



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

MARCELA CRAVO FERREIRA

ESTUDO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO DE ÓLEO FÚSEL

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA À FACULDADE DE
ENGENHARIA DE ALIMENTOS UNICAMP PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS.

PROF. DR. EDUARDO AUGUSTO CALDAS BATISTA

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida por
Marcela Cravo Ferreira, aprovada pela comissão julgadora em 14/03/2012 e
orientada pelo Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista.

Assinatura do Orientador

CAMPINAS, 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
CLAUDIA AP. ROMANO DE SOUZA – CRB8/5816 - BIBLIOTECA DA FACULDADE DE
ENGENHARIA DE ALIMENTOS – UNICAMP

F413e Ferreira, Marcela Cravo, 1986-
Estudo do processo de destilação de óleo fúsel /
Marcela Cravo Ferreira. -- Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Eduardo Augusto Caldas Batista.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Óleo fúsel. 2. Álcoois Superiores. 3. Álcool
isoamílico. 4. Destilação. 5. Simulação. I.Batista,
Eduardo Augusto Caldas. II. Universidade Estadual de
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.
Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Study of the fusel oil distillation process

Palavras-chave em inglês (Keywords):

Fusel oil

Higher alcohols

Isoamyl alcohol

Distillation

Simulation

Área de concentração: Engenharia de Alimentos

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora:

Eduardo Augusto Caldas Batista [Orientador]

Fernando Antonio Cabral

Maria Regina Wolf Maciel

Data da defesa: 14/03/2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista
(Titular)

Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral
(Titular)

Prof^a. Dr^a. Maria Regina Wolf Maciel
(Titular)

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
(Suplente)

Prof. Dr. Roger Josef Zemp
(Suplente)

“Talvez não tenhamos conseguido fazer o melhor, mas lutamos para que o melhor fosse feito. Não somos o que deveríamos ser, não somos o que iremos ser.. mas Graças a Deus, não somos o que éramos. “

(Martin Luther King)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais pelo amor, pelo incentivo e pelo esforço que fizeram para que eu chegasse onde estou. A minha irmã pelo carinho e a toda minha família por estarem sempre presentes.

Ao Professor Eduardo pela sabedoria com que me orientou, pelo apoio, pelas horas de dedicação e conversas esclarecedoras que colaboraram imensamente para este trabalho.

Ao Professor Tom Zé pelos ensinamentos e ajuda durante todo o trabalho.

Aos professores membros da banca examinadora, pelas correções e sugestões que contribuíram para a redação final desta dissertação.

Agradeço aos amigos da salinha 17: Gui e Irede pelo convívio, conversas, troca de idéias e ótimos momentos que passamos juntos. Em especial, agradeço a Larissa pelo companheirismo, ajuda e paciência.

As amigas da República: Aline, Bruna e Jana por compartilhar os momentos felizes, pela compreensão nos momentos difíceis, conversas, choros e risadas.

Às meninas de Viçosa: Mariana, Luana, Tina, Diane, Mari, e a Meiri (nossa agregada gaúcha) pelos momentos agradáveis que passamos juntas.

Aos colegas do EXTRAE: Marina, Taiana, Fábio, Rodrigo, Camila, Natalia, Mariana, Maite, Paulo, Patrícia, Luciana, Telma, Rafael, Losi, Follegatti e Klícia pela ajuda e pelos bons momentos.

Às amigas Marina e Gal que mesmo de longe sempre me apoiaram.

Ao Márcio por toda colaboração e paciência durante os experimentos.

Ao CNPq pela concessão da bolsa.

E a todos aqueles que de uma maneira geral contribuíram para a realização deste trabalho de pesquisa.

SUMÁRIO

RESUMO.....	xxiii
ABSTRACT.....	xxv
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1 Introdução	3
1.2 Objetivos	4
CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Produção de Etanol.....	7
2.1.1 Produção de etanol hidratado	7
2.2 Óleo fúsel.....	8
2.2.1 Definição de óleo fúsel.....	8
2.2.2 Origem dos álcoois superiores no processo de fermentação	9
2.2.3 Rendimento e composição do óleo fúsel.....	9
2.2.4 Volatilidade e Volatilidade relativa de álcoois superiores	12
2.2.5 Retirada de óleo fúsel na coluna de retificação	14
2.2.6 Lavagem do óleo fúsel	15
2.2.7 Utilização do óleo fúsel	16
2.2.8 Aplicação industrial dos álcoois superiores	17
2.2.9 Exemplos de processos de destilação de óleo fúsel	18
2.3 Equilíbrio de fases.....	20
2.3.1 Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV).....	20
2.3.1.1 Fase Líquida.....	22
2.3.1.2 Fase Vapor.....	23
2.3.2 Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL)	24
2.3.3 Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor (ELLV)	24
2.4 Destilação de misturas com azeotropia heterogênea	27
2.5 Simulação Computacional	27

