



ISSN: 2447-5580

Disponível em: <http://periodicos.ufes.br/BJPE/index>



ARTIGO ORIGINAL

OPEN ACCESS

## SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA DO ETANOL UTILIZANDO DIPROPILENOGLICOL

### *SIMULATION OF THE ETHANOL EXTRACTIVE DISTILLATION PROCESS USING DIPROPYLENE GLYCOL*

Marlon Henrique Salvador Deboçam<sup>1\*</sup>, Hídila Souza Teixeira da Silva<sup>2</sup>, Elisa Barbosa Marra<sup>3</sup>, Miguel Rascado Fraguas Neto<sup>4</sup>, Cristiane de Souza Siqueira Pereira<sup>5</sup>

<sup>1 2 3 4 5</sup> Curso de Engenharia Química da Universidade de Vassouras, Vassouras, RJ, Brasil.

\*marlon\_debossan@hotmail.com

#### ARTIGO INFO.

Recebido em: 12/11/2018

Aprovado em: 14/11/2018

Disponibilizado em: 24/04/2019

#### PALAVRAS-CHAVE:

ProsimPlus; Destilação; dipropilenoglicol.

#### KEYWORDS:

ProsimPlus; Distillation; Dipropylene Glycol.

Copyright © 2019, Deboçam et al. Esta obra está sob uma Licença Creative Commons Atribuição-Uso.

\*Autor Correspondente: Marlon Henrique Salvador Deboçam

#### RESUMO

O etanol é um dos principais contribuintes para o combustível, cerca de 20 - 25% de etanol anidro é misturado à gasolina a fim de aumentar seu índice de octanagem. Para que o etanol anidro seja adicionado à gasolina, é necessário que o mesmo tenha teor de pureza igual ou superior a 99,6 % em peso. O desafio dessa purificação é devido à formação do azeótropo no sistema etanol - água, cuja separação se torna inviável por destilação convencional. Uma das alternativas é a destilação extrativa, que consiste em adicionar um terceiro componente no sistema a fim de alterar as propriedades da mistura e aumentar a volatilidade relativa dos componentes de interesse, possibilitando a separação dos componentes. Dentre os solventes utilizados para a destilação extrativa citam-se os glicóis que contribuem para a mudança da curva equilíbrio líquido - vapor, promovendo a

produção do álcool anidro. Os resultados da simulação indicaram que o dipropilenoglicol não contribuiu para a formação de azeótropo entre os componentes do sistema etanol-água. Objetivou-se com o presente trabalho realizar uma destilação extrativa a fim de se produzir etanol anidro utilizando o dipropilenoglicol como solvente de extração.

#### ABSTRACT

Ethanol is a major contributor to the fuel, about 20-25% of anhydrous ethanol is mixed with gasoline in order to increase its octane number. For anhydrous ethanol to be added to the gasoline, it must have a purity content of 99.6% or more by weight. The challenge of this purification is due to the formation of the azeotrope in the ethanol - water system, whose separation becomes impracticable by conventional distillation. One of the alternatives is extractive distillation, which consists in adding a third component in the system in order to alter the properties of the mixture and increase the relative volatility of the components of interest, allowing the separation of the components. Among the solvents used for extractive distillation are the glycols that contribute to the change in the liquid - vapour equilibrium curve, promoting the production of anhydrous alcohol. The results of the simulation indicated that dipropylene glycol did not contribute to the formation of azeotrope between the components of the ethanol-water system. The objective of this work was to carry out an extractive distillation in order to produce anhydrous ethanol using dipropylene glycol as extraction solvent.



## INTRODUÇÃO

Com a crise mundial de petróleo durante a década de 1970, questões políticas e governamentais impulsionaram o Brasil a fim de buscar novas opções de fontes energéticas alternativas. Com condições climáticas favoráveis, em 1975 foi criado o Programa Nacional do Álcool (Proálcool), que tinha como finalidade o estímulo de preço, crédito e garantia de comercialização da produção de álcool anidro para mistura em até 22% na gasolina. Sendo assim as indústrias automobilísticas passaram criar adaptações em motores com o objetivo de melhorar o rendimento da mistura gasolina-álcool e um motor exclusivo para álcool como combustível (SOARES, 2010).

