{out}^V + Q$$
$$(81)$$

Acúmulos:

$$M_i = M^L \cdot x_{out_i} + M^V \cdot y_{out_i} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (82)$$

$$E = M^L \cdot h_{out}^L + M^V \cdot h_{out}^V - P_{out}^L \cdot V_{tray} \quad (83)$$

Restrições das frações molares:

$$\sum_i x_{out_i} = 1 \quad (84)$$

$$\sum_i x_{out_i} = \sum_i y_{out_i} \quad (85)$$

Equilíbrio químico, mecânico e térmico:

$$\hat{\phi}_i^L \cdot x_{out_i} = \hat{\phi}_i^V \cdot y_{eq_i} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (86)$$

$$P_{out}^L = P_{out}^V \quad (87)$$

$$T_{out}^L = T_{out}^V \quad (88)$$

Eficiência de Murphree:

$$E_{MV_i} = \frac{y_{out_i} - y_{in_i}}{y_{eq_i} - y_{in_i}} \quad (89)$$

Restrições geométricas:

$$V_{tray} = M^L \cdot v^L + M^V \cdot v^V \quad (90)$$

Nível de líquido:

$$Level = \frac{M^L \cdot v^L}{A_p} \quad (91)$$

Os cálculos das propriedades termodinâmicas foram feitos através de rotinas externas, usando o VRTherm:

$$h_{out}^L = h^L(T_{out}^L, P_{out}^L, x_{out}) \quad (92)$$

$$h_{out}^V = h^V(T_{out}^V, P_{out}^V, y_{out}) \quad (93)$$

$$v_{out}^L = v^L(T_{out}^L, P_{out}^L, x_{out}) \quad (94)$$

$$v_{out}^V = v^V(T_{out}^V, P_{out}^V, y_{out}) \quad (95)$$

$$\hat{\Phi}_i^L = \hat{\Phi}_i^L(T_{out}^L, P_{out}^L, x_{out}) \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (96)$$

$$\hat{\Phi}_i^V = \hat{\Phi}_i^V(T_{out}^V, P_{out}^V, y_{out}) \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (97)$$

No modelo de prato utilizado, tem-se que  $A_p$  é a área útil do prato (área total do prato - área do *downcomer*),  $V_{tray}$  é o volume total do prato,  $Level$  é o nível de líquido e  $y_{eqi}$  é a composição do vapor que está em equilíbrio com o líquido. Mesmo assim, ainda se fazem necessárias duas equações (equações 98 e 99) para o cálculo das vazões de líquido e vapor do prato que são funções das propriedades físicas dos fluidos, da geometria do prato, da queda de pressão e do acúmulo de líquido em cada estágio.

$$F^L = F^L(M, geometria, propriedades físicas) \quad (98)$$

$$F^V = F^V(\Delta P, geometria, propriedades físicas) \quad (99)$$

### 3.1.1 Hidráulica de Pratos

Alguns modelos de cálculos referentes à hidráulica de pratos estão bem implementados no EMSO, os quais podem ser encontrados em Staudt (2007). Nesta dissertação, utilizaram-se modelos de pratos perfurados, fazendo uso das correlações de Reepmeyer et al. (2003) para o cálculo da queda de pressão em função da vazão de vapor ( $F^V$ ) saindo do prato (equação 100).

$$F^V = \frac{A_h}{v^V} \cdot \sqrt{\frac{P_{in}^V - P_{out}^V}{\rho^V \cdot \alpha}} \quad (100)$$

Tem-se que,

$A_h$  é a área total dos furos do prato;

$v^V$  é o volume de vapor no prato;

$\alpha$  é o coeficiente de queda de pressão no prato seco, utilizado como parâmetro de ajuste.

Com relação à vazão de líquido, nesta dissertação, foi usada a equação (101), apresentada por Wang et al. (2003). A altura de líquido, *Level*, no prato foi calculada através da equação 102, baseada em Locket (1986).

$$F^L = \alpha_w \cdot l_w \cdot \frac{\left(\frac{Level - \beta \cdot h_w}{\beta}\right)^{3/2}}{v^L} \quad (101)$$

$$Level = A \cdot h_w + B \cdot F_S + C \cdot \frac{Q^L}{l_w} + D \quad (102)$$

Onde  $\alpha_w$  e  $\beta$  são parâmetros de ajuste do modelo; *Level* é o nível de líquido no prato (m);  $l_w$  é o comprimento do vertedouro (m);  $h_w$  é a altura do vertedouro (m);  $F_S$  é fator superficial dos parâmetros geométricos,  $h_w$  e  $l_w$ , e da vazão volumétrica de líquido,  $Q^L$ .

Os parâmetros A, B, C e D da equação 102 variam conforme o tipo de prato e mistura a ser destilada. Alguns valores podem ser encontrados em Lockett (1986). Os parâmetros dos modelos utilizados se encontram disponíveis na biblioteca do EMSO.

### **3.2 Modelos termodinâmicos usados**

Como os equipamentos de destilação operam em pressões baixas ou moderadas (próximas à atmosférica), optou-se pela formulação "gama-fi" do equilíbrio líquido vapor (ELV), conforme descrito no tópico 2 desta dissertação.

Para a execução das simulações do processo de destilação no EMSO, utilizou-se o pacote termodinâmico VRTherm (VRTECH, 2005). Considerando os modelos disponíveis no VRTherm, para prever o ELV da mistura, foi utilizado o modelo termodinâmico UNIFAC-Dortmund/SRK (o qual usa o UNIFAC modificado para os cálculos da fase líquida, e a equação cúbica de estado de Redlich-Kwong para os cálculos da fase vapor). Esses modelos foram descritos no tópico 2 desta dissertação.

Para testar os modelos termodinâmicos utilizados, foram usados dados experimentais do ELV de misturas binárias para os componentes presentes na carga da coluna, que foram comparados com resultados do cálculo do ELV obtidos no EMSO, considerando as misturas binárias *etanol-água*, *etanol-álcool isoamílico* e *água-álcool isoamílico*. Os dados experimentais foram obtidos na coletânea DECHEMA (GMEHLING e at., 1988; GMEHLING e at., 1982).

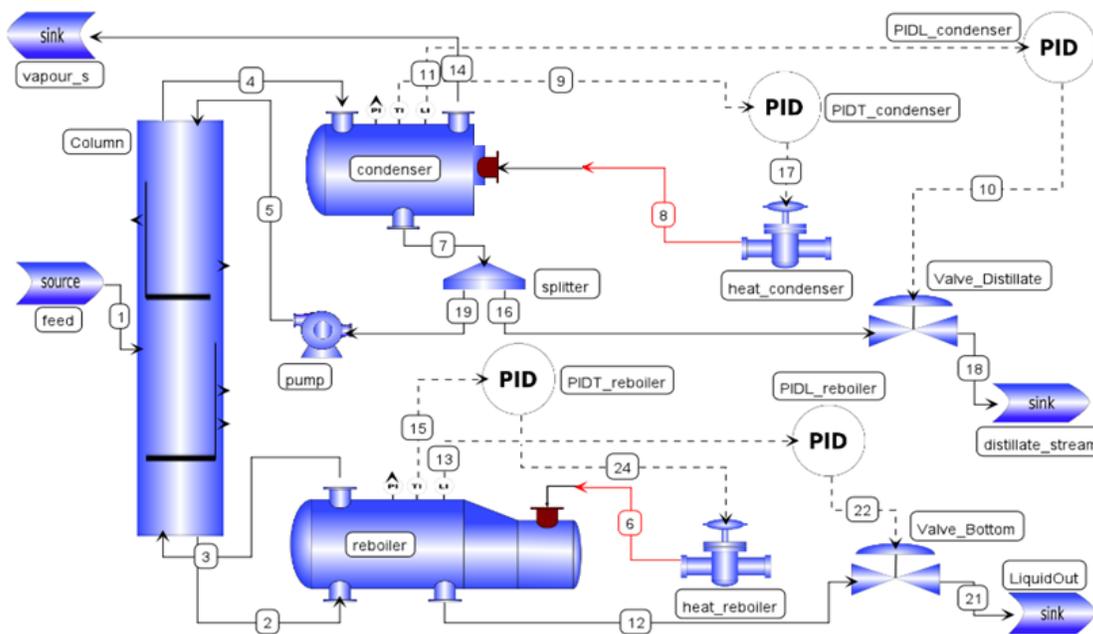
### **3.3 Sistemas estudados na simulação do processo de destilação de etanol**

#### **3.3.1 Sistema 1**

Na Figura 15 encontra-se o esquema do sistema estudado na primeira etapa da Dissertação. O modelo da coluna de destilação foi construído através do conceito de composição (derivado da Programação Orientada a Objetos, OOP), uma das funcionalidades do EMSO. Com isso, todas as unidades da coluna, ou seja, os estágios de equilíbrio, trocador de calor, splitters, etc., foram modelados. Assim, foi gerado um conjunto de sub-modelos que conectados

entre si formam o modelo de todo o sistema de separação em análise. Foi utilizada a eficiência de prato de Murphree para a fase vapor com um valor constante para todos os estágios igual a 1. Foram também implementadas as seguintes estruturas de controle PID: controle de nível do condensador pela manipulação da vazão do produto de topo; controle de nível do refeedor através da manipulação da vazão do produto de fundo; controle das temperaturas do condensador e refeedor, manipulando suas respectivas cargas térmicas.

**Figura 15** - Fluxograma do processo de destilação de etanol.



Fonte - Elaborado pelo autor.

Foram feitas, no EMSO, simulações dinâmicas do processo de destilação da mistura etanol-água, e em seguida foi adicionado o terceiro componente (álcool isoamílico) para verificar a sua influência nas respostas. As simulações foram também realizadas em regime estacionário no simulador de processos Aspen Plus® (versão 7.3) da Aspen Tech, utilizando o módulo RadFrac, que é um modelo rigoroso disponível no Aspen Plus e que pode ser usado para vários tipos de operações de fracionamento líquido-vapor. O modelo termodinâmico utilizado no EMSO foi o UNIFAC-Dortmund/SRK, e no Aspen Plus foi o UNIF-DMD (Dortmund Modified UNIFAC-RKS). A

configuração das colunas utilizadas em ambos os simuladores está na Tabela 2. As composições do vinho utilizadas neste estudo se encontram na Tabela 3.

Optou-se pelo aquecimento com um refulvedor para se evitar o efeito diluidor na vinhaça com borbotagem de vapor d'água.

O comprimento e a altura do vertedouro do prato foi de, respectivamente, 2 e 0,4 metros.

**Tabela 2** - Configuração do Sistema 1.

	Coluna	
	AA1D (EMSO)	AA1D (Aspen Plus)
nº de pratos	38	38
Refulvedor parcial	1	1
Q <sub>Refulvedor</sub> (kW)	Controlado	230
Condensador total	1	1
Prato de alimentação	10	10
Razão de refluxo	10	10
Ef. Murphree vapor	1	1
Alimentação	T (°C)	95
	P(atm)	1,6
	F(kmol/h)	100

Fonte - Elaborado pelo autor.

**Tabela 3** - Frações molares dos principais componentes presentes na carga considerada neste trabalho e em uma carga típica industrial, desconsiderando a presença de eletrólitos.

Componente	Fração molar (este trabalho)	Fração molar (JUNQUEIRA, 2010)
Etanol	0,03950	0,03010
Água	0,96000	0,96850
Álcool isoamílico	0,00050	0,00043
Glicerol	-	0,00082
Glicose	-	0,00017

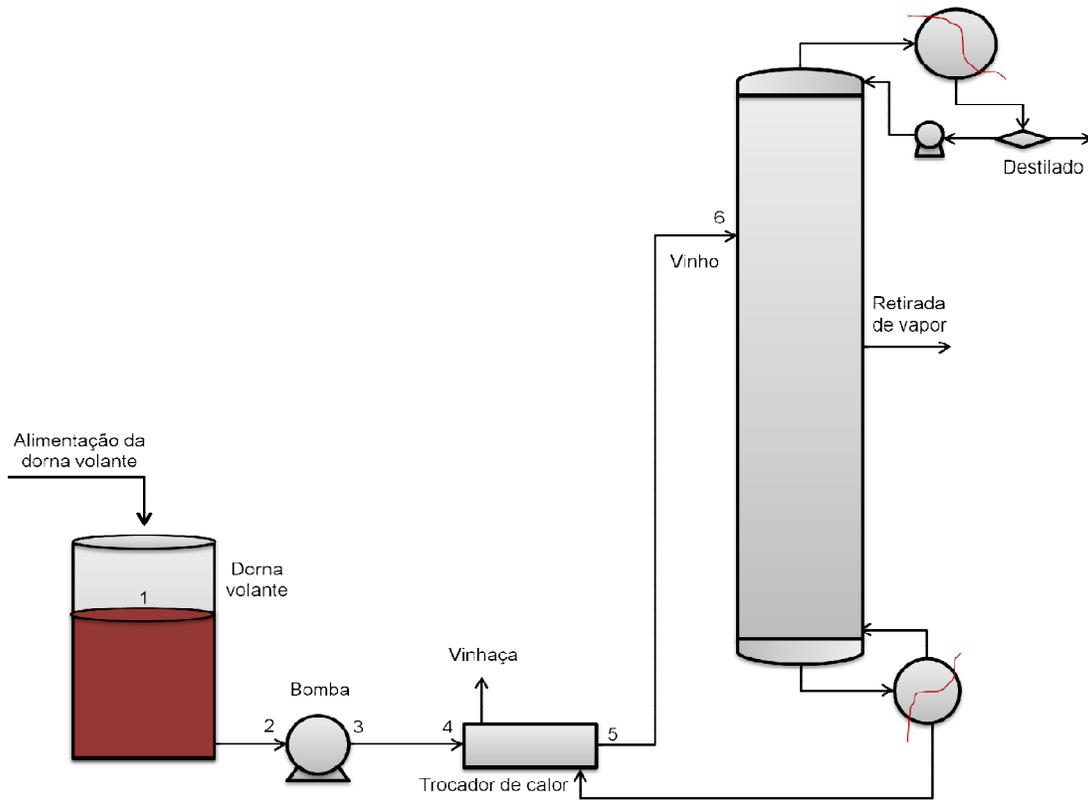
Fonte - JUNQUEIRA, 2010.

Escolheu-se trabalhar com as frações em base molar, pois os modelos utilizados no EMSO já preexistiam com base molar. As constantes dos controladores PID utilizados nas simulações foram as já existentes no EMSO (valores *default*).

### **3.3.2 Sistema 2**

A outra parte do desenvolvimento desta Dissertação diz respeito à implementação do sistema de bombeamento e alimentação da coluna do Sistema 1. Com isso foi modelado o sistema incluindo uma dorna volante, uma bomba centrífuga e um trocador de calor (trocador K), além da presença de retirada lateral de vapor na coluna, como pode ser visualizado na Figura 16. Também aqui optou-se pelo aquecimento com refervedor. O chaveamento da dorna, que pode ser entendido como abertura e fechamento da válvula da corrente de alimentação da dorna volante, é uma interessante opção para se estudar efeitos da oferta de carga para a coluna. Além do mais, o acoplamento entre um processo que se pode dizer semicontínuo/batelada alimentada (processo fermentativo) e um contínuo (processo de destilação) pode ser ajustado com o emprego da dorna volante, também conhecida como “tanque pulmão”.

**Figura 16 - Esquema do processo proposto no Sistema 2.**



Fonte - Elaborado pelo autor.

### 3.3.2.1 A dorna volante e a tubulação

Foi feita a modelagem da dorna volante, considerando o balanço de massa, descrito a seguir.

Balanço global de massa na dorna:

$$\frac{dV_{dorn}}{dt} = -F_{sa} + F_{en} * \frac{M_m}{\rho} \quad (103)$$

Balanço na dorna por componente  $i$ :

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{F_{sa}}{n} * (z_i - x_i) \quad (104)$$

$$x_i = \frac{n_i}{n} \quad (105)$$

$$n = \frac{\rho}{M_m} * \pi * \frac{D_d}{4} * Z_1 \quad (106)$$

Onde,

$V_{dom}$  é o volume de vinho na dorna volante ( $m^3$ );

$F_{sa}$  é a vazão de saída de vinho da dorna volante ( $m^3/h$ );

$F_{en}$  é a vazão de alimentação de vinho da dorna volante ( $kmol/h$ );

$M_m$  é a massa molar média da mistura ( $kg/kmol$ );

$\rho$  é a densidade da mistura ( $kg/m^3$ );

$x_i$  é a fração molar do componente  $i$  no vinho da dorna volante;

$z_i$  é a fração molar do componente  $i$  no vinho da alimentação da dorna volante;

$n_i$  é o número de mols do componente  $i$  no vinho;

$n$  é o número total de mols no vinho;

$Z_i$  é o nível de vinho na dorna volante (m);

As dimensões da dorna volante cilíndrica foram: 10 m de altura por 5 m de diâmetro. A vazão molar de vinho delevedurado para a recarga da dorna foi fixada em 500 kmol/h.

Nas Tabelas 4 e 5 se encontram dados referentes ao nível de cada ponto e os comprimentos dos trechos das tubulações do sistema.

**Tabela 4** - Configuração de cada ponto marcado no Sistema 2.

	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
Nível (m)	variável	0	0	0	0	10

Fonte - Elaborado pelo autor.

**Tabela 5** - Configuração de cada trecho do Sistema 2.

	Trecho 1→2	Trecho 3→4	Trecho 4→5	Trecho 5→6
Comprimento (m)	5	5	5	15
Diâmetro (m)	0,10	0,09	0,09	0,09

Fonte - Elaborado pelo autor.

### 3.3.2.2 A coluna

Na Tabela 6 encontram-se informações da coluna usada nesta etapa do trabalho. O comprimento e a altura do vertedouro do prato foi de, respectivamente, 2 e 0,4 metros.

**Tabela 6** - Configuração da coluna do Sistema 2.

COLUNA	
nº de pratos	38
Refervedor parcial	1
Q <sub>Refervedor</sub> (kW)	calculado
Condensador total	1
Prato de alimentação	7
Razão de refluxo	10
Ef. Murphree vapor	0,7
Estágio de retirada lateral	15

Fonte - Elaborado pelo autor.