2.5.1 Simulações de processos de destilação	28
2.6 Planejamento Fatorial.....	32
CAPÍTULO 3. MATERIAL E MÉTODOS	35
3.1 Material	37
3.2 Experimentos de destilação (Etanol/Água)	37
3.2.1 Procedimento experimental	40
3.3 Caracterização de óleo fúsel	41
3.3.1 Cromatografia Gasosa	41
3.3.2 Análise de água	42
3.4. Avaliação do equilíbrio de fases e Modelagem Termodinâmica	42
3.4.1 Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV).....	42
Para os outros 8 binários que não dispunham de parâmetros no Aspen Plus foram realizadas as modelagens termodinâmicas dos dados experimentais no próprio simulador comercial.	45
3.4.2 Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL)	45
3.5 Equilíbrio de fases.....	47
3.5.1 Pressão de vapor.....	47
3.5.2 Volatilidade relativa.....	47
3.5.3 Azeotropia.....	48
3.5.4 Miscibilidade Mútua	48
3.6 Simulações Computacionais	48
3.6.1 Mistura Binária (Água / Álcool isoamílico)	49
3.6.2 Mistura Ternária (Água / Álcool isoamílico / Etanol)	51
3.6.3 Mistura Multicomponente	52
3.6.3.1 Planejamento Fatorial.....	53
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
4.1 Experimentos de destilação.....	57

4.1.1 Dados experimentais	57
4.1.2 Simulações	60
4.2 Caracterização de óleo fúsel	65
4.3 Avaliação e modelagem termodinâmica dos componentes presentes no óleo fúsel	68
4.3.1 Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV).....	68
4.3.2. Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL).....	72
4.4 Equilíbrio de fases dos componentes presentes no óleo fúsel.....	74
4.4.1 Pressão de vapor	74
4.4.2 Volatilidade Relativa	75
4.4.3 Azeotropia.....	77
4.4.4 Miscibilidade Mútua	78
4.5 Estudo do sistema Binário (Água / Álcool Isoamílico)	79
4.6 Estudo do sistema Ternário (Água / Álcool isoamílico / Etanol)	81
4.7 Estudo do Sistema Multicomponente	88
4.7.1 Configuração A	91
4.7.1.1 Planejamento Fatorial para a Configuração A	96
4.7.2 Configuração B	111
4.7.2.1 Planejamento Fatorial para Configuração B	113
4.7.3 Padronização da composição da corrente de produto final	126
4.7.4 Integrações Térmicas	127
4.7.5 Perturbação da Alimentação	137
4.7.5.1 Perturbação da alimentação 1	137
4.7.5.2 Perturbação da alimentação 2	141
4.7.6 Proposta de Configuração C	144
4.7.6.1 Perturbações da alimentação para Configuração C.....	149
4.8 Comparação entre as Configurações A, B e C	151
4.9 Processo de separação do álcool isoamílico e do álcool amílico ativo	153

CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	157
5.1 Conclusões	159
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	160
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	163
APÊNDICE 1	173
APÊNDICE 2	176
APÊNDICE 3	181
APÊNDICE 4	189
APÊNDICE 5	195
APÊNDICE 6	198

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Rendimento de óleo fúsel a partir de diferentes substratos. Fonte: Patil et al. (2002).	10
Tabela 2. Teores médios de álcoois, ésteres e aldeídos em amostras de óleo fúsel. Concentração média (g.L^{-1}) de 3 séries de amostras para cada usina.	11
Tabela 3. Composição química do óleo de fúsel proveniente da Usina São Carlos (Grupo Coimbra), analisado por cromatografia gasosa.	11
Tabela 4. Informações sobre as amostras de óleo fúsel coletadas.	41
Tabela 5. Principais componentes do óleo fúsel	43
Tabela 6. Fonte de dados binários de Equilíbrio Líquido-Vapor.	44
Tabela 7. Fonte de dados ternários de Equilíbrio Líquido-Líquido.	45
Tabela 8. Testes realizados para escolha do modelo termodinâmico do Equilíbrio Líquido-Líquido.	46
Tabela 9. Condições das correntes de alimentação e produtos de fundo.	51
Tabela 10. Composição da alimentação para o sistema ternário.	51
Tabela 11. Especificações da coluna de destilação para testes preliminares do sistema multicomponente.	53
Tabela 12. Valores da eficiência de Murphree calculada.	60
Tabela 13. Condições das correntes de entrada utilizadas na validação.	61
Tabela 14. Parâmetros Operacionais utilizados na validação.	62
Tabela 15. Desvios entre os dados simulados e experimentais para o Experimento1.	63
Tabela 16. Desvios entre os dados simulados e experimentais para o Experimento2.	63
Tabela 17. Dados obtidos para a curva de calibração dos componentes analisados por cromatografia gasosa.	65
Tabela 18. Porcentagem mássica das amostras de óleo fúsel.	65
Tabela 19. Porcentagem mássica média do óleo fúsel.	67
Tabela 20. Desvios médios absolutos obtidos para os dados de Equilíbrio Líquido-Vapor.	69
Tabela 21. Desvios médios absolutos obtidos para os dados de Equilíbrio Líquido-Vapor após regressão.	70
Tabela 22. Desvios médios absolutos após regressão de parâmetros inexistentes no banco de dados.	70
Tabela 23. Desvios percentuais médios obtidos referente ao teste G após os ajustes.	73
Tabela 24. Parâmetros da equação de Antoine estendida.	75
Tabela 25. Dados de azeotropia para os componentes do óleo fúsel.	78