Desde então o etanol apareceu como opção de energia. No início dos anos 2000, o uso de carros com motores flex – movidos por gasolina ou álcool – alavancou a procura por este combustível. Em 2008, o consumo de álcool foi superior ao da gasolina, devido ao percentual de veículos flex ter chegado a 90%. Com este contexto favorável, o Brasil se deparava com o desafio de consolidar o álcool como uma commodity internacional. Órgãos governamentais, relacionados ao setor energético, afirmam que investimentos em biocombustíveis, desde o cultivo da biomassa até a tecnologia final da produção, levariam o país para um melhor nível mundial (SOARES, 2010). Embora haja uma grande gama de utilidades, o etanol é usado principalmente na indústria automobilística como combustível, diminuindo a dependência por combustíveis fósseis. Cerca de 25% (% em volume) de etanol é misturado à gasolina a fim de aumentar seu índice de octanagem que é responsável pela resistência à compressão sofrida pela gasolina. Quanto maior sua resistência, melhor será sua combustão no motor e o rendimento do mesmo. Para a melhor eficiência do etanol como combustível é de extrema importância a sua purificação.

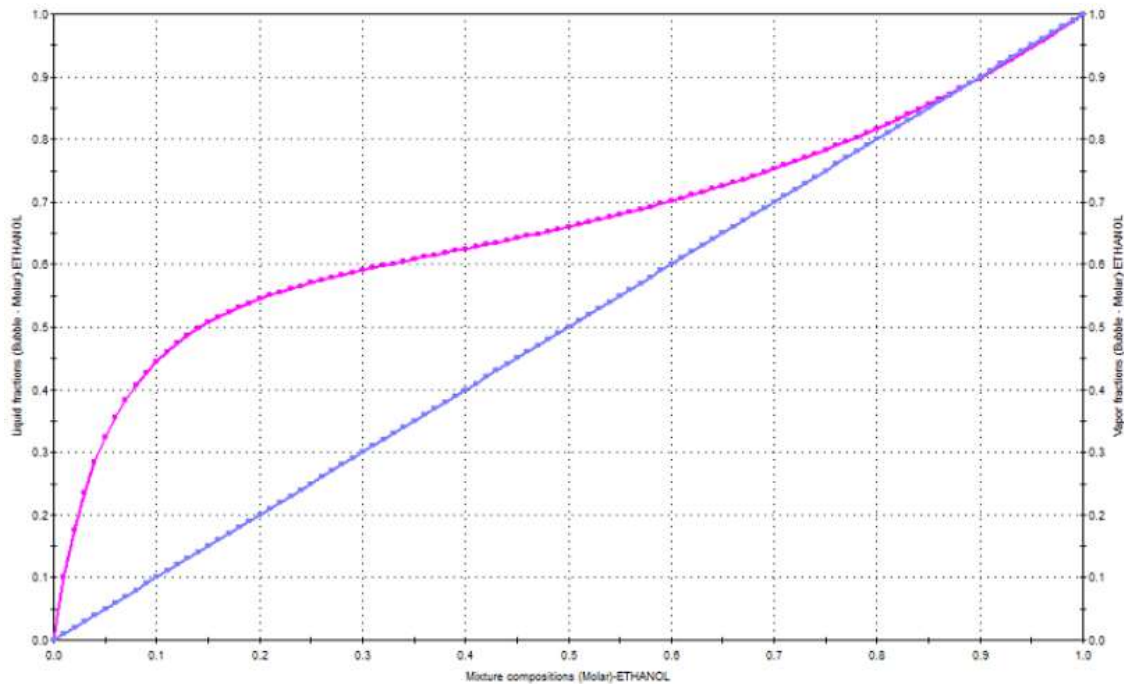
Para isso, processos especiais são necessários para a produção de etanol anidro (etanol isento de água), uma vez que a mistura etanol-água forma azeótropo com ponto de bolha mínimo. Diversas alternativas estão disponíveis para essa separação como: pervaporação, adsorção, extração líquido-líquido, “swing-pressure” distillation, destilação extrativa, a destilação azeotrópica, bem como métodos híbridos, que combinam estas opções. No entanto, a destilação extrativa continua sendo o método mais amplamente usado para se obter o etanol anidro, na maioria das indústrias de etanol (PLA-FRANCO, 2013).