### 3.3.2.3 A bomba centrífuga

A altura manométrica do sistema foi caracterizada através do balanço de energia mecânica, e pode ser verificado na equação 107. Percebe-se que ela fica dependente da energia nos pontos 1 e 6, bem como da perda de carga ao longo do caminho até a coluna de destilação.

$$H_s = E_6 - E_1 + \sum l w_{ij} \quad (107)$$

Onde,

$H_s$  é a altura manométrica do sistema, em metros;

$E_1$  é a energia mecânica no ponto 1, em metros;

$E_6$  é a energia mecânica no ponto 6, em metros;

$l w_{ij}$  é a perda de carga, em metros.

$$\sum lw_{ij} = lw_{12} + lw_{34} + lw_{45} + lw_{56} \quad (108)$$

As perdas de carga,  $lw_{ij}$ , foram calculadas pela equação 109 (Equação de Darcy).

$$lw = f \frac{(L + \sum L_{eq}) vel^2}{D \cdot 2g} \quad (109)$$

Onde,

$f$  é o fator de atrito;

$L$  é o comprimento da tubulação, em metros;

$L_{eq}$  é o comprimento equivalente em metros, devido às perda de carga localizadas (neste trabalho, o comprimento equivalente foi de 30 m);

$D$  é o diâmetro da tubulação, em metros (neste trabalho, on diâmetro da sucção foi de 10 cm, e no recalque, 9 cm);

$vel$  é a velocidade de escoamento de fluido, em m/s;

$g$  é a aceleração da gravidade, em  $m/s^2$ ;

O fator de atrito ( $f$ ) foi calculado em função do número de Reynolds. Para regimes de escoamento turbulento, utilizou-se a equação 110 (equação de Swamee-Jain).

$$f = \frac{0,25}{\left( \log \left( \frac{\varepsilon}{3,7D} + \frac{5,74}{Re^{0,9}} \right) \right)^2} \quad (110)$$

Onde,

$\varepsilon$  é a rugosidade absoluta do material da tubulação;

$Re$  é o número de Reynolds, dado pela equação 111:

$$Re = \frac{\rho \cdot vel \cdot D}{\mu} \quad (111)$$

$\rho$  é a densidade do fluido, em  $\text{kg/m}^3$ ;

$\mu$  é viscosidade do fluido (Pa.s).

Para regimes de escoamento laminar, o cálculo do fator de atrito foi feito através da equação 112 (fator de atrito de Darcy).

$$f = \frac{64}{\text{Re}} \quad (112)$$

A região de transição entre os regimes de escoamento foi admitida como parte da modalidade de escoamento turbulento.

Expandindo-se a equação 107, obtém-se a equação 113, que é a equação atualizada da curva do sistema.

$$H_s = \frac{(P_6 - P_1)}{\rho g} + \frac{(vel_6 - vel_1)}{2g} + (Z_6 - Z_1) + \sum lw_{ij} \quad (113)$$

Onde,

$Z_1$  é o nível de líquido na dorna volante, em metros;

$Z_6$  é a altura da alimentação na coluna de destilação, em metros;

$P_6$  é a pressão de alimentação, em atm;

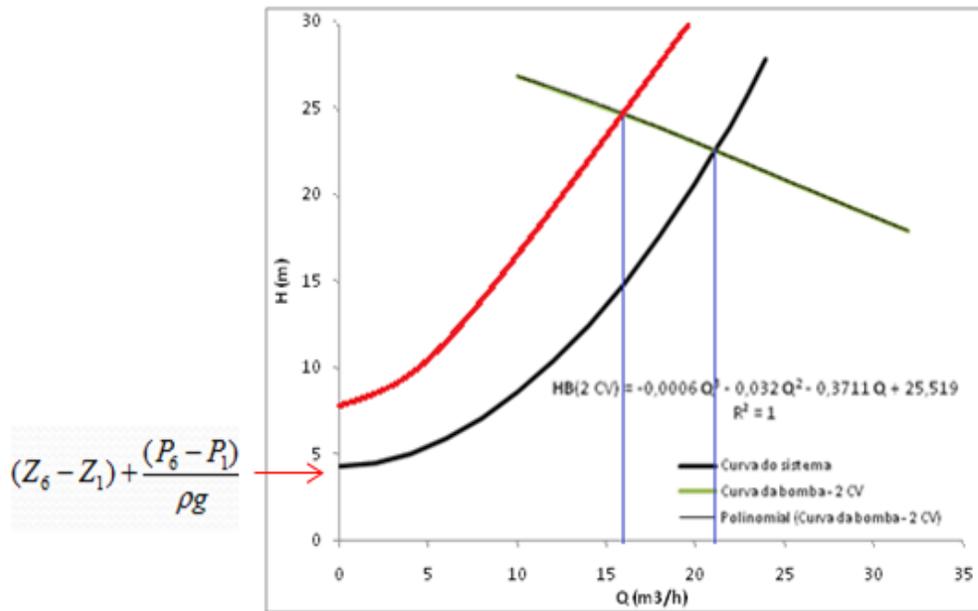
$P_1$  é pressão na superfície do nível  $Z_1$ , em atm;

$vel_6$  é a velocidade em  $Z_6$ , em m/s.

$vel_1$  é a velocidade em  $Z_1$ , em m/s.

Para que as condições do sistema fossem satisfeitas, escolheu-se uma bomba Schneider de 2 CV, modelo ME1-1420. A equação que relaciona a altura manométrica (m.c.a.) fornecida pela bomba em função da vazão volumétrica ( $\text{m}^3/\text{h}$ ) foi obtida através de um ajuste polinomial (Figura 17) dos dados fornecidos pelo fabricante. Como já foi mostrado no item 2, quando o volume da dorna varia, a vazão se altera, deslocando o ponto de operação (ver a curva em vermelho na Figura 17).

**Figura 17 -** Curvas do sistema e da bomba.



Fonte - Elaborado pelo autor.

### 3.3.2.4 O trocador K

O trocador de calor foi modelado de forma que recuperasse o calor da vinhaça, pré-aquecendo o vinho.

A área de troca térmica foi considerada igual a 5 m<sup>2</sup>, e o coeficiente de troca térmica foi extraído de Bspang (2012), conforme a Tabela 7. Escolheu-se o menor valor para U (W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup>), igual a 150, que se refere ao material tubular, pelo qual escoa líquido. Esta escolha foi feita para que fosse possível atuar com uma área de troca térmica maior, conforme a equação 114. Essa hipótese foi adotada para maximizar a troca térmica entre os dois fluidos. A equação 114 é a que rege essa troca.

$$Q = U \cdot A \cdot \Delta T_{mL} \tag{114}$$

Onde,

Q é o calor trocado entre os fluidos quente e frio, em kW;

U é o coeficiente global de troca térmica, em kW.m<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup>;

$A$  é a área de troca térmica, em  $m^2$ ;

$\Delta T_{mL}$  é a média logarítmica entre as temperaturas das correntes de entrada e saída do trocador de calor.

**Tabela 7** - Coeficiente global de troca térmica em trocadores de calor.

<b>Tipo</b>	<b>Condições de Aplicação</b>	<b><math>U</math> W/(m<sup>2</sup> K)</b>
Aquecimento ou resfriamento tubular	Gases a pressão atmosférica dentro e fora dos tubos	5-35
	Gases a alta pressão dentro e fora dos tubos	150-500
	Líquidos de um lado e gás a pressão atmosférica do outro lado dos tubos.	15-70
	Gás a alta pressão dentro dos tubos e líquido fora.	200-400
	Líquidos dentro e fora dos tubos.	150-1200
	Vapor fora e líquido dentro dos tubos	300-1200

Fonte - BSPANG, 2012.

Todas as simulações do Sistema 2 foram inicializadas com os resultados estacionários de uma simulação feita com uma dorna de diâmetro muito grande, de 500 m (este diâmetro possibilitou que a variação do nível da dorna não fosse significativa), com um vinho (etanol-água) contendo 5% em base molar de etanol. Assim, as simulações no Sistema 2 foram feitas em duas situações: Primeira situação: iniciavam-se as simulações com a dorna volante cheia de vinho a 5% de etanol (fração molar). Quando atingido um nível mínimo (50 cm) de vinho em seu interior, a alimentação era chaveada para uma segunda dorna contendo 5, 4, 3 e 2% de etanol (base molar). Em seguida, quando o líquido no interior dessa segunda dorna atingisse o nível mínimo de 50 cm, ligava-se a alimentação de um novo vinho de mesma composição da dorna (5, 4, 3 ou 2% molar de etanol). Quando o nível de vinho era ligeiramente inferior ao limite da dorna, fechava-se a alimentação. Assim, nestas simulações, o primeiro estágio de esvaziamento era distinto dos demais

(exceto para o caso em que as duas dornas tivessem 5% de etanol, feito apenas para verificar a consistência das respostas). Em todos os casos, a vazão de enchimento da dorna foi de 500 kmol/h.

Segunda situação: apenas uma dorna era disponível no sistema; o sistema foi inicializado com dados estacionários (incluindo a dorna volante) do vinho a 5% em fração molar de etanol. Ao se chegar a um nível mínimo, 50 cm, de vinho na dorna, era ligada a vazão de alimentação da dorna com vinho a 3% em fração molar de etanol. O balanço de massa transiente na dorna era resolvido, calculando-se a gradativa diluição da alimentação da coluna (no primeiro caso, essa perturbação era um degrau).

No Sistema 2 também foram implementadas estratégias de controle PID no topo e fundo da coluna. O nível de líquido do refeedor e do condensador foi controlado, manipulando-se a válvula da corrente de fundo e de destilado. As temperaturas do refeedor e do condensador foram controladas, manipulando suas respectivas cargas térmicas.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

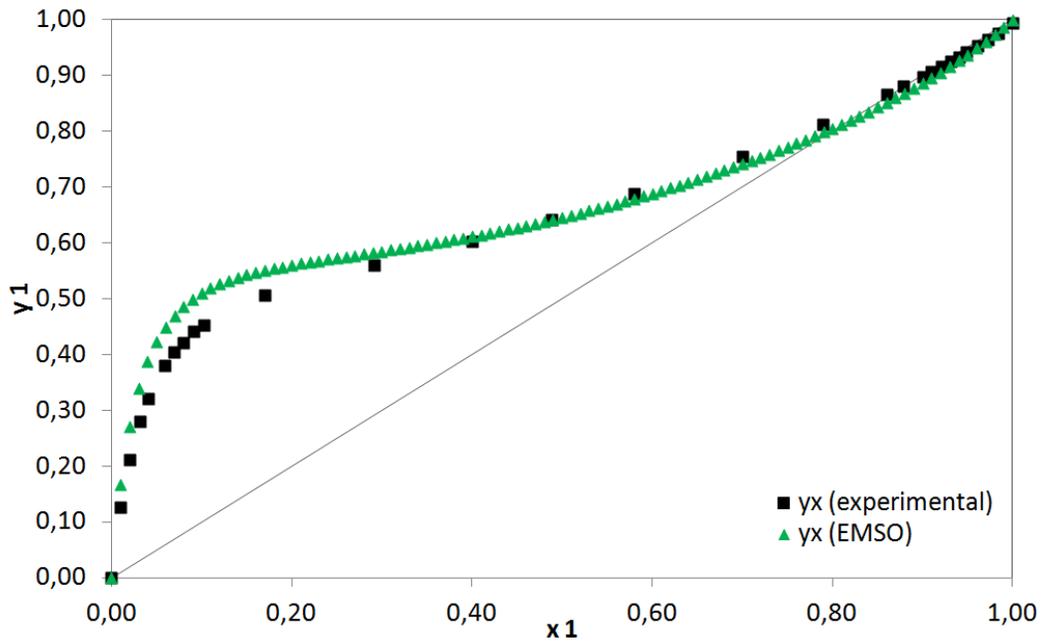
As simulações buscaram dois objetivos: 1) estudar os efeitos da presença de óleo fúsel, representado pelo álcool isoamílico, no vinho; 2) estudar os efeitos da variação de nível da dorna volante e da concentração de etanol no vinho delevedurado na resposta transiente do sistema, utilizando-se perturbações degrau nas correntes de recarga da dorna.

### 4.1 Validação dos modelos termodinâmicos adotados

A opção pela formulação "*gamma-phi*" do equilíbrio gerou a necessidade da adoção de um modelo para o cálculo do coeficiente de fugacidade da fase vapor e de outro para o coeficiente de atividade. Para o primeiro, optou-se pela equação cúbica de Redlich-Kwong-Soave (SRK) e para o segundo, a formulação UNIFAC-Dortmund, ambas disponíveis no módulo VRTherm. Para avaliação dos eventuais desvios em relação a dados experimentais, fez-se uma análise comparativa de frações molares, tanto na fase líquida quanto na fase vapor. As Figuras 18, 19 e 20 mostram os diagramas xy para as misturas binárias etanol-água, etanol-álcool isoamílico e água-álcool isoamílico. Nelas, os pontos em preto representam dados experimentais da literatura e os pontos em verde, o modelo SRK gerados pelo EMSO. Nota-se um ligeiro afastamento nas regiões de baixa concentração, fato que pode ter sido causado pelo fato de que a implementação UNIFAC do VRTherm utilizada neste trabalho faz uso da formulação UNIFAC(Dortmund), porém com a parametrização PSRK, que é a equação preditiva de contribuição de grupo de Soave-Redlich-Kwong, (DOI:10.1016/j.fluid.2004.11.002). Entretanto percebeu-se que o ajuste deste modelo aos dados experimentais ocorre com uma discrepância razoável, para os casos de interesse deste trabalho. Levando-se em conta que os parâmetros de interação binária do UNIFAC são generalizados, a partir de contribuições de grupo, pode se considerar satisfatório o ajuste.

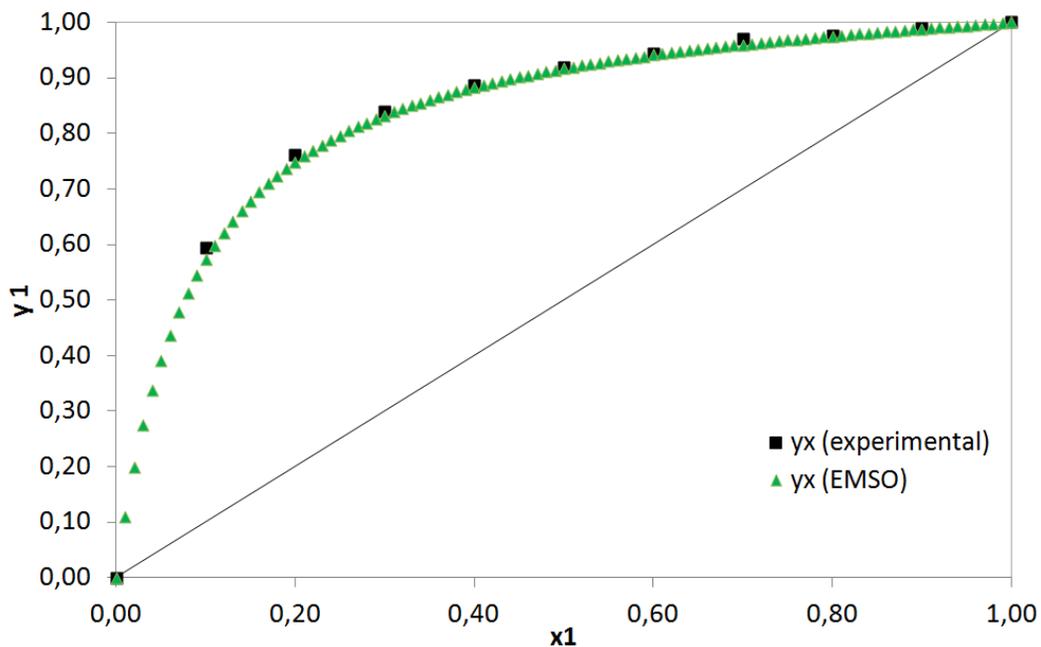
Verifica-se que o modelo usado previu de forma satisfatória o ELV em ambas as misturas. Na Figura 20, verifica-se uma região tracejada, onde a mistura *água-álcool isoamílico* forma duas fases líquidas.

**Figura 18** - ELV da mistura *etanol(1)-água(2)* a 1 atm: comparação das previsões no EMSO (UNIFAC-Dortmund/SRK) com dados experimentais (GMEHLING et al., 1988).



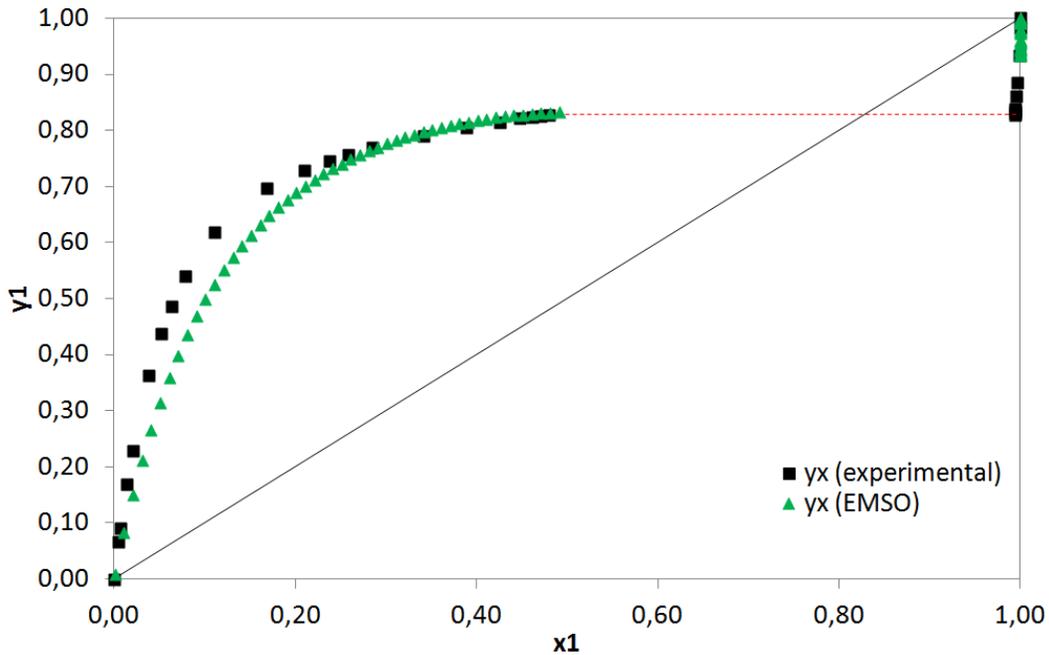
Fonte - Elaborado pelo autor.

**Figura 19** - ELV da mistura *etanol(1)-álcool isoamílico(2)* a 1 atm: comparação das previsões no EMSO (UNIFAC-Dortmund/SRK) com dados experimentais (GMEHLING et al., 1988).



Fonte - Elaborado pelo autor.