Tabela 26. Miscibilidade parcial entre a água e diferentes álcoois superiores a 25 °C e 1 atm.	79
Tabela 27. Dados das correntes utilizadas no estudo do sistema ternário para a configuração composta de uma coluna.....	83
Tabela 28. Dados das correntes utilizadas no estudo do sistema ternário para a configuração composta de uma coluna e um decantador.	85
Tabela 29. Dados das correntes utilizadas no estudo do sistema ternário para a configuração composta de duas colunas e um decantador.....	87
Tabela 30. Composição líquida (fração mássica) da corrente de fundo da coluna de destilação para diferentes vazões.....	88
Tabela 31. Dados das principais correntes para vazão de retirada lateral de 40 kg/h – Configuração A.....	95
Tabela 32. Dados das principais correntes para vazão de retirada lateral de 70 kg/h – Configuração A.....	95
Tabela 33. Níveis utilizados no planejamento fatorial fracionado – Configuração A.....	96
Tabela 34. Matriz do planejamento fracionado 2 ⁶⁻² e as respostas CI, RE e CEV –.....	97
Tabela 35. Efeito das variáveis sobre a resposta CI – Configuração A.	97
Tabela 36. Efeito das variáveis sobre a resposta RE – Configuração A.....	98
Tabela 37. Efeito das variáveis sobre a resposta CEV – Configuração A.	98
Tabela 38. Níveis utilizados no primeiro DCCR- Configuração A.	99
Tabela 39. Matriz do primeiro DCCR – Configuração A.	100
Tabela 40. Coeficiente de regressão do primeiro DCCR para composição de isoamílico – Configuração A.	100
Tabela 41. ANOVA para a resposta CI – Configuração A.....	101
Tabela 42. Níveis das variáveis independentes utilizadas no segundo DCCR – Configuração A.	103
Tabela 43. Matriz do planejamento para o segundo DCCR – Configuração A.	103
Tabela 44. Coeficiente de regressão do segundo DCCR para composição de isoamílico – Configuração A.	104
Tabela 45. ANOVA para a resposta CI – Configuração A.	105
Tabela 46. Coeficiente de regressão do DCCR para CEV – Configuração A.....	107
Tabela 47. ANOVA para a resposta CEV – Configuração A.	107
Tabela 48. Condição ótima de trabalho para a Configuração A	109
Tabela 49. Resultados ótimos para as respostas estudadas – Configuração A.	109
Tabela 50. Composição do produto final na condição ótima – Configuração A.....	110

Tabela 51. Valores utilizados no planejamento fatorial fracionado – Configuração B.....	113
Tabela 52. Matriz do planejamento fracionado 2^{6-2} e as respostas CI, RE e CEV –	114
Tabela 53. Efeito das variáveis sobre a resposta CI – Configuração B.	114
Tabela 54. Efeito das variáveis sobre a resposta RE – Configuração B.....	115
Tabela 55. Efeito das variáveis sobre a resposta CEV – Configuração B.	115
Tabela 56. Valores utilizados no DCCR – Configuração B.....	116
Tabela 57. Matriz do DCCR – Configuração B.....	117
Tabela 58. Coeficiente de regressão do DCCR para CI – Configuração B.....	118
Tabela 59. ANOVA para CI – Configuração B	118
Tabela 60. Coeficientes de regressão para a resposta CEV -- Configuração B.....	120
Tabela 61. ANOVA para CEV - – Configuração B.....	121
Tabela 62. Condição ótima de trabalho para a Configuração B.	122
Tabela 63. Resultados ótimos para as respostas estudadas – Configuração B.	123
Tabela 64. Composição do produto de final na condição ótima – Configuração B.....	123
Tabela 65. Respostas para padronização das correntes de produto final.	126
Tabela 66. Composição da corrente de produto final após padronização	127
Tabela 67. Dados da integração térmica para a Configuração A.	132
Tabela 68. Dados da integração térmica para a Configuração B.	136
Tabela 69. Composição da perturbação da alimentação 1	137
Tabela 70. Respostas para a perturbação da alimentação 1.	138
Tabela 71. Dados das correntes da perturbação da alimentação 2.....	142
Tabela 72. Respostas para a perturbação da alimentação 2.	143
Tabela 73. Condições do esgotador de orgânicos.	145
Tabela 74. Dados das correntes para a Configuração C.....	146
Tabela 75. Respostas para a Configuração C.....	147
Tabela 76. Composição da corrente de fundo – Configuração C	147
Tabela 77. Respostas para a perturbação 1 – Configuração C.....	149
Tabela 78. Respostas para a perturbação 2 – Configuração C.....	150
Tabela 79. Comparação entre as Configurações propostas.....	152
Tabela 80. Condições para a coluna de destilação de álcool isoamílico e amílico ativo.....	153
Tabela 81. Respostas para a coluna de destilação de álcool isoamílico e amílico ativo.....	154