A destilação extrativa é adição de um terceiro componente, conhecido como agente de separação ou solvente de arraste, com o ponto de ebulição elevado cujo objetivo é mudar a volatilidade da mistura original (SOUZA, W.L.R, 2013).



A característica azeotrópica ocorre quando um determinado ponto de bolha permanece constante, a temperatura e a composição da fase vapor passam a se igualar ao da fase líquida que a originou, neste caso, não ocorre a separação dos componentes por destilação simples, conforme a Fig. 1 (SOARES, 2010).

Figura 1. Representação gráfica do azeótropo formado pelo sistema etanol-água.



Fonte – (Adaptado) ProsimPlus

A busca por solventes, ou agentes de separação é bem conhecida e já foi estudada por numerosos autores, de acordo com (SOUZA, 2013) e (LEE e PAHL, 1985) os glicóis possuem propriedades físicas que favorecem a “quebra” do azeótropo, influenciando positivamente na curva de equilíbrio líquido-vapor. Entre os glicóis utilizados destaca-se o glicerol (SILVA, 2012), etilenoglicol (NEVES, 1985) e o propilenoglicol (SILVA, 2017); visto que os glicóis são mais utilizados neste processo de destilação.

A escolha do agente extrativo é de extrema importância que o mesmo não colabore com a formação de azeótropo, tenha baixa pressão de vapor e tenha maior afinidade com a água, além de proporcionar menor quantidade de solvente utilizado para que ocorra a separação desejada. A literatura reporta diferentes trabalhos objetivando-se a obtenção de etanol anidro utilizando o processo de destilação extrativa com diferentes solventes. Percebe-se que entre os solventes mais estudados estão o glicerol e o etilenoglicol.



A aplicabilidade dos parâmetros propostos em simuladores permite prever as condições do sistema, realizar cálculos de balanço de massa e energia para diversos setores industriais a fim de otimizar processos. O ProsimPlus por exemplo oferece em seu banco de dados um extenso conjunto de modelos termodinâmicos com a ferramenta SimulisThermodynamac, onde mais de 2300 componentes são sugeridos e oferece mais de 70 operações unitárias com as funcionalidades para executar dimensionamentos da maioria dos equipamentos (PROSIMPLUS, 2017). A Simulis Termodinâmica é uma propriedade termodinâmica e servidor de cálculo de equilíbrio de fases para compostos e misturas puras (contendo até 200 compostos simultâneos). Baseia-se na conhecida biblioteca de cálculo termodinâmico do ProSim, validada ao longo de muitos anos de uso industrial intensivo, capaz de calcular as seguintes propriedades e seus derivados (com respeito a temperatura, pressão, número de moles). Sendo assim, o uso do ProsimPlus como uma ferramenta serve para auxiliar a predição do sistema etanol-água, torna-se preferível, uma vez que o simulador não oferece apenas critérios eficientes para identificar o percentual de extração, mas também critérios para definir os projetos mais realistas e mais rentáveis em plantas de coluna de destilação já existentes (PROSIMPLUS, 2017).