**Figura 20** - ELV da mistura *água(1)-álcool isoamílico(2)* a 1 atm: comparação das previsões no EMSO (UNIFAC-Dortmund/SRK) com dados experimentais (GMEHLING e ONKEN, 1982).

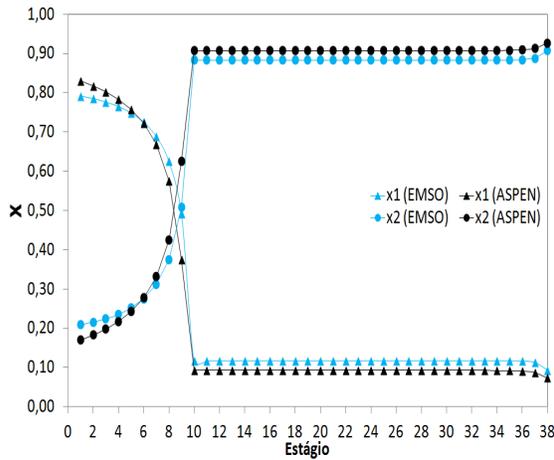


Fonte - Elaborado pelo autor.

## 4.2 Processo de destilação (Sistema 1)

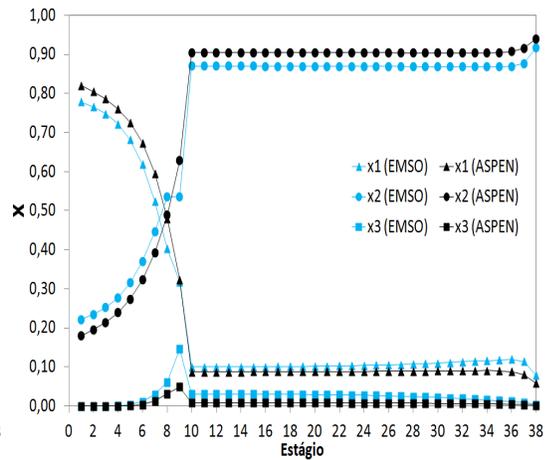
Foram feitas simulações dinâmicas do processo de destilação das misturas *etanol-água* e *etanol-água-álcool isoamílico* para simular a influência de um terceiro componente nos perfis etanol-água. Escolheu-se o álcool isoamílico por ser o principal componente do óleo fúsel. Nas Figuras 21 a 26 encontram-se os resultados da simulação no estado estacionário do processo de destilação da mistura etanol-água, com e sem a presença do álcool isoamílico, obtidas no Aspen Plus, comparados com os obtidos no EMSO após ser atingido o regime. Percebe-se que o simulador EMSO respondeu de forma semelhante ao Aspen Plus. Os perfis estacionários em ambos os simuladores tem qualitativamente a mesma tendência, embora se note um desvio sistemático entre eles, que pode ser atribuído ao modelo termodinâmico utilizado para o cálculo dos coeficientes de atividade em ambos os simuladores.

**Figura 21** - Frações molares do *etanol* (1) e *água* (2) no estado líquido ao longo da coluna no Aspen Plus (estado estacionário) e no EMSO (após 60 horas de operação).



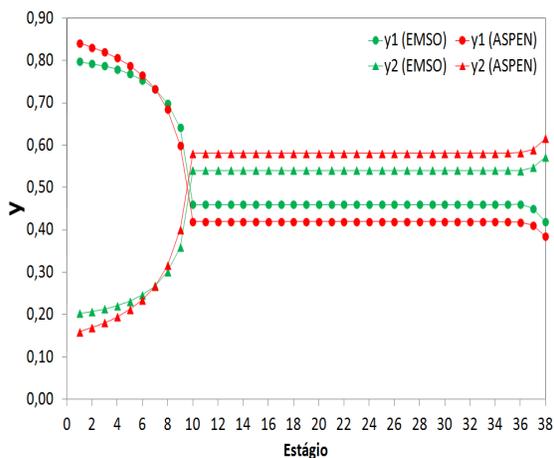
Fonte - Elaborado pelo autor.

**Figura 22** - Frações molares do *etanol* (1), *água* (2) e *álcool isoamílico* (3) no estado líquido ao longo da coluna no Aspen Plus (estado estacionário) e no EMSO (após 300 horas de operação).



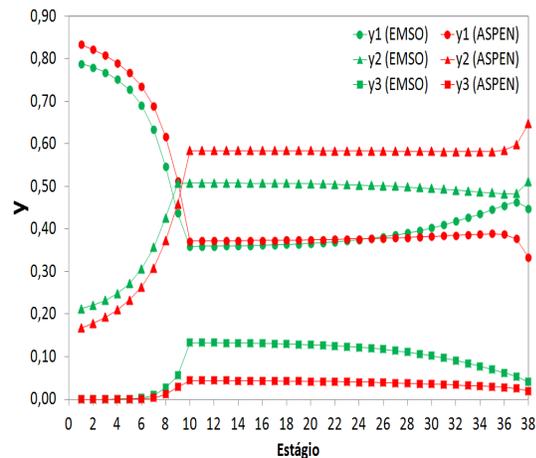
Fonte - Elaborado pelo autor.

**Figura 23** - Frações molares do *etanol* (1) e *água* (2) na fase vapor ao longo da coluna no Aspen Plus (estado estacionário) e no EMSO (após 60 horas de operação).



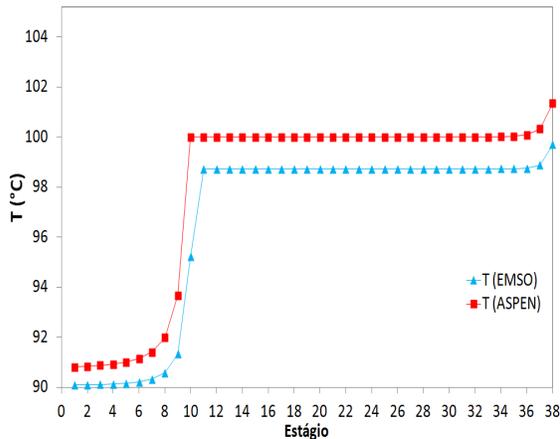
Fonte - Elaborado pelo autor.

**Figura 24** - Frações molares do *etanol* (1), *água* (2) e *álcool isoamílico* (3) na fase vapor ao longo da coluna no Aspen Plus (estado estacionário) e no EMSO (após 300 horas de operação).



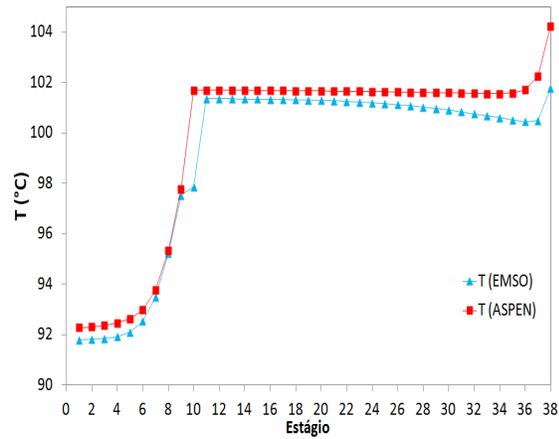
Fonte - Elaborado pelo autor.

**Figura 25** - Perfis de temperaturas ao longo da coluna no Aspen Plus (estado estacionário) e no EMSO (após 60 horas de operação) durante o processo de destilação da mistura *etanol(1)-água(2)*.



Fonte - Elaborado pelo autor.

**Figura 26** - Perfis de temperaturas ao longo da coluna no Aspen Plus (estado estacionário) e no EMSO (após 300 horas de operação) durante o processo de destilação da mistura *etanol(1)-água(2)-álcool isoamílico(3)*.



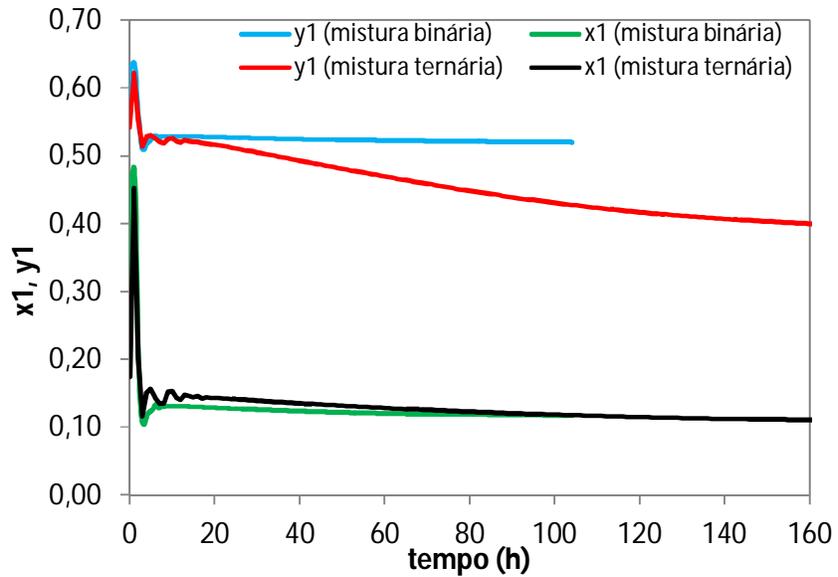
Fonte - Elaborado pelo autor.

Os principais resultados referentes às simulações dinâmicas do Sistema 1 estão mostrados nas Figuras 27 a 31. A queda de pressão na coluna observada nas simulações foi da ordem de 4 mbar. As estratégias de controle implementadas fizeram com que o sistema se aproximasse do estado estacionário ao final do período simulado.

Na Figura 27, o perfil de fração molar do vapor de etanol na mistura ternária só alcança o estado estacionário a partir de 160 horas de simulação computacional. Isso se deve ao maior calor específico da fase líquida e à maior entalpia de vaporização do álcool isoamílico.

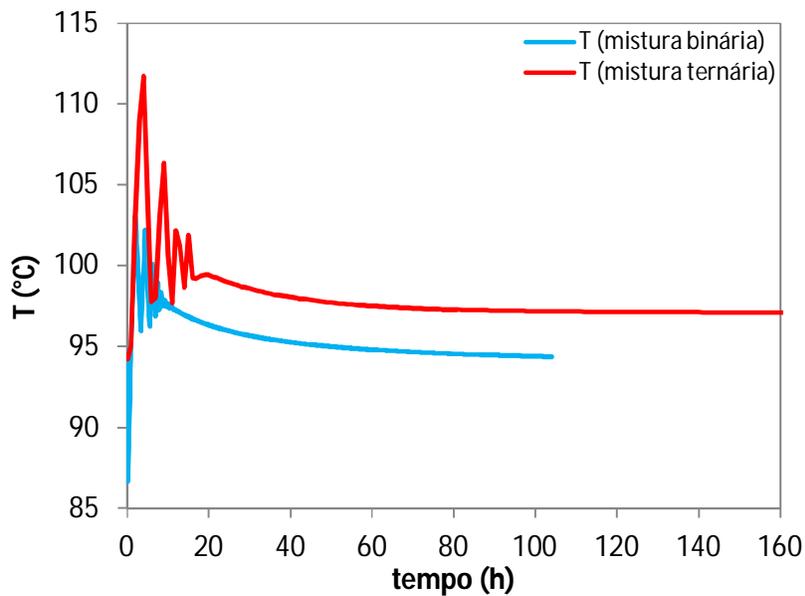
Verifica-se na Figura 28 que a presença do *álcool isoamílico* fez com que houvesse um leve deslocamento da temperatura para valores maiores.

**Figura 27** - Perfis de frações molares do *etanol (1)* em função do tempo no estágio 25 da coluna, obtidos com a simulação do processo de destilação das misturas *etanol(1)-água(2)* e *etanol(1)-água(2)-álcool isoamílico(3)* no EMSO.



Fonte - Elaborado pelo autor.

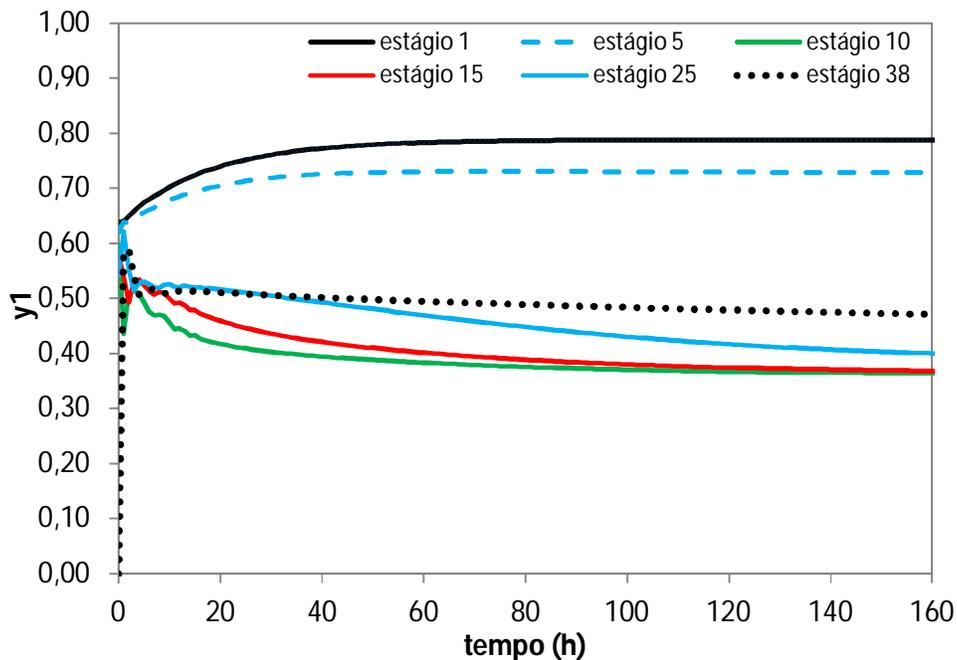
**Figura 28** - Perfis de temperaturas em função do tempo no estágio 25 da coluna, obtidos com a simulação do processo de destilação das misturas *etanol(1)-água(2)* e *etanol(1)-água(2)-álcool isoamílico(3)* no EMSO.



Fonte - Elaborado pelo autor.

Na Figura 29 são verificados os perfis de fração molar do etanol na fase vapor em alguns estágios selecionados. Observa-se que as oscilações desaparecem quando se atinge o estado estacionário, isso também significa que as perturbações foram amortecidas pelas ações dos controladores.

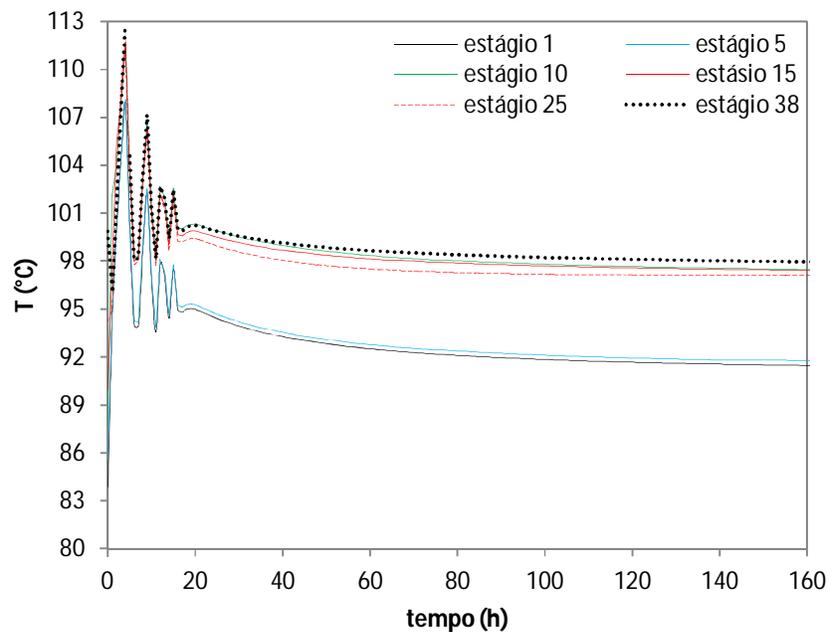
**Figura 29** - Perfis de frações molares do etanol na fase vapor em função do tempo nos estágios 1, 5, 10, 15, 25 e 38, obtidos com a simulação do processo de destilação da mistura *etanol(1)-água(2)-álcool isoamílico(3)* no EMSO.



Fonte - Elaborado pelo autor.

Verifica-se, nos perfis de temperaturas na Figura 30, que, até o tempo de 20 horas de simulação computacional, os controladores empregados responderam às perturbações de forma estável, forçando os perfis chegar ao estado estacionário.

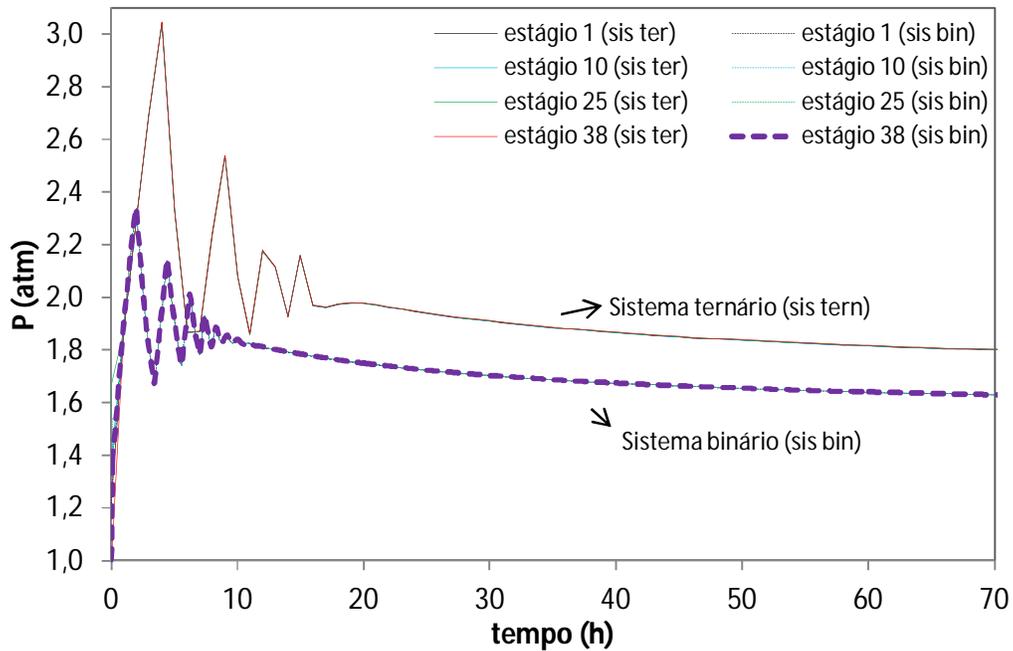
**Figura 30** - Perfis de temperaturas em função do tempo para os estágios 1, 5, 10, 15, 25 e 38 da coluna, obtidos com a simulação do processo de destilação da mistura *etanol(1)-água(2)-álcool isoamílico(3)* no EMSO.