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Coluna de destilação alcoólica – Configuração AA1D-BB1.....	8
Figura 2. Volatilidade de diferentes álcoois em função da fração molar de etanol na fase líquida. Fonte: Batista (2008).	13
Figura 3. Volatilidade relativa (α_{ij}) de diferentes álcoois em função da fração molar de etanol na fase líquida..	14
Figura 4. Decantador onde ocorre a lavagem do óleo fúsel	16
Figura 5. Esquema da produção de álcool isoamílico descrito na Patente Brasileira número 38505255-1985 da empresa OXITENO.	19
Figura 6. Exemplo de diagrama ternário de ELLV – para o sistema ternário: Isoamílico (1), Etanol (2) e Água (3) a 1 atm – composições expressas em fração mássica.....	25
Figura 7. Curvas residuais para o sistema ternário Álcool Isoamílico (1), Etanol (2) e Água (3) a 1 atm – composições expressas em fração mássica.	26
Figura 8. Estágio de uma coluna de destilação.....	31
Figura 9. Visão geral do equipamento de destilação piloto - modelo Scott 9079, Scott-Engineering Science, USA.....	38
Figura 10. Esquema da unidade de destilação piloto.	39
Figura 11. Proposta de configuração para a destilação binária adaptado de Doherty e Malone (2001).	50
Figura 12. Configuração de um processo com apenas uma coluna de destilação.	52
Figura 13. Perfil de temperatura em função do tempo em regime transiente. (a) Experimento 1; (b) Experimento 2:	57
Figura 14. Perfil de temperatura em função do tempo – Estado estacionário (a) Experimento 1; (b) Experimento 2:	58
Figura 15. Perfil de composição em função do tempo Estado estacionário.(a) Experimento 1; (b) Experimento 2:.....	58
Figura 16. Fluxograma utilizado na validação do experimento na coluna piloto.	61
Figura 17. Comparação entre os dados simulados e os experimentais. (a) Perfil de temperatura-Experimento 1; (b) perfil de temperatura-Experimento 2; (c) perfil de composição-Experimento 1; (d) perfil de composição-Experimento 2.....	64
Figura 18. Cromatogramas de amostras de óleo fúsel com destaque para componentes mais pesados.....	66

Figura 19. (a) Cromatograma de uma amostra de álcool isoamílico comercial; (b) destaque para os isômeros álcool isoamílico e álcool amílico ativo.....	68
Figura 20. Diagrama T-x-y para o sistema Água(1) – álcool Isoamílico(2) a 760 mmHg sem reajuste.....	71
Figura 21. . Diagrama T-x-y para o sistema Água(1) – álcool Isoamílico(2) a 760 mmHg com parâmetros reajustados.	71
Figura 22. Sistema Álcool Isoamílico (1) + Etanol (2) + Água (3) a 20 °C:.....	73
Figura 23. Sistema Álcool Isoamílico (1) + Etanol (2) + Água (3) a 20 °C:;	74
Figura 24. Volatilidade relativa de diferentes álcoois em função da composição de álcool isoamílico no líquido.	76
Figura 25. Volatilidade relativa de do metanol e do etanol em função da composição de álcool isoamílico no líquido.	76
Figura 26. Volatilidade relativa da água em função da composição de álcool isoamílico no líquido.....	77
Figura 27. Diagrama T-x-y: Água (1) e Álcool Isoamílico (2) e composição das correntes – caso1	80
Figura 28. Diagrama T-x-y: Água (1) e Álcool Isoamílico (2) e composição das correntes – caso2.....	80
Figura 29. Diagrama T-x-y: Água (1) e Álcool Isoamílico (2) e composição das correntes – caso3.....	81
Figura 30. Diagrama ternário para uma coluna (fração mássica).....	82
Figura 31. Fluxograma para sistema ternário com um decantador.....	83
Figura 32. Diagrama ternário para uma coluna com um decantador (fração mássica).....	84
Figura 33. Fluxograma para duas colunas com um decantador no sistema ternário.....	86
Figura 34. Diagrama ternário para duas colunas com um decantador.	87
Figura 35. Perfil de composição da fase líquida para vazão de fundo de 60 kg/h – Perfil A....	89
Figura 36. Perfil de composição da fase líquida para vazão de fundo de 70 kg/h – Perfil A....	89
Figura 37. Perfil de composição da fase líquida para vazão de fundo de 40 kg/h – Perfil B....	90
Figura 38. Perfil de composição da fase líquida para vazão de fundo de 50 kg/h – Perfil B....	90
Figura 39. Gráfico da vazão de água na corrente aquosa versus a vazão de corrente lateral...	92
Figura 40. Gráfico da concentração de álcool isoamílico na corrente de fundo versus a vazão de corrente lateral.....	93
Figura 41. Superfície de resposta para CI em função de A e BL – Configuração A	102
Figura 42. Curvas de contorno para CI em função de A e BL – Configuração A.....	102