No presente trabalho foi realizada uma simulação utilizando uma coluna de destilação e o dipropilenoglicol, como solvente. Um coproduto do processo de fabricação de oxido de propileno e propilenoglicol por rota via petroquímico (Chemindustry, 2013), com características de um líquido incolor, muito utilizado em indústrias de cosméticos como fixador de fragrância.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para o cálculo dos parâmetros binários foi considerado o modelo termodinâmico NRTL. Segundo (Renon, H.,1968), o modelo NRTL é fundamentado no modelo de Wilson onde define que a concentração local em torno de uma molécula se diferencia de concentração em grandes quantidades. A diferença entre a quantidade de moléculas se dá devida energia de interação da molécula central com as moléculas em sua espécie ou de outro tipo “U<sub>ij</sub>”. A não-aleatoriedade ao nível molecular também introduz a uma diferença de energia. Foi considerada a equação 1.

$$\ln Y_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{kj}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (1)$$



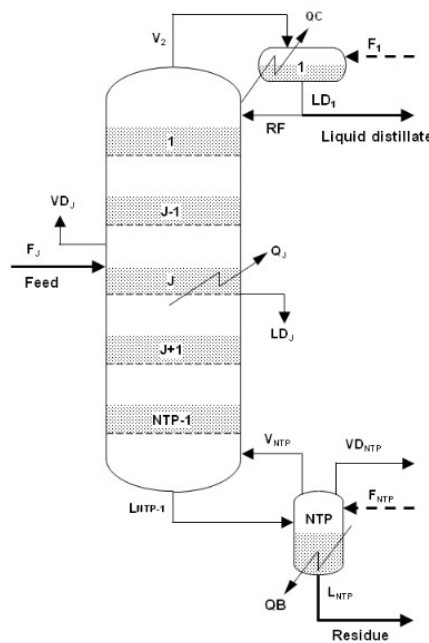
## COLUNA DE DESTILAÇÃO (CONDENSADOR TOTAL)

Esta operação permite apresentar uma coluna de destilação de multicomponentes, onde opera em estado estacionário, e transferência de massa em contracorrente entre uma fase líquida e uma fase vapor. A coluna é baseada no modelo matemático do conceito de estágios teóricos. Entretanto, para a eficiência da coluna é possível introduzir o conceito de Murphree.

Para identificar os números de pratos teóricos, considera-se a ordem numérica de cima para baixo onde o primeiro prato refere-se ao topo, e o último prato a parte inferior da coluna.

A coluna é constituída por um condensador total e um refeedor parcial. É fundamental que tenha uma alimentação, e pelo menos um líquido de produto de topo (destilado), e um produto de fundo (resíduo) (PROSIMPLUS, 2017). É possível visualizar o esquema da coluna na figura 2.

Figura 2. Representação da coluna de destilação (condensador total).



Fonte – (Adaptado) ProsimPlus

A coluna de destilação trifásica é constituída por um condensador total e um decantador. Opera em estado estacionário de um processo de separação de multiestágios, de multicomponentes, e em determinada configuração pode efetuar uma transferência de massa entre uma ou duas fases líquidas e uma fase vapor em contracorrente. O modelo matemático é baseado no conceito de estágios teóricos. Os estágios são numerados de cima para baixo, e se houver presença de condensador é definido pelo primeiro estágio. A alimentação pode ser