Fonte - Elaborado pelo autor.

Os perfis de pressões na coluna podem ser visualizados na Figura 31. Quando alcançado o regime estacionário, as pressões em cada estágio tendem a um valor próximo de 1,6 atm nas simulações da mistura binária (sis bin), e 1,72 atm nas simulações da mistura ternária (sis ter). Entretanto percebeu-se uma perda de carga em torno de 4 mbar ( $3,95 \cdot 10^{-3}$  atm) na coluna.

**Figura 31** - Perfis de pressões em função do tempo nos estágios 1, 5, 10, 15, 25 e 38, obtidos com a simulação do processo de destilação das misturas *etanol(1)-água(2)* e *etanol(1)-água(2)-álcool isoamílico(3)* no EMSO.



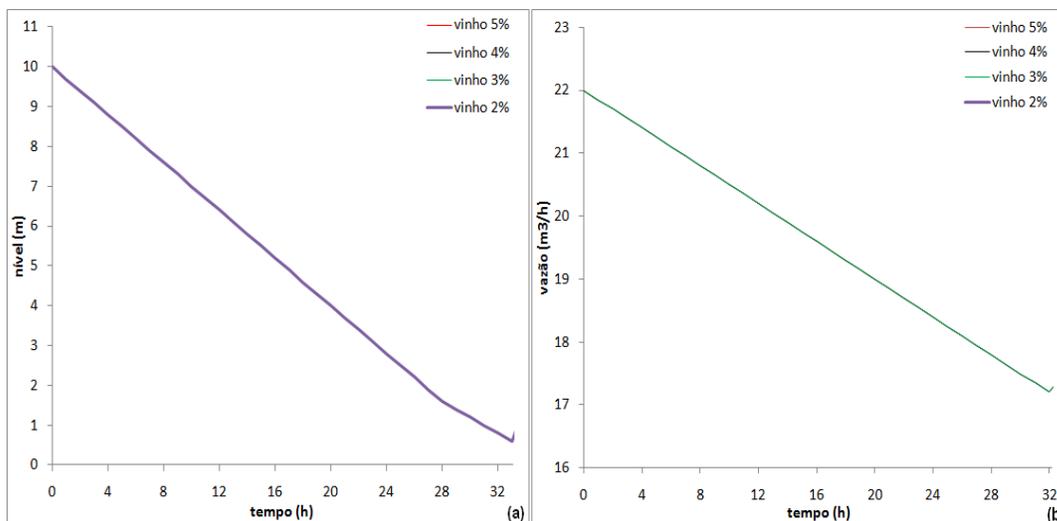
De maneira geral, conclui-se que o modelo respondeu de forma consistente. O EMSO e o Aspen Plus mostraram comportamentos similares no regime estacionário, e as simulações dinâmicas no EMSO apontaram um efeito sensível da presença do álcool isoamílico nos perfis dentro da coluna e no tempo para se atingir o estado estacionário. Os perfis de fração molar de etanol e de temperatura no regime estacionário, entretanto, foram pouco influenciados pela presença do álcool isoamílico, como se pode ver comparando as Figuras 21 com a 22, 23 com a 24 e 25 com a 26.

### 4.3 Processo de destilação (Sistema 2)

As Figuras 32 a 58 mostram resultados referentes à simulação do processo de destilação de etanol, incluindo o bombeamento do vinho da dorna volante. Essa dorna era esvaziada até se atingir o nível de 50 cm. Vale ressaltar que as simulações do Sistema 2 foram iniciadas com valores estacionários obtidos de simulações do processo que utilizou uma dorna de diâmetro muito grande, com um vinho etanol-água a 5% em fração molar de etanol.

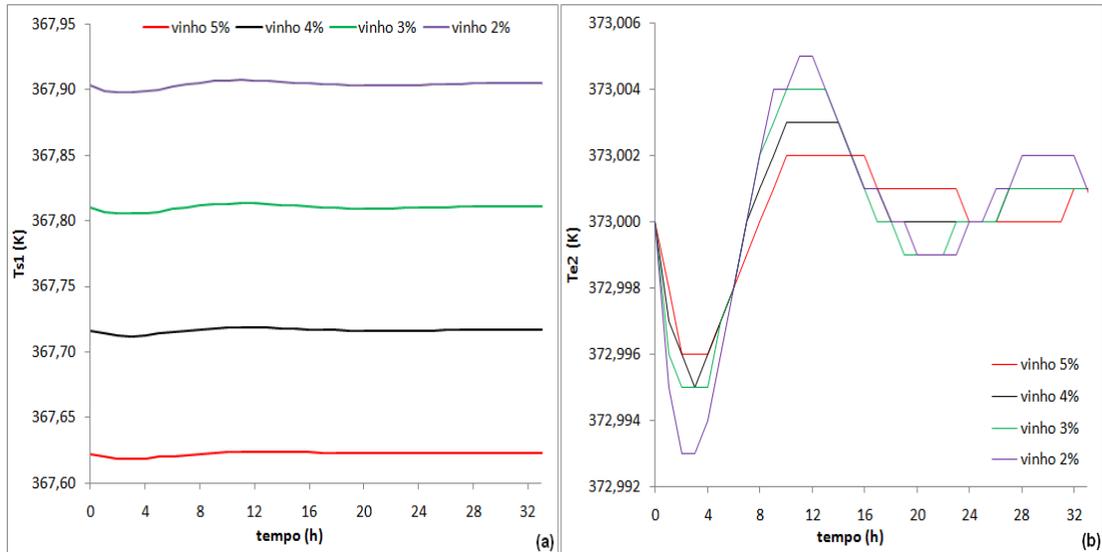
Nas Figuras 32 a 40, os resultados se referem ao primeiro ciclo de esvaziamento da dorna volante. Verifica-se que o nível de vinho na dorna diminui com o tempo (Figura 32a), e à medida que isso ocorre, a vazão de bombeamento também diminui (Figura 32b), causando leve oscilação na temperatura do vinho de saída do trocador de calor ( $T_{s1}$ , Figura 33a). A temperatura do fluido quente (vinhaça) no trocador sofreu uma rápida oscilação nas primeiras 6 horas, entretanto tende a um valor constante para todas as frações molares (2, 3, 4 e 5%) de etanol no vinho (Figura 33b).

**Figura 32** - (a) Esvaziamento da dorna volante no primeiro ciclo de operação após o chaveamento para a segunda dorna; (b) Vazão da bomba. Considerando o enchimento da dorna com vinho de 2 a 5% de etanol (fração molar).



Fonte - Elaborado pelo autor.

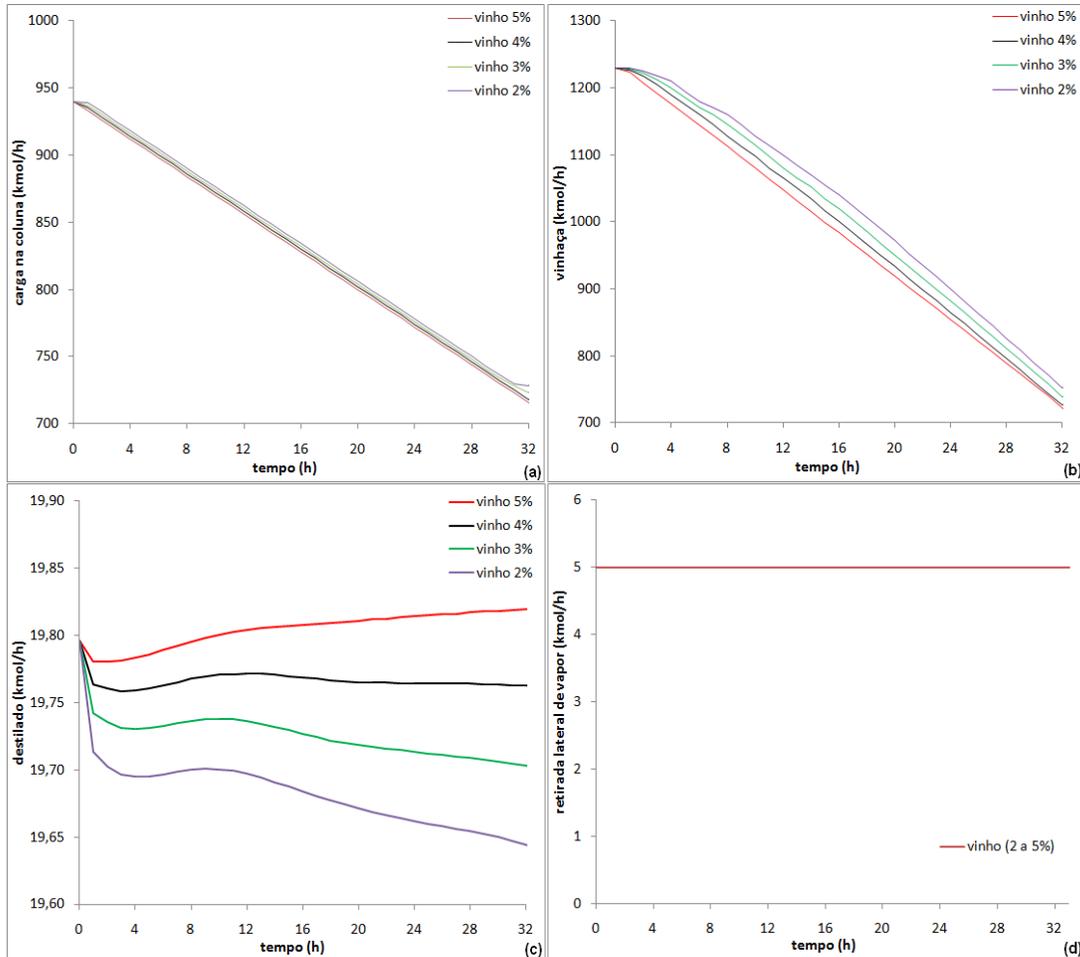
**Figura 33** - (a) Temperatura de entrada na coluna ( $T_{s1}$ ); (b) Temperatura da vinhaça,  $T_{e2}$  (fluido quente de entrada no trocador de calor) no primeiro ciclo de operação após o chaveamento para a segunda dorna. Considerando o enchimento da dorna com vinho de 2 a 5% de etanol (fração molar).



Fonte - Elaborado pelo autor.

Na Figura 34 podem ser verificados os perfis de vazão de alimentação da coluna (Figura 34a), vinhaça (Figura 34b), destilado (Figura 34c). A vazão da retirada lateral de vapor foi mantida constante, como pode ser verificado na Figura 34d, com valor de 5 kmol/h para todas as situações. Percebe-se que os perfis apresentados para todos os vinhos, 2 a 5% de etanol em base molar, apresentam comportamento similar, visto que a vazão de bombeamento pouco é influenciada pela fração de etanol no vinho.

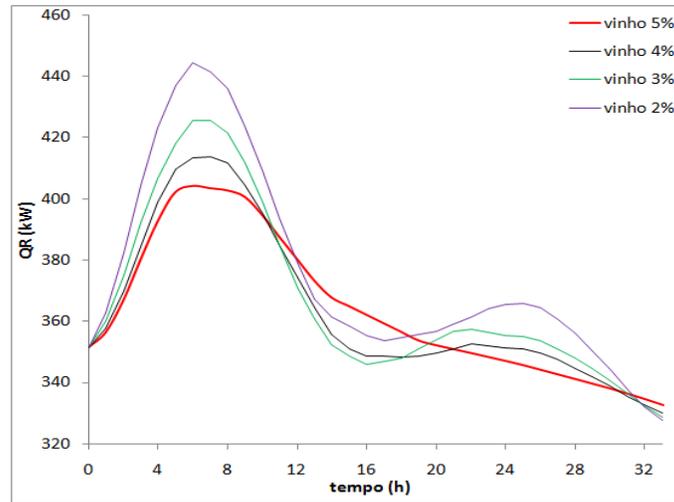
**Figura 34** - (a) Vazão de alimentação da coluna no primeiro ciclo de operação após o chaveamento para a segunda dorna; (b) Vinhaça; (c) Destilado; (d) Retirada lateral de vapor. Considerando o enchimento da dorna com vinho de 2 a 5% de etanol (fração molar).



Fonte - Elaborado pelo autor.

O calor fornecido ao refeedor pode ser verificado na Figura 35. Percebe-se que há uma grande oscilação no início do processo, decorrente da ação dos controladores, os quais tentam manter a temperatura no valor especificado. A diferença observada nos perfis da Figura 35 pode ser causada pela diferença entre as frações de etanol no vinho, e também pela similaridade entre os valores das vazões de vinhaça para os quatro tipos de vinho.

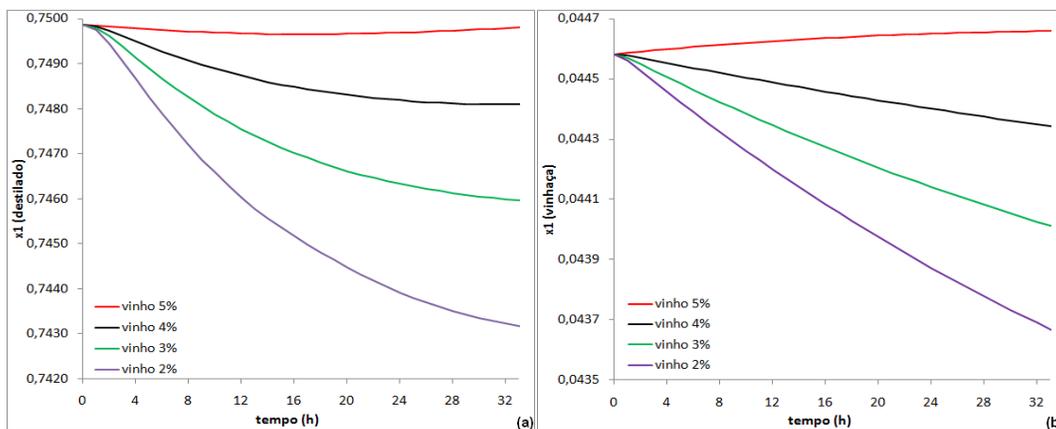
**Figura 35** - Calor no refeedor, considerando o enchimento da dorna com vinho de 2 a 5% de etanol (fração molar) no primeiro ciclo de operação após o chaveamento para a segunda dorna.



Fonte - Elaborado pelo autor.

Na Figura 36a é observado que a recuperação do etanol é maior quando se tem uma carga mais rica neste componente, embora haja pouca diferença para os vinhos analisados. Percebe-se que há uma perda significativa de etanol na vinhaça (Figura 36b), mas sem afetar as conclusões deste trabalho. Verifica-se que o vinho mais “pobre” em etanol apresenta uma menor fração molar deste na vinhaça.

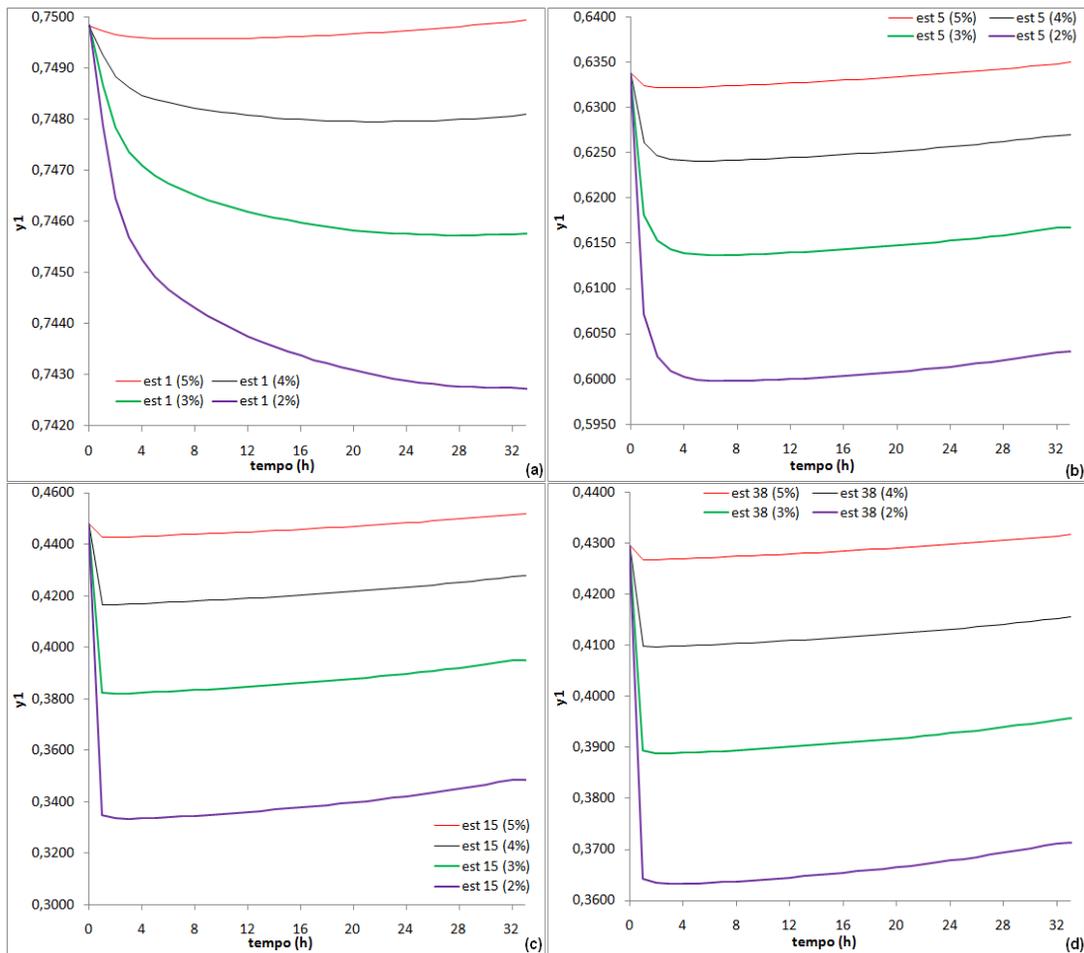
**Figura 36** - (a) Fração molar de etanol no destilado no primeiro ciclo de operação após o chaveamento para a segunda dorna; (b) Fração molar de etanol na vinhaça. Considerando o enchimento da dorna com vinho de 2 a 5% de etanol (fração molar).