Figura 43. Superfície de resposta para CI em função de A e BL – Configuração A.	105
Figura 44. Curvas de contorno para CI em função de A e BL – Configuração A.	106
Figura 45. Superfície de resposta para CEV em função de BL e RR – Configuração A.	108
Figura 46. Curvas de contorno para CEV em função de RR e BL – Configuração A.	108
Figura 47. Perfil de composição da fase líquida da coluna - Configuração A.	110
Figura 48. Perfil de temperatura da coluna - Configuração A.	111
Figura 49. Fluxograma da Configuração B.	112
Figura 50. Superfície de respostas para CI em função de RR2 e N2.	119
Figura 51. Curvas de contorno para CI em função de RR2 e N2.	119
Figura 52. Superfície de resposta para CEV em função de RR1 e RR2.	121
Figura 53. Curvas de contorno para CEV em função de RR1 e RR2.	122
Figura 54. Composição da fase líquida da coluna1 - Configuração B.	124
Figura 55. Perfil de temperatura da coluna 1 - Configuração B.	124
Figura 56. Composição da fase líquida para coluna 2 - Configuração B.	125
Figura 57. Perfil de temperatura da coluna 2 - Configuração B.	125
Figura 58. Fluxograma da Proposta 1A- Configuração A.	129
Figura 59. Fluxograma da Proposta 2A – Configuração A.	130
Figura 60. Fluxograma da Proposta 1B – Configuração B.	134
Figura 61. Fluxograma Proposta 2B – Configuração B.	135
Figura 62. Perfil de composição da fase líquida Configuração A – Perturbação 1.	139
Figura 63. Composição na fase líquida Configuração B – Perturbação 1- (a) coluna 1;	140
Figura 64. Perfil de composição da fase líquida - Perturbação 2.	143
Figura 65. Fluxograma da Configuração C.	145
Figura 66. Perfil de composição da fase líquida da coluna - Configuração C.	148
Figura 67. Perfil de composição da fase líquida no esgotador de orgânicos.	148
Figura 68. Perfil de composição da fase líquida - Perturbação 1 – Configuração C.	150
Figura 69. Perfil de composição da fase líquida - Perturbação 2 – Configuração C.	151
Figura 70. Perfil de composição da fase líquida da coluna de separação de álcool amílico ativo e álcool isoamílico.	154

NOMENCLATURA

Letras Latinas

A	Primeiro parâmetro de Antoine
a	Atividade
B	Segundo parâmetro de Antoine
C	Terceiro parâmetro de Antoine
D	Derivada total
E	Eficiência de Murphree
f	Fugacidade
H	Entalpia
K	Constante de Equilíbrio
m	Número de componentes da mistura
n	Número de moles
P	Pressão
q	Parâmetro de área UNIQUAC
R	Constante universal dos gases ideais
r	Parâmetro volumétrico UNIQUAC
r^2	Coefficiente de determinação
T	Temperatura
t	Tempo
V	Volume
w	Fração mássica na fase líquida
x	Fração molar na fase líquida
y	Fração molar na fase vapor
Z	Fator de compressibilidade

Subscritos

i	Componente i na mistura
j	Estágio j da coluna de destilação

Sobrescritos

<i>o</i>	Estado padrão
<i>E</i>	Grandeza excedente
<i>I</i>	Fase líquida I
<i>II</i>	Fase líquida II
<i>l</i>	Líquido
<i>v</i>	Vapor

Letras Gregas

α	Volatilidade Relativa
γ	Coeficiente de atividade
ϕ	Coeficiente de fugacidade
	Fração de volume UNIQUAC
θ	Fração de área UNIQUAC

Siglas

ANOVA	Análise de variância
<i>calc</i>	Dados calculados
<i>ELL</i>	Equilíbrio Líquido-Líquido
<i>ELLV</i>	Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor
<i>ELV</i>	Equilíbrio Líquido-Vapor
<i>exp</i>	Dados experimentais
<i>HOC</i>	HAYDEN & O'CONNELL
<i>lit</i>	Dados de literatura
<i>M</i>	Massa Molar (g/mol)
<i>NRTL</i>	Non-Random Two Liquid
<i>UNIFAC</i>	Universal Functional Activity Coefficient
<i>UNIQUAC</i>	Universal Quasichemical