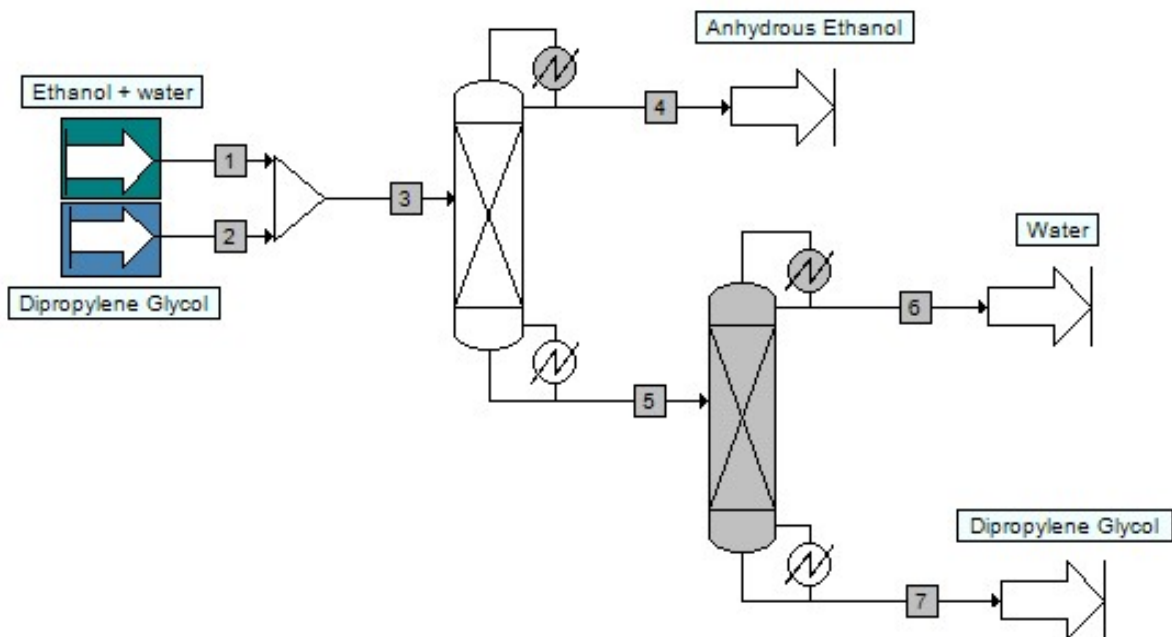


## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Através do software ProsimPlus foi simulado a produção do etanol anidro com recuperação de solvente. Considerou-se duas alimentações, a alimentação 1 foi determinado o sistema etanol-água com a concentração proposta em 0,82 molar de etanol, e alimentação 2 o solvente em questão, dipropilenoglicol. Foram aplicadas duas colunas de destilação. A coluna 1, tratou-se de uma coluna de destilação condensador total responsável por obter o etanol anidro em seu destilado, e a coluna 2, uma coluna de destilação trifásica, com a finalidade de recuperar o solvente em seu produto de fundo.

Para a configuração das colunas foi considerado os valores mínimos de pratos eficientes para realizar a destilação, assim dizendo, na primeira coluna foram estabelecidos trinta estágios e a alimentação no prato quinze, a taxa de refluxo igual a dois. A segunda coluna o total de pratos foram vinte, e a alimentação ocorreu em seu décimo prato. A simulação do processo pode ser observada na figura 4.

Figura 4: Simulação do processo de destilação extrativa com recuperação de solvente.



Fonte – (Adaptado) ProsimPlus.

O cálculo dos parâmetros binários foi realizado através da ferramenta SimulisThermodynac encontrada no banco de dados do software. Nas tabelas a seguir é possível visualizar os resultados obtidos nos modelos NRTL e NRTLProsim, respectivamente:



Tabela 1. Coeficiente de atividade do modelo NRTL

Componente i	Componente j	$C_{ij}^o$	$C_{ji}^o$	$a_{ij}^o$	$C_{ij}^T$	$C_{ji}^T$	$a_{ij}^T$
Etanol	Água	-2,59E-06	-2,59E-06	0,2	-9,46E-09	-9,46E-09	-
Etanol	Dipropileno glicol	-2,59E-06	-2,59E-06	0,2	-9,46E-09	-9,46E-09	-
Água	Dipropileno glicol	-2,59E-06	-2,59E-06	0,2	-9,46E-09	-9,46E-09	-

Fonte – (Adaptado) ProsimPlus.

Tabela 2. Coeficiente de atividade do modelo NRTLProsim

Componente i	Componente j	$a_{ij}$	$a_{ji}$	$b_{ij}$	$b_{ji}$	$c_{ij}$	$c_{ji}$	$d_{ij}$	$d_{ji}$	$e_{ij}$	$e_{ji}$	$f_{ij}$	$f_{ji}$	$g_{ij}$	$g_{ji}$
Etanol	Água	-4,76E-09	-4,76E-09	-2,98E-21	-2,98E-21	-	-	-	-	-	-	0	0	-	-
Etanol	Dipropileno glicol	-4,76E-09	-4,76E-09	-4,26E-22	-4,26E-22	-	-	-	-	-	-	0	0	-	-
Água	Dipropileno glicol	-4,76E-09	-4,76E-09	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0	-	-

Fonte – (Adaptado) ProsimPlus.