Fonte - Elaborado pelo autor.

A Figura 37 mostra perfis de fração molar do etanol na fase vapor em alguns estágios de equilíbrio da coluna (estágios 1, 5, 15 e 38). O baixo teor de etanol alimentado na coluna acarreta uma menor quantidade deste álcool no vapor saindo de cada estágio, comparado com um vinho de maior teor.

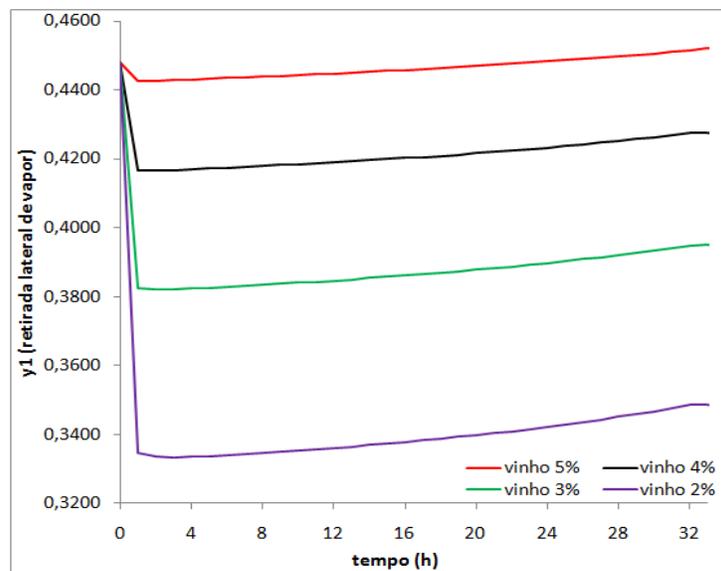
**Figura 37** - Fração molar de etanol na fase vapor no primeiro ciclo de operação após o chaveamento para a segunda dorna, nos estágios (est): (a) 1, (b) 5; (c) 15 e (d) 38. Considerando o enchimento da dorna com vinho de 2 a 5% de etanol (fração molar).



Fonte - Elaborado pelo autor.

Percebe-se que as características do vinho a ser destilado impactam na composição do vapor de retirada lateral, mostrando que é necessário um vinho mais rico em etanol para que se tenha uma retirada mais rica neste componente (Figura 38).

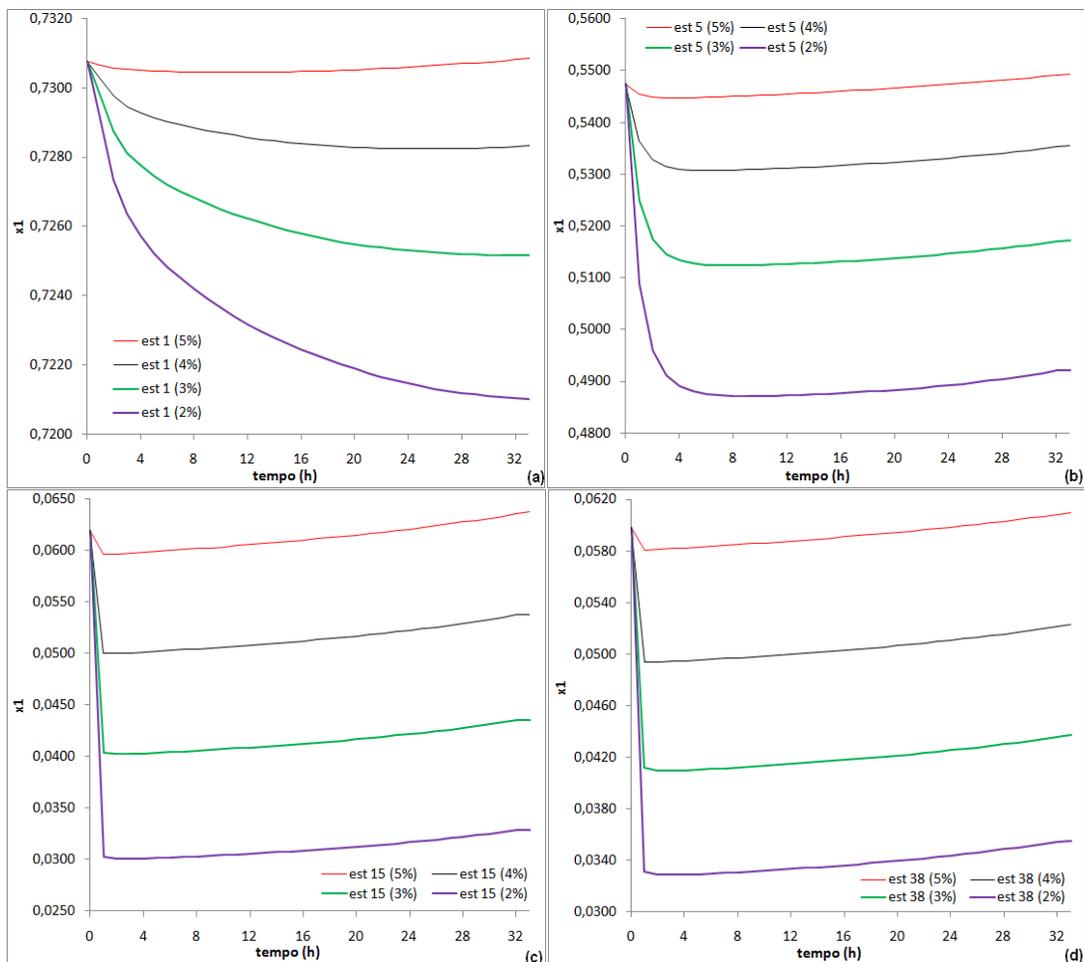
**Figura 38** - Fração molar de etanol no vapor da retirada lateral no primeiro ciclo de operação após o chaveamento para a segunda dorna. Considerando o enchimento da dorna com vinho de 2 a 5% de etanol (fração molar).



Fonte - Elaborado pelo autor.

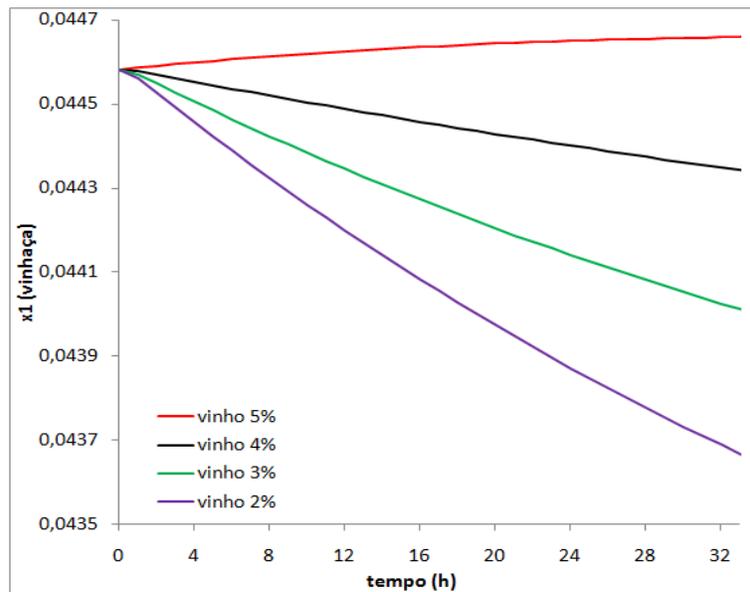
A Figura 39 mostra os valores das frações molares de etanol no líquido nos estágios 1, 5, 15 e 38. As frações de etanol na vinhaça são mostradas na Figura 40.

**Figura 39** - Fração molar de etanol na fase líquida nos estágios (est) no primeiro ciclo de operação após o chaveamento para a segunda dorna: (a) 1, (b) 5; (c) 15 e (d) 38. Considerando o enchimento da dorna com vinho de 2 a 5% de etanol (fração molar).



Fonte - Elaborado pelo autor.

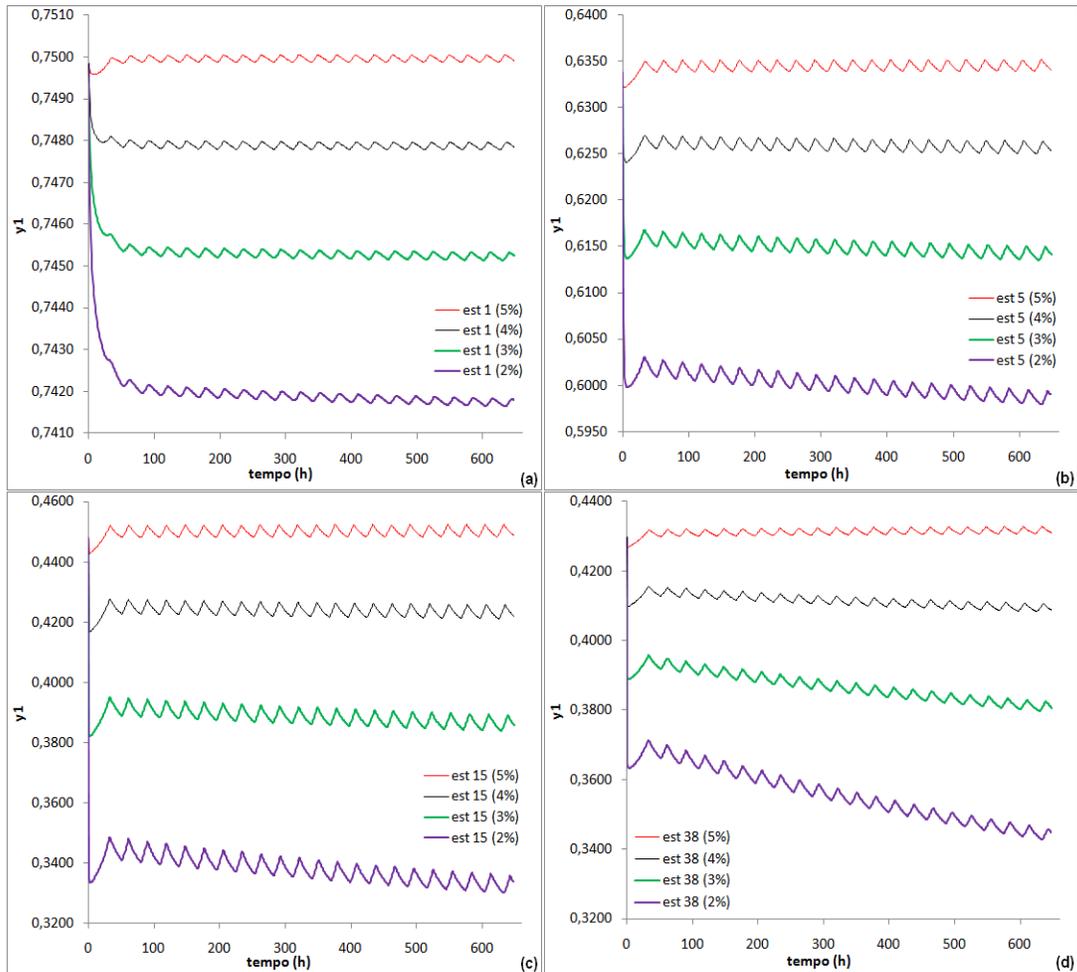
**Figura 40** - Fração molar de etanol na vinhaça ( $x_1$ ) no primeiro ciclo de operação após o chaveamento para a segunda dorna, com o enchimento da dorna com vinho de 2 a 5% de etanol (fração molar).



Fonte - Elaborado pelo autor.

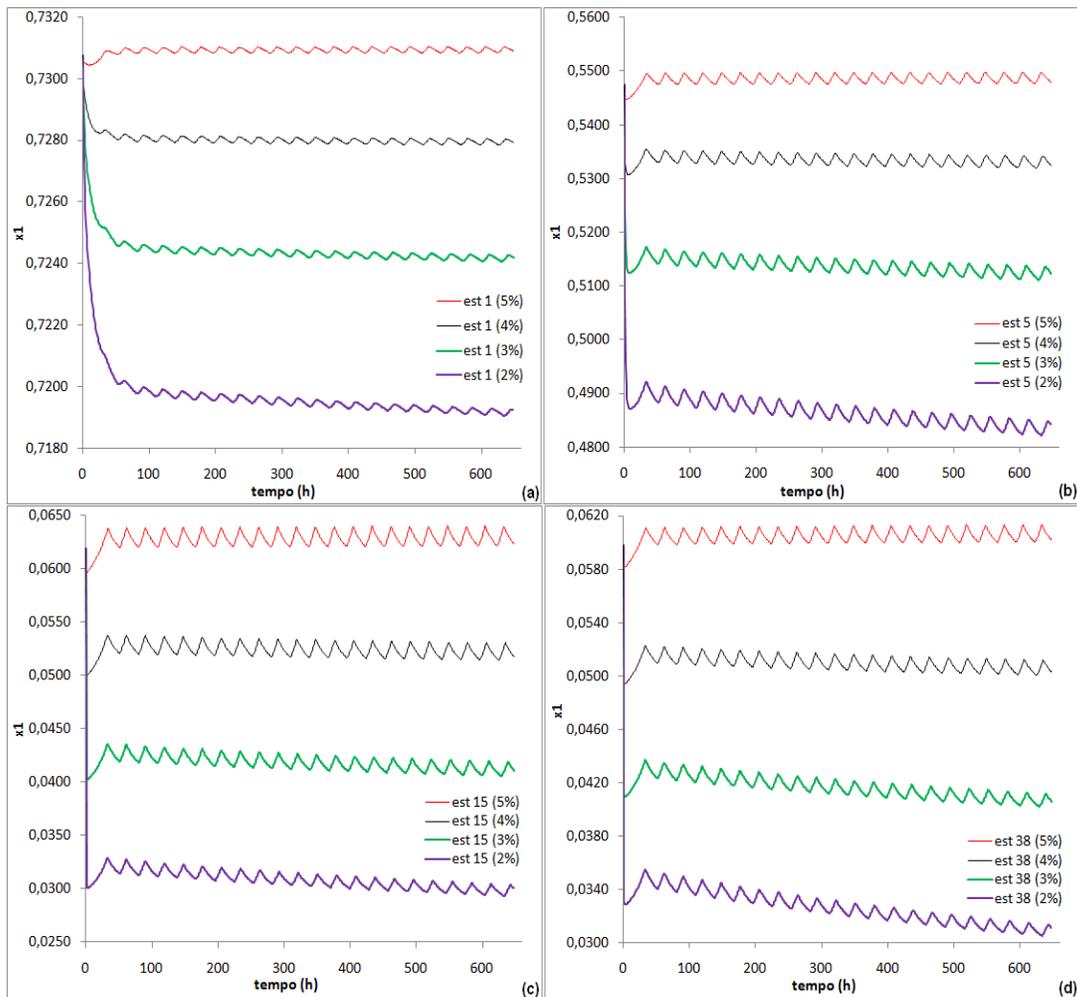
Nas Figuras 41 a 49 são mostrados resultados das simulações do Sistema 2, entretanto as simulações são feitas com um tempo bem maior (até 600 horas de simulação computacional). Percebe-se que os valores das variáveis mostradas sofrem oscilações devido ao enchimento e esvaziamento da dorna volante. Entretanto estes valores caminham para um valor médio constante (seguem uma tendência periódica). Na Figura 45 pode ser observado que o balanço de massa tende a um valor próximo de zero, e que, devido à variação da carga, observa-se na Figura 45b que, hora o balanço é positivo, hora é negativo, entretanto a área positiva tende a ser igual à área negativa limitada pelo eixo das abscissas. Verifica-se, na Figura 46, que o acúmulo tende a ser minimizado com o tempo para o vinho a 5% em fração molar de etanol.

**Figura 41** - Fração molar de etanol na fase vapor com o tempo nos estágios (est): (a) 1, (b) 2; (c) 15 e (d) 38. Considerando o enchimento da dorna com vinho de 2 a 5% de etanol (fração molar).



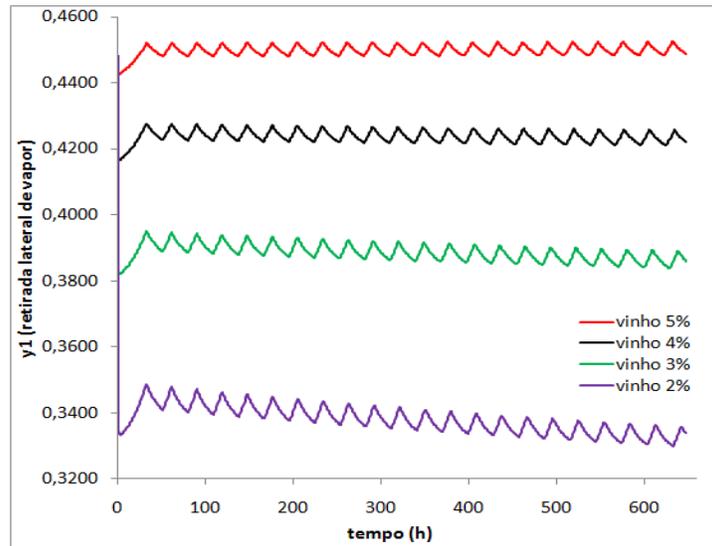
Fonte - Elaborado pelo autor.

**Figura 42** - Fração molar de etanol na fase líquida com o tempo nos estágios (est): (a) 1, (b) 2; (c) 15 e (d) 38. Considerando o enchimento da dorna com vinho de 2 a 5% de etanol (fração molar).



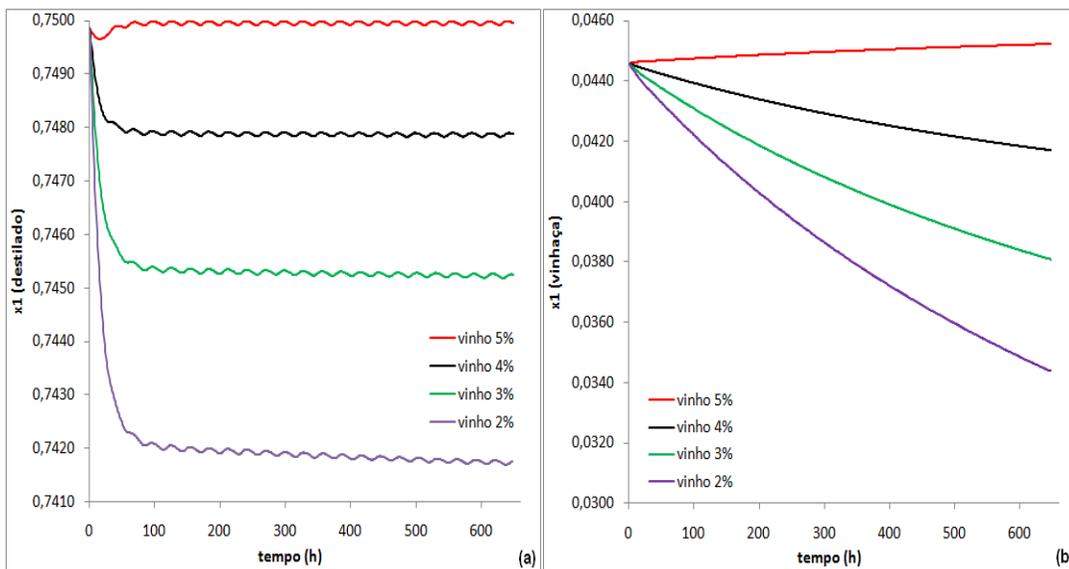
Fonte - Elaborado pelo autor.