RESUMO

O óleo fúsel é um resíduo obtido das destilarias de etanol carburante, constituído por uma mistura de álcoois superiores, como álcool isoamílico, álcool isobutílico, dentre outros. Esses álcoois são classificados como congêneres da fermentação alcoólica e devem ser retirados na coluna de retificação, pois tendem a se acumular na mesma. Em países onde há uma grande produção de etanol combustível, como o Brasil, alternativas para a utilização dos resíduos gerados nesse processo são de grande importância para tornar a produção de etanol menos poluidora e mais rentável. O baixo preço do óleo fúsel e seu elevado teor de álcool isoamílico, além do elevado volume de óleo fúsel produzido pelo Brasil anualmente, justificam o desenvolvimento de tecnologias para o fracionamento dessa mistura. Sob o ponto de vista técnico-econômico, a utilização do álcool isoamílico presente no óleo fúsel como precursor de ésteres de aroma, bem como ésteres lubrificantes, torna-se uma alternativa atrativa. Sendo assim, o objetivo desse trabalho foi estudar o processo de destilação industrial do óleo fúsel para obtenção do álcool isoamílico utilizando o simulador *Aspen Plus*. Em uma primeira etapa, foram realizados experimentos em uma coluna de destilação piloto e os resultados obtidos foram comparados com os simulados para o mesmo processo, indicando boa concordância entre os dados. Em seguida, foram analisadas, por cromatografia gasosa amostras de óleo fúsel coletadas em usinas de etanol carburante, para a caracterização dessa mistura. Posteriormente realizou-se uma investigação do equilíbrio de fases, Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) e Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL), dos componentes envolvidos nessa mistura, sendo realizado o ajuste de alguns parâmetros. Foram realizados estudos preliminares da mistura binária Água/Álcool Isoamílico e da mistura ternária Água/Álcool Isoamílico/Etanol que embasaram as propostas de configuração para o sistema multicomponente. Com o auxílio da ferramenta de planejamento experimental, foram definidos parâmetros operacionais e construtivos para as duas configurações propostas. Duas novas composições de alimentação foram testadas, o que permitiu o desenvolvimento de uma última planta de purificação do óleo fúsel. Esta configuração resultou em uma recuperação de 99,52 % de álcool isoamílico e em um consumo total de 0,8311 kg de vapor por kg de produto contendo os isômeros álcool isoamílico (81,80 % m/m) e álcool amílico ativo (17,81 % m/m).

Palavras chave: óleo fúsel, álcoois superiores, álcool isoamílico, destilação, simulação, bioetanol.

ABSTRACT

Fusel oil is a byproduct obtained from fuel ethanol distilleries, composed by a mixture of high alcohols like isoamyl alcohol, isobutanol, among others. These alcohols are classified as congeners of alcoholic fermentation and they must be withdrawn from rectifying column because they tend to accumulate in this column. In countries where there is a large production of fuel ethanol, like Brazil, alternatives for the use of byproducts generated in this process are of great importance to make the ethanol production less polluting and more profitable. The low price of fusel oil and its high content of isoamyl alcohol, besides the high volume of fusel oil produced annually, justify the development of technologies to separate this mixture. From the technical-economic point of view, the use of isoamyl alcohol as a precursor of esters of aroma and lubricant becomes an attractive alternative. Thus, this work aimed to study the industrial distillation process of fusel oil to obtain isoamyl alcohol using *Aspen Plus* simulator. In a first step, experiments were performed in a pilot distillation column and the results were compared with those simulated for the same process, indicating good agreement between the data. Then, samples of fusel oil collected in industrial mills were analyzed by gas chromatography in order to characterize this mixture. Later an investigation was carried out of phase equilibria, Vapor-Liquid Equilibrium (VLE) and Liquid-Liquid Equilibrium (ELL) for the components involved in this mixture, and some parameters were adjusted. Preliminary studies of the binary mixture Water/Isoamyl Alcohol and the ternary mixture Water/Isoamyl Alcohol/Ethanol were conducted and, based on them, configurations for the multicomponent system were proposed. With the aid of the tool of experimental design, some operational and constructive parameters were defined for the two proposed configurations. Two new compositions of feed stream were tested, which allowed the development of one last purification plant of fusel oil. This configuration resulted in a recovery of 99.52 % of isoamyl alcohol and in a total consumption of 0.8311 kg steam per kg of product containing the isomers isoamyl alcohol (81.80 % w/w) and active amyl alcohol (17.81 % w/w).

Keywords: fusel oil, higher alcohols, isoamyl alcohol, distillation, simulation, bioethanol.

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

A matéria-prima utilizada na produção de álcool etílico no Brasil é a cana-de-açúcar, recurso abundante no país, que aliado à mão-de-obra barata e aos avanços tecnológicos alcançados na indústria de etanol, confere ao país vantagem econômica na produção mundial (BASTOS, 2007). No Brasil, a produção de álcool etílico como fonte alternativa de combustível foi impulsionada a partir da década de 70, devido às políticas públicas implantadas no setor como consequência da crise do petróleo. A partir de 1986, o programa começou a entrar em colapso devido à estabilização do preço do petróleo no mercado mundial, onde a produção de etanol não teve muito destaque. Em 2000, o cenário volta a mudar, com a elevação do preço dos derivados de petróleo e com a preocupação com os efeitos dos combustíveis fósseis na degradação do meio ambiente.