Os resultados obtidos da tabela 3 representam a simulação em massa (kg/h) nos dois modelos estudados.

Tabela 3. Resultados obtidos nas correntes de fluxo parcial

Correntes de Fluxo Parcial	1	2	3	4	5	6	7	7
-	<b>alimentação</b>	<b>alimentação</b>	<b>misturador</b>	<b>CD</b>	<b>CD</b>	<b>CD-3</b>	<b>CD-3</b>	<b>CD-3</b>
-	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
Etanol	3777,6	0	3777,6	3683,8	93,847	93,847	0	0
Água	324,28	0	324,28	0,669	323,61	323,61	0	0
Dipropileno glicol	0	6708,7	6708,7	2,73E-05	6708,7	3,16E-05	6708,7	6708,7
fluxo total (kg/h)	4101,9	6708,7	10811	3684,4	7126,2	417,45	6708,7	6708,7

Fonte – (Adaptado) ProsimPlus.

Para validar o modelo termodinâmico do simulador NRTLProsim, o mesmo foi comparado com o modelo NRTL, considerando a configuração NRTL-SAC para o cálculo dos parâmetros binários. Visto que, para a eficiência da coluna de extração considera-se que o





destilado deve obter 99,6% em peso mínimo de etanol. Segundo os relatórios gerados através do simulador esses dados são expostos na tabela 4 a fim de analisar os produtos obtidos.

Tabela 4. Resultados obtidos no destilado da coluna de destilação condensador total.

S/F=0,5						
NRTL			NRTL Prosim			
Componente	Etanol	Água	Dipropilenoglicol	Etanol	Água	Dipropilenoglicol
Fração Mássica	0,9998	0,0002	0	0,9998	0,0002	0
Fração Molar	0,9995	0,0005	0	0,9995	0,0005	0

S/F=0,7						
NRTL			NRTL Prosim			
Componente	Etanol	Água	Dipropilenoglicol	Etanol	Água	Dipropilenoglicol
Fração Mássica	0,9998	0,0002	0	0,9998	0,0002	0
Fração Molar	0,9995	0,0005	0	0,9995	0,0005	0

S/F=0,9						
NRTL			NRTL Prosim			
Componente	Etanol	Água	Dipropilenoglicol	Etanol	Água	Dipropilenoglicol
Fração Mássica	0,9998	0,0002	0	0,9998	0,0002	0
Fração Molar	0,9995	0,0005	0	0,9995	0,0005	0

Fonte – (Adaptado) ProsimPlus.

Este estudo visa propor um componente de extração, o dipropilenoglicol. Devido à ausência de dados de equilíbrio líquido e vapor do sistema etanol-água-dipropilenoglicol este trabalho utiliza os resultados de (SILVA et.al., 2013) e (DA SILVA, L.F et. Al., 2017) que analisaram a “quebra” do azeótropo utilizando o glicerol e o propilenoglicol, respectivamente, para validar a eficiência do componente proposto. Considera-se a composição fase vapor de etanol como:  $y$  etanol e os resultados foram comprados através da tabela 5.

Tabela 5. Dados comparativos da fração molar de vapor de etanol.

Razão	Resultados obtidos neste trabalho	Resultados obtidos por DA SILVA, L.F et. al (2017)	Resultados obtidos por SILVA et.al. (2013)
S/F	$y$ etanol	$y$ etanol	$y$ etanol
0,5	0,999	0,994	0,994
0,7	0,999	0,994	0,923
0,9	0,999	0,994	0,998



Visto que os valores de (SILVA et.al., 2013) variaram em sua fase vapor de etanol, as composições de destilado obtidas neste trabalho, assim como nos resultados de (DA SILVA, L.F et. al., 2017), não variaram nas diferentes razões de S/F. De acordo com os resultados obtidos, observa-se que assim como o glicerol e o propilenoglicol, o dipropilenoglicol além de não contribuir para o azeótropo formado no sistema etanol-água, ele pode ser considerado como um solvente extrator de acordo com o resultado da concentração de etanol obtido na simulação.