**Figura 43** - Perfis de fração molar de etanol na retirada lateral de vapor. Considerando o enchimento da dorna com vinho de 2 a 5% de etanol (fração molar).



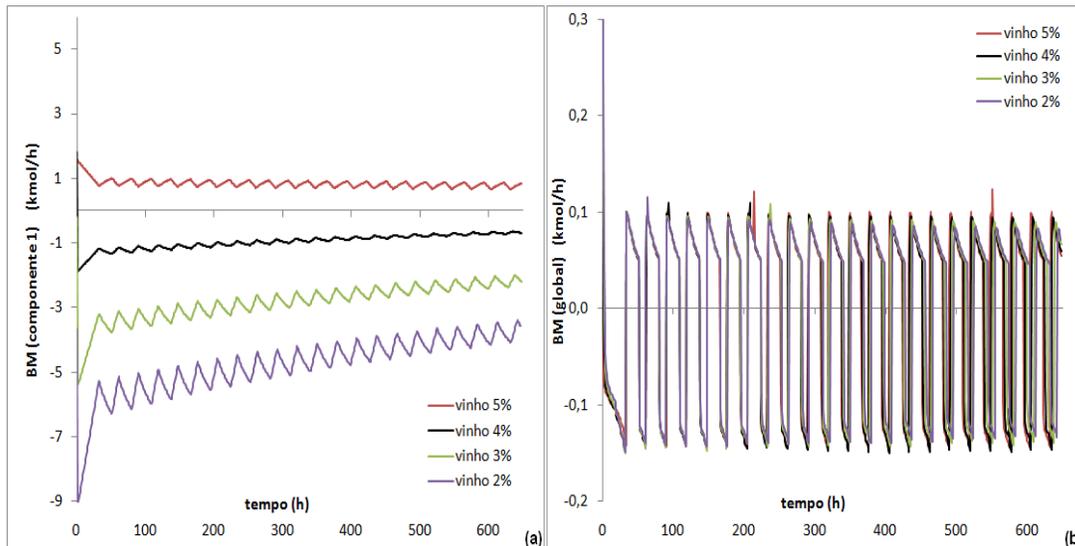
Fonte - Elaborado pelo autor.

**Figura 44** - Perfis de fração molar de etanol: (a) no destilado; (b) na vinhaça. Considerando o enchimento da dorna com vinho de 2 a 5% de etanol (fração molar).



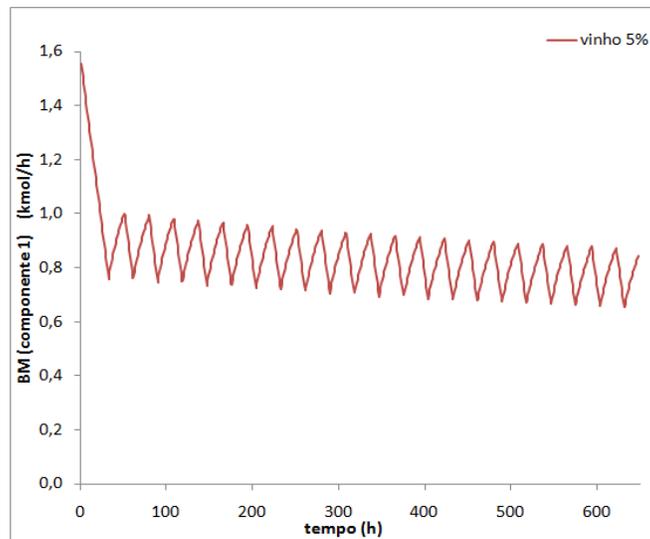
Fonte - Elaborado pelo autor.

**Figura 45** - Balanço de massa (BM) na coluna ao longo do processo: (a) BM por componente (etanol); (b) BM global. Considerando uma alimentação com vinho de 2 a 5% de etanol (fração molar).



Fonte - Elaborado pelo autor.

**Figura 46** - BM por componente (etanol) para o vinho a 5% em fração molar de etanol (verificação da tendência do perfil).

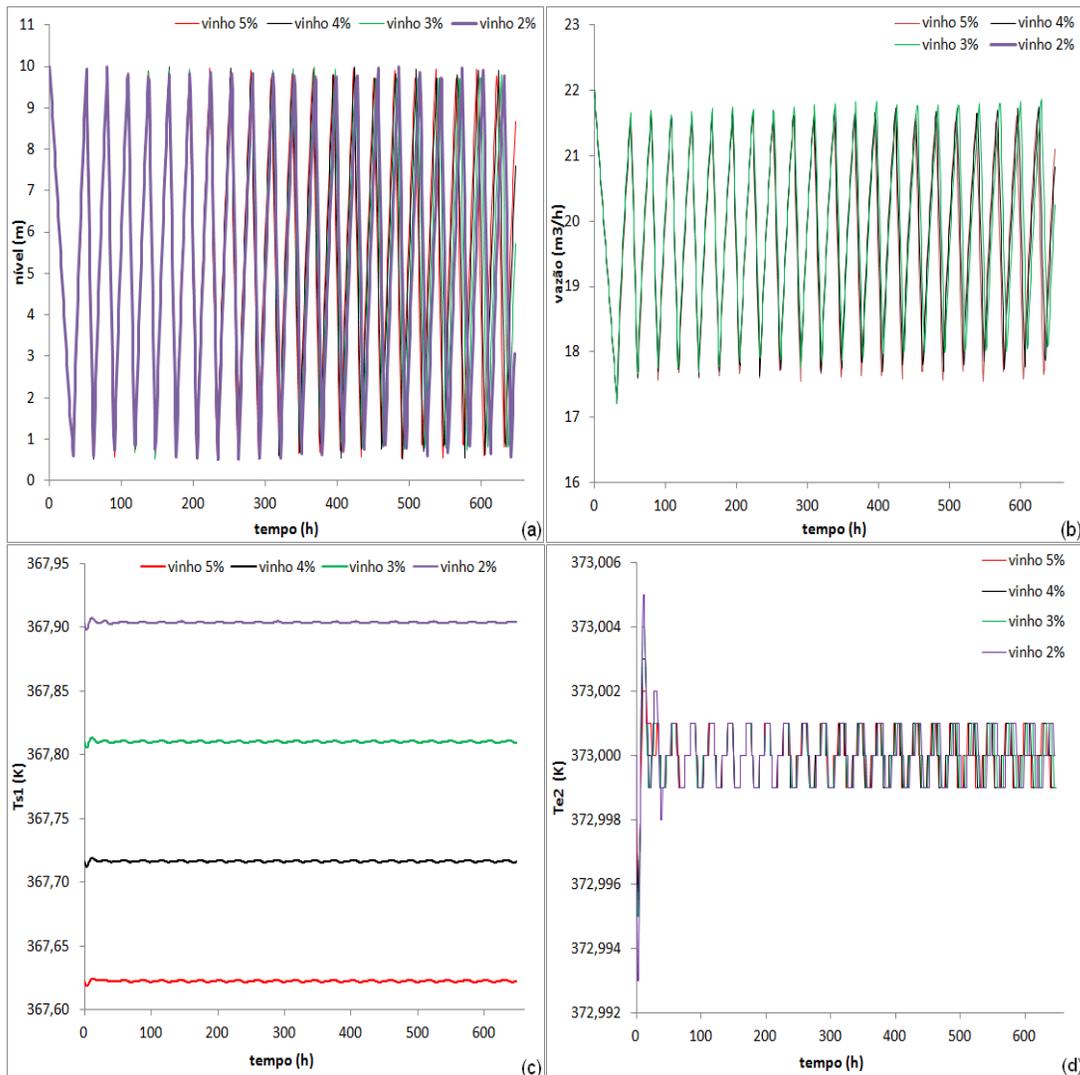


Fonte - Elaborado pelo autor.

Os perfis de nível de vinho na dorna volante, da vazão volumétrica da bomba e as temperaturas de saída do trocador K se encontram na Figura 47. Pequenas oscilações podem ser observadas nas Figuras 47c e 47d, as quais

são atribuídas à ação de enchimento e esvaziamento da dorna volante, bem como da ação dos controladores.

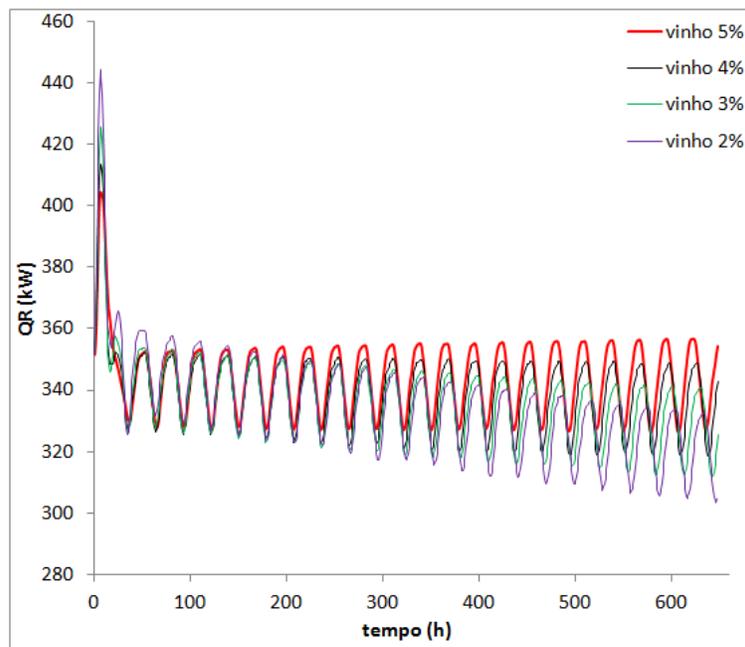
**Figura 47** - (a) Esvaziamento e enchimento da dorna; (b) Vazão da bomba; (c) Temperatura de entrada na coluna ( $T_{s1}$ ); (d) Temperatura da vinhaça ( $T_{e2}$ ). Considerando o enchimento da dorna com vinho de mesma concentração inicial (2 a 5% em fração molar de etanol).



Fonte - Elaborado pelo autor.

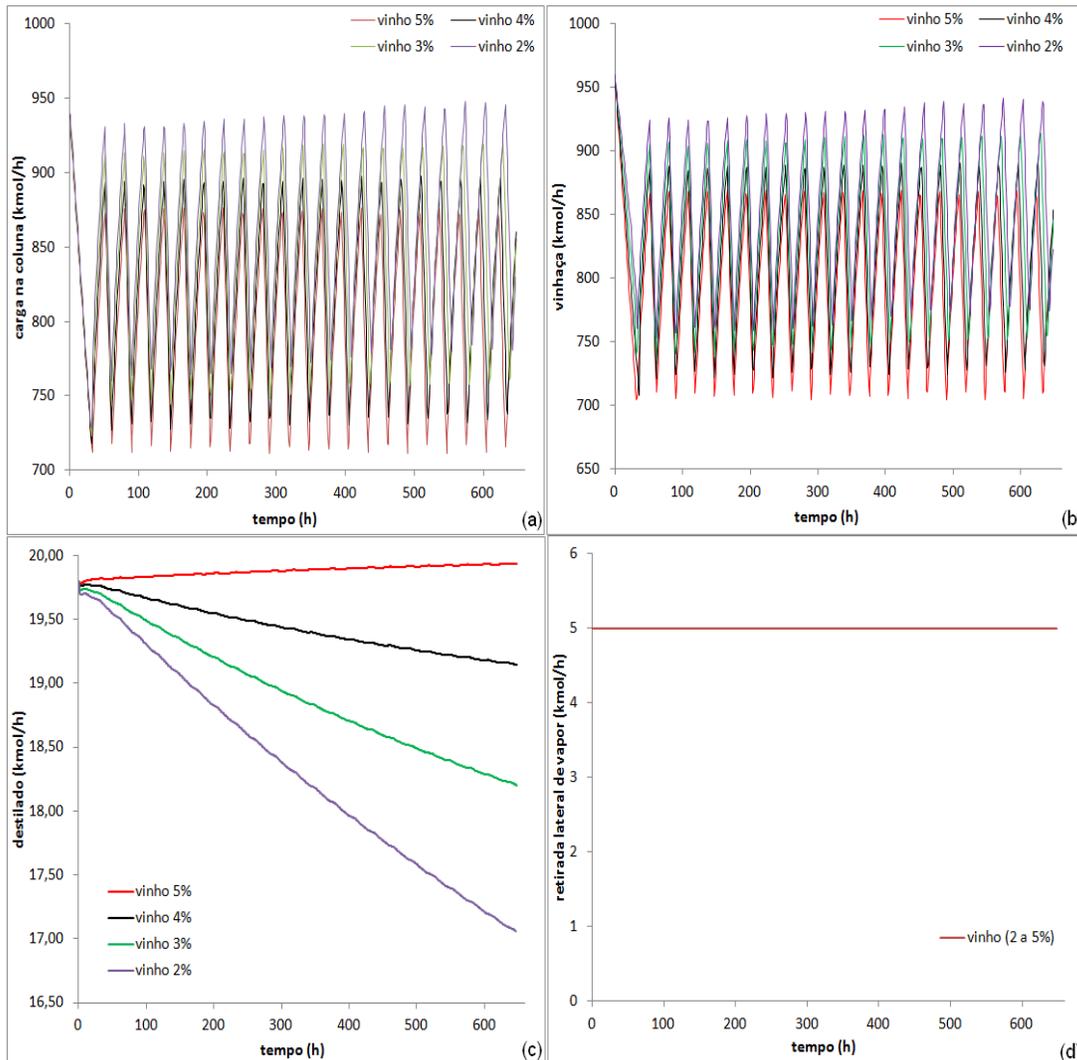
O consumo de energia pelo refeedor pode ser observado na Figura 48. Verifica-se que os perfis tendem a um valor médio, entretanto as oscilações são atribuídas à variação da carga na coluna. Na Figura 49 podem ser observadas todas as vazões de entrada e saída da coluna de destilação.

**Figura 48** - Calor no refervedor ( $Q_R$ ), considerando o enchimento da dorna com vinho de mesma concentração inicial (2 a 5% em fração molar de etanol).



Fonte - Elaborado pelo autor.

**Figura 49** - (a) Vazão de alimentação da coluna; (b) Vinhaça; (c) Destilado; (d) Retirada lateral de vapor. Considerando o enchimento da dorna com vinho de mesma concentração inicial (2 a 5% em fração molar de etanol).



Fonte - Elaborado pelo autor.

A área abaixo da curva da vazão molar (kmol/h) da carga da coluna observada na Figura 49a, que relaciona o quanto de massa entra na coluna, foi comparada com os acúmulos globais vistos na Figura 45b (também integrando a curva ao longo do tempo). Na Tabela 7 pode ser verificado que os resultados (calculados no software Origin 6) mostraram que o acúmulo de massa na coluna é muito pequeno em relação ao que entra na coluna. Este fato foi verificado em todas as simulações feitas (na Tabela 7 são mostrados valores para a dorna com vinho a 5% em fração molar de etanol, entretanto, para os outros vinhos analisados, os valores são similares).

**Tabela 7** - Percentual de acúmulo de massa na coluna.

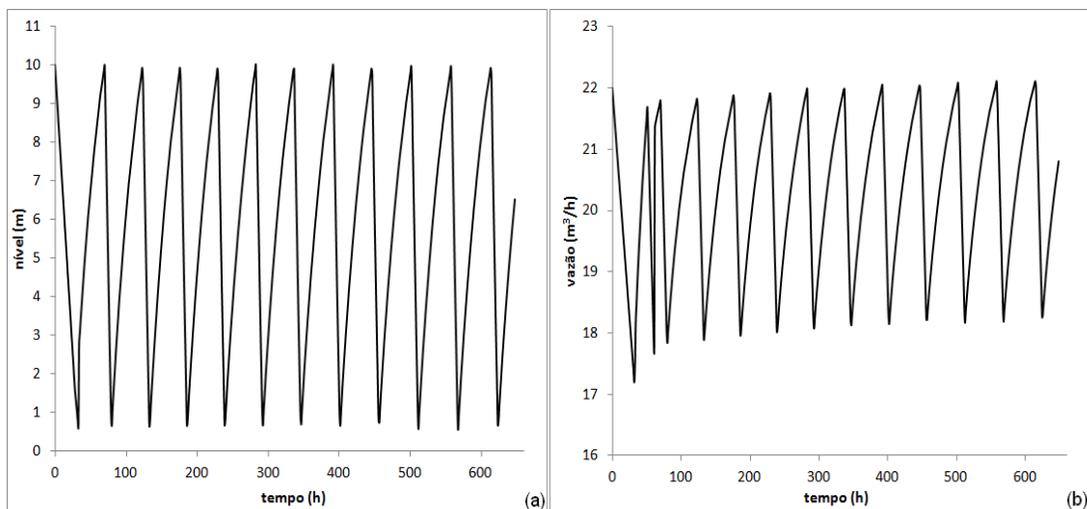
	Área (kmol)	% Acumulado
BM global (Figura 45b)	0,42406	$1,215 \times 10^{-4}$
Carga da coluna (Figura 49a)	349008	

Fonte - Elaborado pelo autor.

As Figuras 50 a 58 mostram resultados das simulações do Sistema 2, incluindo uma alimentação na dorna (quando essa se esvazia) com vinho diluído, atribuído à segunda geração (considerando etanol-água), contendo 3% de etanol (molar) e com a inicialização do sistema com valores estacionários do vinho a 5% em fração molar de etanol. Em outras palavras, agora há uma diluição do etanol na dorna, em razão do menor teor da nova alimentação.