Atualmente, o setor sucroalcooleiro brasileiro é composto por 415 unidades produtoras de açúcar e de etanol, sendo 296 unidades produtoras dos dois produtos, 108 produzem exclusivamente etanol e 11 unicamente açúcar (MAPA, 2011).

No processo de fabricação de etanol ocorre a geração de diversos resíduos, dentre eles o óleo fúsel, sendo esse a fração menos volátil obtida no processamento do álcool combustível.

Óleo fúsel é um resíduo que contém principalmente álcoois superiores de C3-C5, cuja origem se dá a partir da decomposição de aminoácidos durante a fermentação. É um líquido de coloração geralmente clara, podendo apresentar colorações esbranquiçadas ou amareladas. Seu odor é característico e desagradável. É pouco solúvel em água. É caracterizado como sendo um líquido oleoso, possuindo aproximadamente 60 % em massa de álcoois na faixa de destilação entre 122 °C e 138 °C. Durante o processo de destilação do etanol, ocorre a concentração dos álcoois superiores na coluna, logo esses devem ser removidos para não prejudicar a sua operação.

Almazan et al. (1998) relatam que o uso de destilação para separação de álcool isoamílico, álcool amílico, n-butanol presentes no óleo fúsel tem mostrado grandes vantagens econômicas devido ao baixo custo da matéria-prima.

O álcool isoamílico, obtido a partir da destilação do óleo fúsel, é explorado por indústrias químicas como reagentes em sínteses orgânicas ou como solventes em extração de compostos farmacológicos. Também são empregados na preparação de ésteres aromatizantes usados pelas indústrias de alimentos, bem como ésteres para uso em perfumes e em cosméticos. Além do álcool isoamílico, pode-se encontrar no óleo de fúsel outros componentes como o isobutanol,

ésteres, alcanos e terpenos que poderiam ser utilizados no preparo de sabores artificiais ou aromatizantes.

Os álcoois superiores obtidos a partir do óleo fúsel são considerados naturais, pois são obtidos a partir da fermentação da cana-de-açúcar, e por este motivo, tem alto valor agregado.

No Brasil, a proporção média de óleo fúsel é de 2,5 litros para cada 1000 litros de etanol produzido. Segundo dados do MAPA (2011), a produção brasileira de álcool etílico (anidro e hidratado) da safra de 2010/2011 superou 27 bilhões de litros. Uma produção nessa escala pode gerar em média um total de 67,5 milhões de litros de óleo fúsel por ano.

O valor do óleo fúsel comercializado varia de acordo com a quantidade de álcool isoamílico presente, podendo variar de R\$ 0,15 a R\$ 0,40 o litro. Segundo Lopes et al. (2004), o preço do óleo fúsel oscila em torno de 70 % do preço do etanol anidro.

Considerando o atual cenário brasileiro das indústrias produtoras de etanol, o promissor crescimento desse setor, o baixo preço do óleo fúsel e seu elevado teor de álcool isoamílico, um estudo da composição e métodos de recuperação industrial desse resíduo torna-se uma necessidade crescente.

1.2 Objetivos

O objetivo principal desse trabalho foi estudar o processo de destilação de óleo fúsel para a obtenção do álcool isoamílico.

Com esse intuito, os objetivos específicos da pesquisa foram:

- Validação das ferramentas de simulação computacional do *Aspen Plus* com base em experimentos em uma coluna de destilação piloto;
- Determinação da composição do óleo fúsel através de cromatografia gasosa;
- Avaliação dos parâmetros termodinâmicos presentes no banco de dados do simulador para a descrição do Equilíbrio Líquido-Vapor, Líquido-Líquido e Líquido-Líquido-Vapor;
- Proposição de configurações de processo para o sistema de obtenção de álcool isoamílico a partir de óleo fúsel.

CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Produção de Etanol

No Brasil, o etanol é utilizado como combustível automotivo, sob a forma de Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) adicionado à gasolina na proporção de 25 % ou na forma de Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC), utilizados em carros de combustão exclusiva a álcool ou flex. Outra forma de utilização do etanol é como Álcool Neutro. Esse possui baixa concentração de impurezas e é empregado pelas indústrias química, farmacêutica e de bebidas.

2.1.1 Produção de etanol hidratado

Após a fermentação do vinho, o mesmo é direcionado para uma unidade de destilação, cujo esquema típico apresentado por Batista (2008) é ilustrado na Figura 1. Essa configuração apresenta um complexo conjunto de 5 colunas, porém para simplificar a representação, as colunas A, A₁ e D foram reunidas em uma única coluna, assim como as colunas B e B₁. Neste processo, a energia necessária para evaporar os voláteis no interior da coluna é fornecida pelo borbulhamento direto de vapor na sua base.

O vinho é alimentado na coluna A₁, denominada coluna de epuração do vinho, que tem a função de purificar o vinho de substâncias de maior volatilidade. Os vapores dessa coluna são transferidos para a coluna D. Na coluna D são obtidas duas correntes: o produto de fundo (PFD) que segue para a coluna B, e o produto de topo, denominado álcool de segunda (ASD). O líquido retirado da base da coluna A₁ é transferido para a coluna A, conhecida como coluna de esgotamento do vinho. Esta coluna tem como objetivo esgotar o etanol do vinho, transferindo-o para a corrente de flegma. Na coluna A ocorrem perdas muito baixas de etanol pela corrente de fundo, conhecida como vinhaça.