## CONCLUSÃO

Foi observado que em ambos os modelos utilizados os resultados não se diferem, validando o modelo NRTLProsim encontrado no simulador.

A utilização do software ProsimPlus para a simulação do processo de uma destilação extrativa possibilitou aproximar às condições operacionais e predizer que o dipropilenoglicol pode ser considerado um terceiro componente tecnicamente viável para uma destilação extrativa devido a sua influência positiva na curva de equilíbrio líquido vapor do sistema etanol-água e por possibilitar a desidratação do etanol devido a sua concentração obtida em 0,999 molar no seu destilado.

Observou-se também que não houve alteração de valor entre as razões solvente/carga (S/F) admitindo a mesma configuração de coluna em todas elas. Sendo assim, foi concluído que a razão mais indicada é 0,5 devido ao baixo consumo de solvente mostrando a eficiência de produzir o etanol anidro.

## REFERÊNCIAS

SOARES, R.B. Estudo da destilação extrativa salina em coluna recheada para a produção de etanol. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2010.

PLA-FRANCO, J.; LLADOSA, E.; LORAS, S.; MONTÓN, J.B. Phase equilibria for the ternary systems ethanol, water + ethylene glycol or + glycerol at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilibria*, Volume 356, 25 de outubro de 2013, Pagina 374.



Citação (APA): DEBOÇAM, M. H. S., SILVA, H. S. T, MARRA, E. B. FRAGUAS-NETO, M. R & PEREIRA, C. S. S. (2019). Simulação do processo de destilação extrativa do etanol utilizando dipropilenoglicol. *Brazilian Journal of Production Engineering*, 5(2): 170-180.

SOUZA, W.L.R.; SILVA, C.S.; MELEIRO, L.A.C.; MENDES, M.F. Vapor-liquid equilibrium of the (water + ethanol + glycerol) system: Experimental and modelling data at normal pressure. *J. Chem. Thermodynamics*, 67, 106-111, 2013.

LEE, F. M.; PAHL, R. H. Solvent screening study and conceptual extractive distillation process to produce anhydrous ethanol from fermentation broth. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1985, 24 (1), pp 168-172. Janeiro de 1985.

PROSIMPLUS (2017). ProSimPlus Library (Standard version + rate base option). Acesso em: 10/10/18.

SILVA, J. I. S. D. Simulação dinâmica do processo de destilação de bioetanol em simulador baseado em equações (EMSO). (2012).

DA SILVA, L.F.; DA SILVA EUSTÁCIO, R.; FRAGUAS NETO, M.R.; DE SOUZA SILVA, C.; MENDES, M.F.; et al. (2017) Simulation of the Extractive Distillation Process of Ethanol-Water-Propylenoglylol System. *J ThermodynCatal* 8: 191. doi: 10.4179/2160-7544.1000191

PERON, M., SOUSA, S. C., FREIRE, L. C. M., OLIVEIRA, R. L. F. Química verde: princípios e aplicações no segmento de tintas. Setembro 2013. Disponível em: <[http://www.abrafati2017.com.br/2013/Dados/PDF/Paper\\_114.pdf](http://www.abrafati2017.com.br/2013/Dados/PDF/Paper_114.pdf)> Acesso dia 11/10/2018.

Souza, W.L.R. (2012). Estudo do desempenho de uma coluna de destilação recheada na produção de etanol anidro usando glicerol como solvente. M.Sc. Dissertation, Chemical Engineering Department, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Brazil.

RAVAGNANI, M.A.S.S., REIS, M.H.M., FILHO, R.M., WOLF-MACIEL, M.R. Anhydrous ethanol production by extractive distillation: A solvent case study. *Process Safety and Environmental Protection*, 88, p. 67–73, 2010.

Renon, H.; Prausnitz, M. J. (1968). Local compositions in thermodynamic excess functions of liquid mixtures. *AIChE Journal*, 14(1), 135-144.