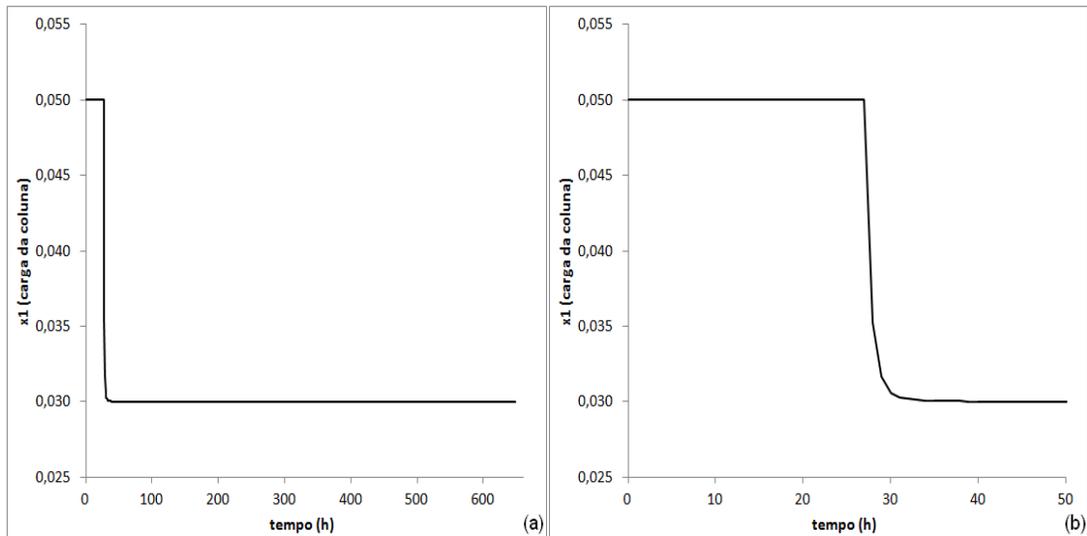
O nível de vinho e a vazão volumétrica da bomba são mostrados na Figura 50, na qual nota-se o comportamento de esvaziamento e enchimento da dorna volante. Na Figura 51 percebe-se que a adição do vinho de menor concentração de etanol fez com que a mistura resultante tenha uma quantidade de etanol que decresce até se estabilizar em determinado tempo de simulação.

**Figura 50** - (a) Esvaziamento e enchimento da dorna; (b) Vazão da bomba.



Fonte - Elaborado pelo autor.

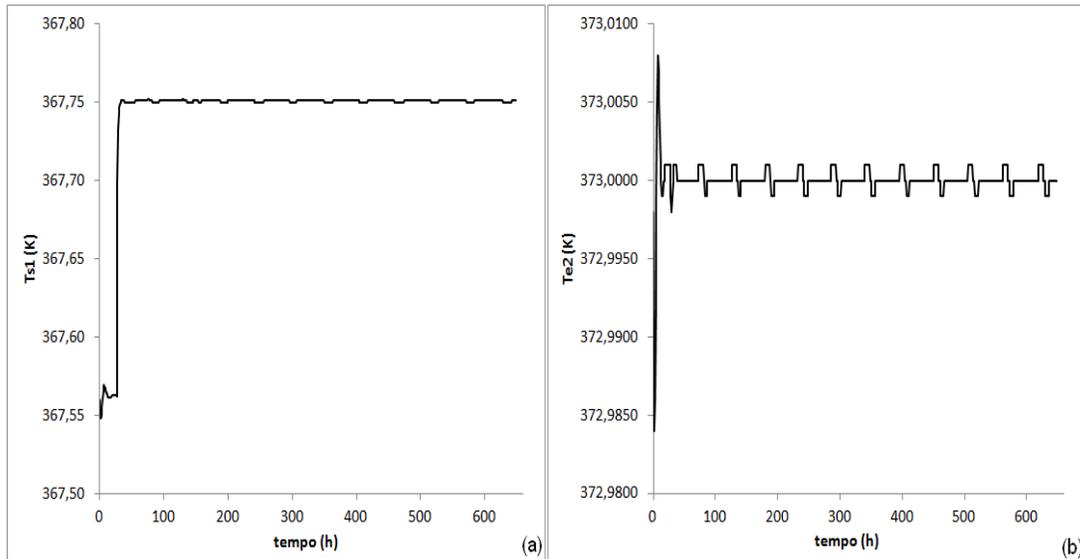
**Figura 51** - (a) Fração molar de etanol no vinho saindo da dorna volante; (b) Detalhes do momento em que há a mistura do vinho existente na dorna (fração molar de etanol igual a 0,05) com o vinho de segunda geração (fração molar de etanol igual a 0,03) alimentando a dorna volante.



Fonte - Elaborado pelo autor.

As temperaturas da alimentação e da vinhaça são mostradas na Figura 52. A temperatura do vinho que sai do trocador tem leve oscilação nos instantes iniciais, e, assim que se inicia a mistura dos vinhos, percebe-se um aumento leve na temperatura, visto que há uma diluição do vinho. Entretanto este aumento não chega a ser relevante, visto que ocorre na casa dos décimos ou centésimos de graus, assim os perfis tendem a um valor constante.

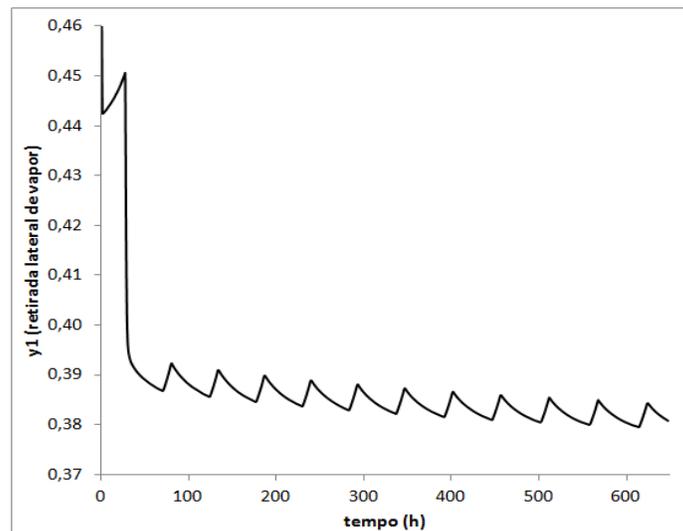
**Figura 52** - (a) Temperatura da alimentação da coluna ( $T_{s1}$ ); (b) Temperatura da vinhaça ( $T_{s2}$ ).



Fonte - Elaborado pelo autor.

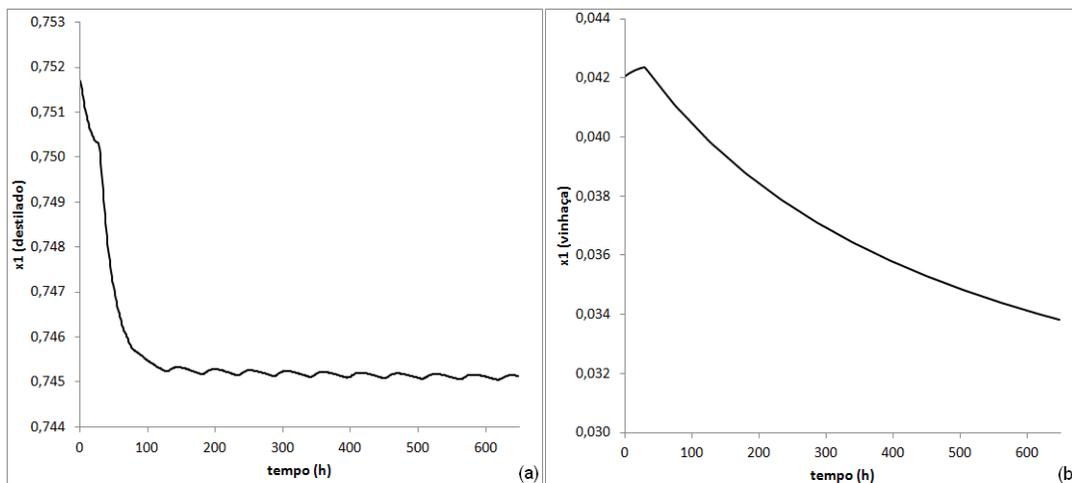
A variação na fração molar de etanol na carga (vide Figura 51) acarreta em oscilações ao longo da coluna, como pode ser representado pelo perfil de etanol no vapor de retirada lateral (Figura 53). A diluição do vinho causa um decréscimo na recuperação de etanol na coluna. Na Figura 54a, percebe-se que esta diluição ocasionou queda na fração de etanol no destilado, bem como na diminuição da fração do mesmo na vinhaça (Figura 54b).

**Figura 53** - Fração molar de etanol no vapor da retirada lateral.



Fonte - Elaborado pelo autor.

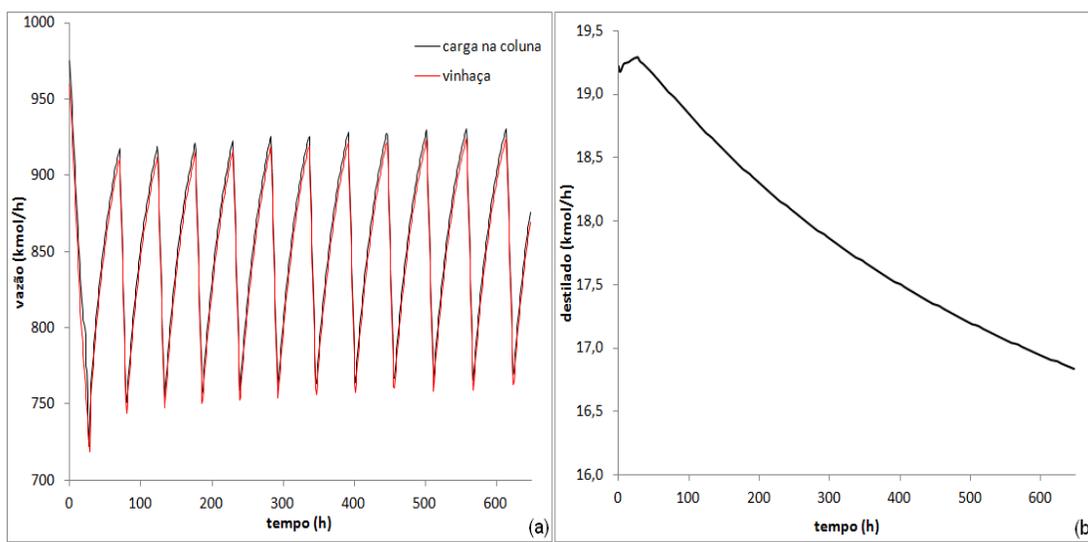
**Figura 54** - Perfis de fração molar de etanol: (a) no destilado; (b) na vinhaça.



Fonte - Elaborado pelo autor.

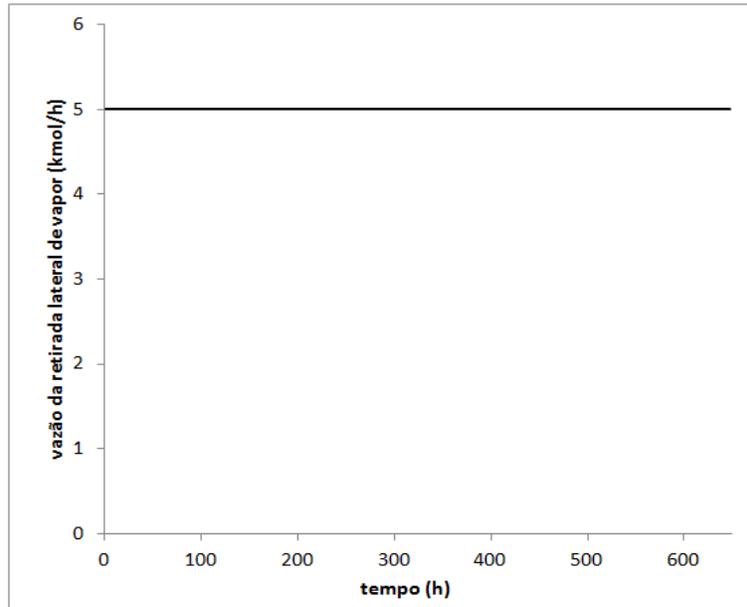
As vazões molares de entrada e saída da coluna são mostradas nas Figuras 55 e 56. A vazão de vapor de retirada lateral foi mantida constante igual a 5 kmol/h (Figura 56). A variação na fração molar de etanol na dorna, iniciada no instante em que se misturam os vinhos, causa uma perturbação no sistema, ocasionando oscilações na carga térmica requerida pelo refeedor (Figura 57). Entretanto este consumo de energia diminui com o transcorrer do processo.

**Figura 55** - (a) Vazões de alimentação da coluna e da vinhaça; (b) Vazão do destilado.



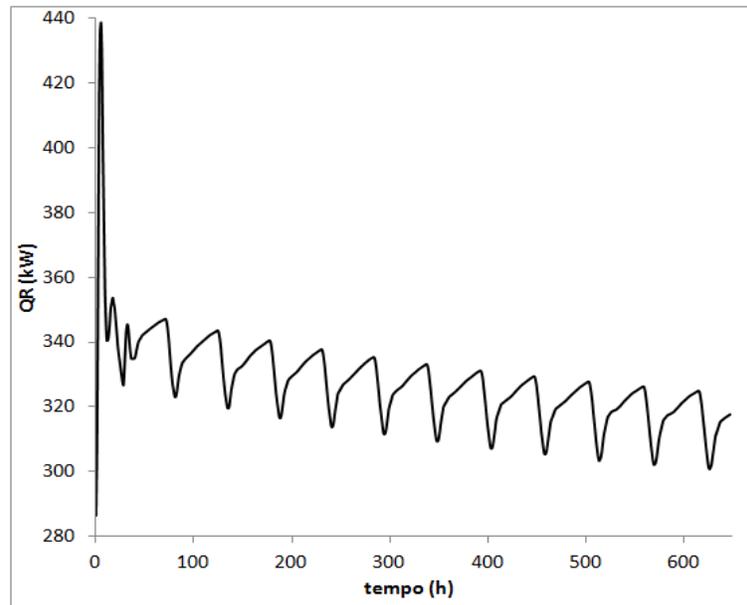
Fonte - Elaborado pelo autor.

**Figura 56** - Vazão da retirada lateral de vapor.



Fonte - Elaborado pelo autor.

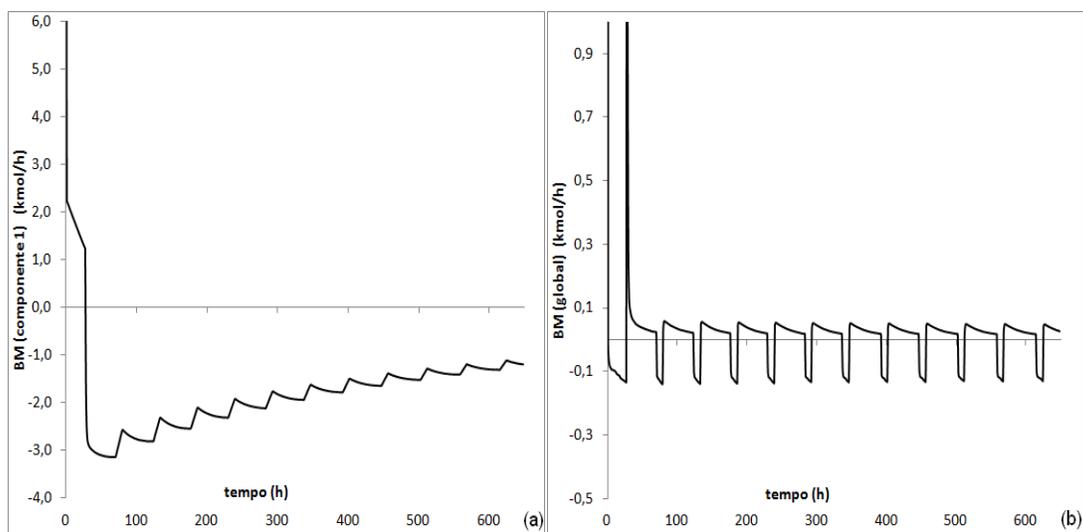
**Figura 57** - Consumo de calor no refeedor.



Fonte - Elaborado pelo autor.

O balanço de massa no sistema é mostrado na Figura 58. Verifica-se que, como o processo é dinâmico e há ciclos de enchimento-esvaziamento da dorna, há acúmulos negativos e positivos, e que à medida que o tempo passa, esse acúmulo tende a um valor constante próximo de zero (ver Tabela 8).

**Figura 58** - Balanço de massa (BM) no sistema ao longo do processo: (a) BM por componente (etanol); (b) BM global.



Fonte - Elaborado pelo autor.

A área abaixo da curva da vazão molar (kmol/h) da carga da coluna observada na Figura 55a, que reporta o quanto de massa entra na coluna, foi relacionada com os acúmulos globais mostrados na Figura 58b. Os resultados (calculados no Origin 6) mostraram que a relação entre o mínimo que acumula e a quantidade da carga permite observar que a quantidade que acumula é irrelevante, uma vez que o percentual de acúmulo é bem pequeno (Tabela 8).

**Tabela 8** - Percentual de acúmulo de massa na coluna.

	Área (kmol)	% Acumulado
BM global (Figura 58a)	6,9888	$1,978 \times 10^{-3}$
Carga da coluna (Figura 55a)	353237	

Fonte - Elaborado pelo autor.

#### 4.4 Facilidades e dificuldades com o simulador EMSO

A versão do EMSO utilizada neste trabalho foi a **0.10.6**, que pode ser visualizada na Figura 59.

O EMSO surge como uma ferramenta capaz de responder de forma robusta às simulações dos mais diversos processos da industrial química, dentre outras aplicações gerais. Com sua estrutura, o EMSO se torna de fácil utilização, além de ser de boa comunicação com o usuário. Como este simulador de processos já possui uma biblioteca de modelos, o usuário pode usar estes modelos e adaptar para uma situação de interesse, montando o seu **FlowSheet** (ver Figura 60).

**Figura 59** - Versão do EMSO utilizada nesta dissertação.



Fonte - ENVIRONMENT FOR MODELING, SIMULATION AND OPTIMIZATION - EMSO, 2012.

Os *solvers* existentes no EMSO, tanto para resolver as EDO's quanto as DAE's funcionam bem, além do mais o usuário pode escolher o *solver* de sua preferência.

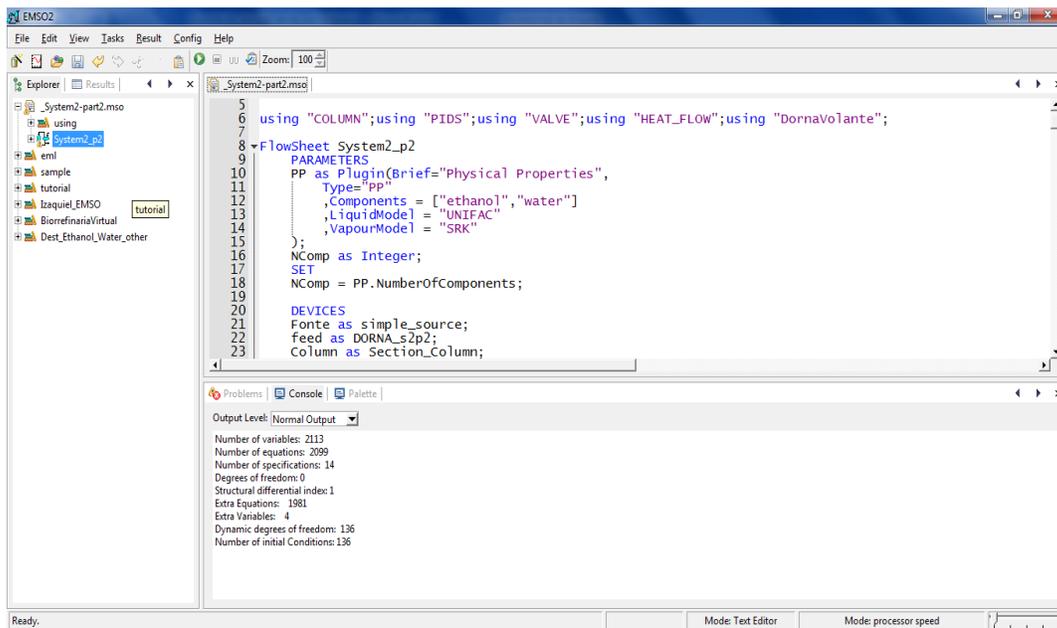
Outra característica positiva encontrada no EMSO é sua capacidade de checar a consistência do sistema, analisando seus graus de liberdade (inclusive dinâmicos). Com apenas um *click* no local indicado, a análise é feita de forma imediata (ver as Figuras 60 e 61). E enquanto o grau de liberdade não for zerado e enquanto as condições iniciais referentes às equações diferenciais não forem atendidas, não se iniciam as simulações. O EMSO também alerta ao usuário sobre possíveis incompatibilidades entre unidades de medidas, e indica o exato local onde se encontra esta discrepância. Além do mais, o usuário pode visualizar o número de variáveis e o número de equações do sistema, bem como o número de especificações feitas.

Dentre estas e outras vantagens, a facilidade de utilizar a herança para gerar submodelos faz do EMSO um simulador muito atrativo.

Entretanto, há dificuldades no uso do EMSO, principalmente quando o usuário tem pouca familiaridade com o modelo que se utiliza. A maior delas é a inicialização das simulações, visto que se faz necessário ter uma inicialização consistente, exigindo um bom conhecimento do sistema e de seu modelo pelo usuário. Como o sistema aqui estudado era complexo, a falta de uma boa iniciaização dificultava o início do processo. Todavia, quando se tem dados consistentes para inicializar, as simulações fluem. Com isso, a convergência é alcançada de forma robusta e rápida (em menos tempo de simulação computacional). Outra dificuldade vivida foi o problema com *índice estrutural diferencial* maior que 1, fato que deixa o sistema mais difícil de ser resolvido. As rotinas de cálculos existentes no pacote VRTherm não conseguem resolver o sistema de equações quando o *índice* é maior que 1, exigindo que seja feita uma redução do mesmo para 1, fato que pode ser alcançado mudando algumas especificações, dentre outros meios. Contudo não é tarefa fácil mudar uma especificação quando se tem um sistema de grandes dimensões, como o estudado aqui. De todo modo, essa dificuldade certamente é superada quando se conhece bem o sistema em questão.

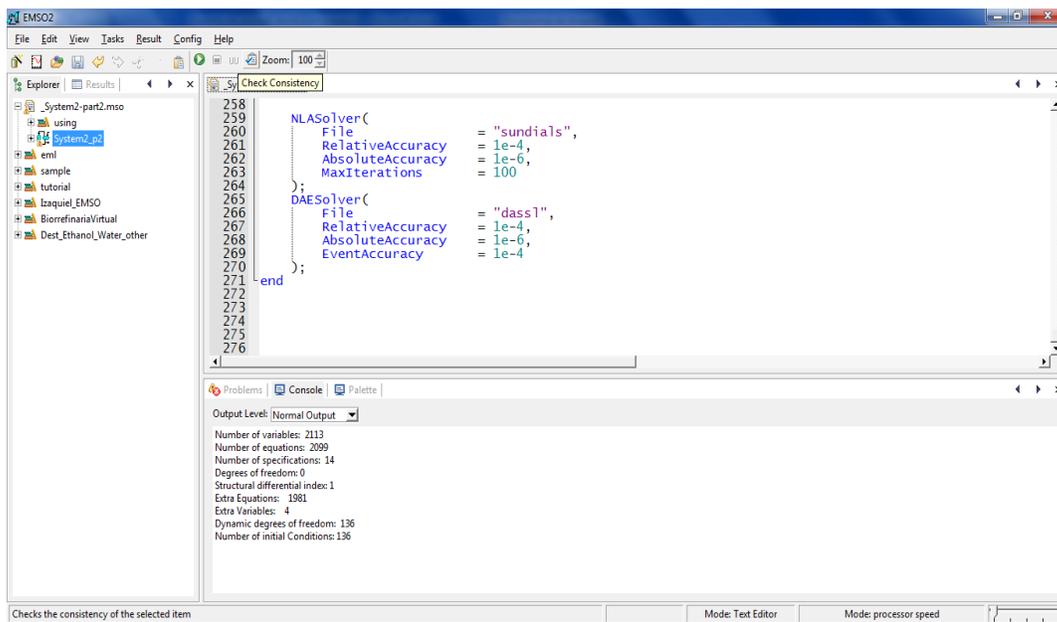
Como um comentário final, o ambiente EMSO, com suas vantagens e facilidades, é uma ferramenta poderosa. Um processo químico industrial complexo pode ser seguramente estudado aqui e respostas consistentes podem ser obtidas.

**Figura 60** - Interface do EMSO: um exemplo de modelos usados; teste de consistência; montagem de um FlowSheet.



Fonte - Elaborado pelo autor.

**Figura 61** - Interface do EMSO: escolha de modelos para resolver os sistemas de equações.



Fonte - Elaborado pelo autor.

## 5 CONCLUSÕES

O simulador global de processos EMSO, mostrou-se robusto e eficiente, visto que simulou várias situações de processamento, sem problemas de divergência numérica na solução do sistema DAE. É de muita importância nos dias atuais que se tenha uma ferramenta capaz de suportar simulações dos mais diversos processos da indústria química, os desafios atuais são enormes, e nesse contexto, o simulador de processos EMSO, se torna uma opção forte na escolha desta ferramenta de trabalho.

As simulações do processo dinâmico de destilação do etanol mostraram-se robustas e qualitativamente consistentes. A presença de um terceiro componente (álcool isoamílico) influenciou de forma significativa os perfis simulados no transiente.

O modelo dinâmico da coluna no EMSO respondeu de forma consistente às perturbações feitas na carga.

Os controladores PID empregados neste trabalho mostraram-se estáveis e com desempenho adequado. As oscilações observadas nos tempos iniciais das simulações são atribuídas às atuações destes controladores, e consistentes com o esperado fisicamente.

O modelo termodinâmico (UNIFAC-Dortmund/SRK) apresentou desempenho aceitável em cálculos de termodinâmicos das misturas binárias, quando suas previsões foram comparadas a dados experimentais da literatura.

As simulações feitas com a presença da dorna volante mostraram-se qualitativamente satisfatórias. A inclusão da dorna volante é importante, pois esse equipamento é a conexão entre um setor do processo que na maioria das plantas industriais opera em regime descontínuo (ou semi-contínuo), a fermentação, e um setor que opera em regime permanente, a destilação. Essa dorna serve, portanto, para manter o processo global funcionando de forma contínua.

As perturbações causadas pelo bombeamento do vinho da dorna volante, bem como a qualidade do vinho de enchimento desta dorna influenciou diretamente nas respostas das simulações feitas. A carga térmica requerida no refeedor mostrou-se um pouco menor para um vinho com menor teor de

etanol. No entanto há nesse caso uma menor quantidade de produto recuperado tanto no topo quanto na retirada lateral de vapor. A perda de etanol na vinhaça é de suma importância, visto que é indesejada.

Note-se que a coluna utilizada neste trabalho não teve seu projeto otimizado, e os valores elevados de etanol no fundo ainda podem ser reduzidos de forma importante.

O efeito de esvaziamento da dorna volante leva a um maior enriquecimento do produto de topo quando se tem a mesma razão de refluxo na torre.

O bombeamento de vinho no sistema estudado mostrou-se satisfatório. A bomba correspondeu bem às demandas do processo.

O chaveamento da dorna (abertura e fechamento da válvula da corrente de alimentação da dorna volante) é uma interessante opção para se estudar efeitos da oferta de carga para a coluna. Assim, o acoplamento entre um processo que se pode dizer semicontínuo/batelada alimentada (processo fermentativo) e um contínuo (processo de destilação) pode ser ajustado com o emprego da dorna volante (o chamado “tanque pulmão”).

A propriedade de herança permite a fácil utilização do device em simulações de processos convencionais e não convencionais de biorrefinarias (etanol 2G, borbotagem de vapor, etc.).

A aplicação do EMSO em simulações mais complexas de biorrefinarias irá requerer modelos termodinâmicos não-preditivos para os cálculos dos desvios da idealidade da fase líquida.

O cálculo de entalpias a partir de modelos para propriedades em excesso deve ser considerado como alternativa ao uso de equações cúbicas para esse fim, quando se trabalha com substâncias polares presentes tipicamente na biorrefinaria.

## 6 PROPOSTAS DE CONTINUIDADE

- Ajustar a configuração da coluna para se adequar às situações reais da indústria;
- Introduzir o conjunto de colunas B para a produção de etanol hidratado, e simular a dinâmica do processo global;
- Estudar o efeito da dorna volante no processo convencional, usando configurações industriais das colunas AA1D e BB1;

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAUDEL, H. M.; ZAROR, C.; ABREU, C. A. M. Improving the value of sugarcane bagasse wastes via integrated chemical production systems: an environmentally friendly approach. *Industrial Crops and Products*, 21: 309-315, 2005.

BATISTA, F. R. M. *Estudo do processo de destilação alcoólica contínua: Simulação de Plantas Industriais de Produção de Álcool Hidratado, Álcool Neutro e Cachaça*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). FEA/UNICAMP. Campinas, SP. 2008.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL - BNDES. CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS - CGEE. *Bioetanol de Cana-de-Açúcar: Energia para o Desenvolvimento Sustentável*. Organização BNDES e CGEE. Rio de Janeiro: BNDES; CGEE, 2008. 326p.

BRITO, R. P. *Processo de Destilação Extrativa: Modelagem Dinâmica, Simulação e Avaliação de Nova Configuração*. Tese (Doutorado em Engenharia Química). FEQ/UNICAMP. Campinas, SP. 1997.

BSPANG. *U in Heat Exchangers*. Chemical and Process Engineering Resources. Disponível em <<http://www.cheresources.com/content/articles/heat-transfer/u-in-heat-exchangers>>. Acesso em: jul. 2012.

CARVALHO, E. *Perspectivas da agroenergia*. São Paulo: UNICA, 2007.

CHOE, Y. S.; LUYBEN, W. L. Rigorous dynamic models of distillation columns. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 1987.

COPERSUCAR. *Cana-de-açúcar: Alimento e Energia Limpa para o Planeta*. Disponível em <[www.copersucar.com.br](http://www.copersucar.com.br)>. Acesso em: nov. 2010.

DIAS, M. O. S. *Simulação do processo de produção de Etanol a partir do açúcar e do bagaço, visando a integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes do bagaço*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). FEQ-UNICAMP. Campinas, SP. 2008.

FRITZEN, N. A.; LUIZ, E. P.; DALANHOL, R. L. *Fabricação de álcool*. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Engenharia

Bioquímica. 2012. Disponível em <<http://pt.scribd.com/doc/58036270/alcool>>. Acesso em: fev. 2012.

FURLAN, F. F.; GONÇALVES, J. A. S.; HENRIQUE, V. M.; SECCHI, A. R.; SOARES, R. P.; GIORDANO, R. C. *Método robusto para simulação de colunas de destilação em simuladores baseados em equações: o caso da purificação de bioetanol*. COBEQ, Foz do Iguaçu: UEM, 2010.

GANI, R.; RUIZ, C. A.; CAMERON, I. T. A generalized model for distillation columns - i - model description and applications. *Computers and Chemical Engineering*, v. 10, n. 3, p. 181-198, 1986.

GIL, I. D.; GÓMEZ, J. M.; RODRÍGUEZ, G. Control of an extractive distillation process to dehydrate ethanol using glycerol as entrainer. *Computers and Chemical Engineering*, v. 39, p. 129-142, 2012.

GIORDANO, R. C. *Termodinâmica do Equilíbrio Aplicada à Destilação Etanol-Água*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). UNICAMP. Campinas, SP. 1985.

GMEHLING, J.; ONKEN, U.; ARLT, W. Vapor-liquidequilibrium data collection - Organic Hydroxy Compounds: Alcohols. *Frankfurt: DECHEMA*, 1982.

GMEHLING, J.; ONKEN, U.; RAREY-NIES, J. R. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection – Aqueous Systems (Suplement 2). *Dechema Chemistry Data Series*, Vol. I, Part 1b. 1988.

GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia. *Química Nova* vol. 32, n.3, São Paulo 2009.

HUANG, H.; RAMASWAMY, S.; TSCHIRNER, U. W.; RAMARAO, B. V. A review of separation technologies in current and future biorefineries. *Separation and Purification Technology*, 62(1), p. 1-21, 2008.

ITO, V. M. *Otimização de colunas de destilação complexas*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). FEQ-UNICAMP, Campinas-SP, 2002.

JUNQUEIRA, T. L. *Simulação de colunas de destilação convencional, extrativa e azeotrópica no processo de produção de bioetanol através da modelagem de não equilíbrio e da modelagem de estágios de equilíbrio com eficiência*.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). FEQ-UNICAMP. Campinas, SP. 2010.

KWONG, W. H. *Introdução ao controle de processos químicos com MATLAB*. São carlos: EdUFSCar, São Carlos, 2010. v.1. (Série Apontamentos).

LOCKETT, M. J. *Distillation tray fundamentals*. New York: Press Syndicate of the University of Cambridge, 1986.

LU, S.; LEI, Z.; WU, J.; YANG, B. Dynamic control analysis for manufacturing ethanol fuel via reactive distillation. *Chemical Engineering and Processing*, v. 50, p. 1128-1136, 2011.

LUYBEN, W. L. Rigorous dynamic models for distillation safety analysis. *Computers and Chemical Engineering*, v. 40, p.110-116, 2012.

MODELL, M.; REID, R. C. *Thermodynamics and its applications*. Prentice-Hall. New Jersey, 1974.

NAPHTALI, L. M.; SANDHOLM, D. P. Multicomponent Separation Calculations by Linearization. *AIChE Journal*, 17, 148-153 (1971).

NEVES, M. F.; TROMBIN, V. G.; CONSOLI, M. O mapa sucroenergético do Brasil. Capítulo 1 do livro *Etanol e Bioeletricidade: a cana-de-açúcar no futuro da matriz energética*. Ed. Luc Projetos de Comunicação. UNICA - União da Indústria de Cana-de-açúcar. São Paulo, 2010.

PÉREZ, E. R.; CARDOSO, D. R.; FRACO, D. W. Análise dos álcoois, ésteres e compostos carbonílicos em amostras de óleo fúsel. *Química Nova*. V. 24, n. 1, p. 10-12, 2001.

PERREGAARD, J.; PEDERSEN, B. S.; GANI, R. Steady state and dynamic simulation of complex chemical processes. *Trans. IChemE*, 70, 1992.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. *Perry's chemical engineers' handbook*. 7th ed. New York: McGraw-Hill, 1999.

PESCARINI, M. H. *Desenvolvimento do algoritmo para a simulação de colunas de destilação multicomponente em estado estacionário utilizando a modelagem*

*de estágios de não equilíbrio*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). FEQ/UNICAMP. Campinas, SP. 1996.

REEPMEYER, F.; REPKE, J.-U.; WOZNY, G. Analysis of the start-up process for reactive distillation. *Chemical Engineering Technology*, v. 26, p. 81-86, 2003.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria*. 2<sup>nd</sup> ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1986.

RODRIGUES, R.; GUERRA, C. D. W.; SECCHI, A. R.; LANSARIN, M. A. *Ensino de cinética e cálculo de reatores químicos utilizando o simulador EMSO*. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 16, 2006, Santos. Anais, Santos, 2006.

SANDLER, S. I. *Chemical and Engineering Thermodynamics*. John Wiley and Sons, 1989. (Wiley Series in Chemical Engineering).

SECCHI, R. R.; BISCAIA Jr, E. C. *Simulador dinâmico de processos orientado por equações - Instalação -*. Escola Piloto Prof. Giulio Massarini. PEQ-COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, RJ. Outubro, 2009.

SKOGESTAD, S.; MORARI, M. Understanding the dynamic behavior of distillation columns. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 1988.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7. ed. Tradução de Eduardo M. Queiroz e Fernando L. P. Pessoa. Rio de Janeiro: LTC editora, 2007.

SOARES, R. P. *Desenvolvimento de um simulador genérico de processos dinâmicos*. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

STAUDT, P. B. *Modelagem e Simulação Dinâmica de Colunas de Destilação*. Dissertação (Mestrado em Engenharia). DEQ/UFRGS. Porto Alegre, RS, 2007.

STEPHANOPOULOS, G. *Chemical process control: na introduction to theory and practice*. New Jersey: Prentice Hall, 1984.

VRTECH. *Vrtherm, a software to predict thermodynamics and physical properties of complex mixtures and pure substances*. Disponível em <[www.vrtech.com.br](http://www.vrtech.com.br)>, 2005.

WANG, L.; LI, P.; WOZNY, G.; WANG, S. A start-up model for simulation of batch distillation from a cold state. *Computers and Chemical Engineering*, v. 27, p. 1485-1497, 2003.