A Flegma é alimentada na base da coluna B. A coluna B tem a função de concentrar o etanol da flegma, obtendo etanol hidratado dentro dos padrões de qualidade pela corrente de topo (HIDRAT). A corrente líquida que deixa a base da coluna B é esgotada na coluna B₁. A corrente obtida na base da coluna B₁ é denominada Flegmaça, composta basicamente por água.

Na base da coluna B que ocorre a retirada de óleo fúsel (FÚSEL). Essa retirada lateral é de extrema importância para permitir um correto funcionamento da coluna. A não retirada dessa corrente implica na obtenção de etanol com graduação alcoólica inadequada.

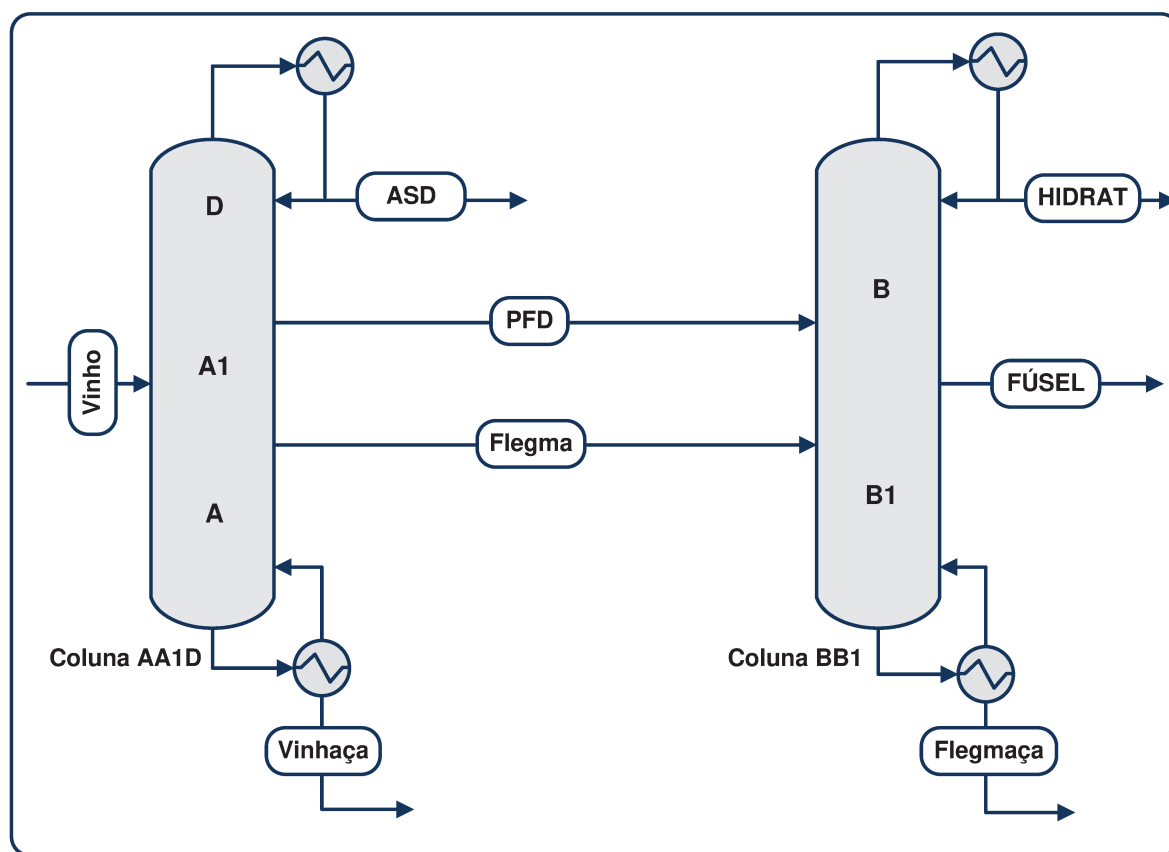


Figura 1. Coluna de destilação alcoólica – Configuração AA1D-BB1.

2.2 Óleo fúsel

2.2.1 Definição de óleo fúsel

O termo óleo fúsel tem origem em uma velha palavra alemã, “fousel”, que está relacionada a coisas ruins (WEBB; IGRAHAM, 1963). Atualmente, o termo é utilizado para designar uma mistura de álcoois superiores, obtidos durante o processo de destilação de etanol combustível (PATIL et al., 2002). Álcoois superiores são aqueles álcoois que possuem mais de dois átomos de carbono como álcool isoamílico, álcool isobutílico, propanol, butanol, dentre outros. Esses são congêneres ou subprodutos da fermentação alcoólica. O óleo fúsel apresenta ponto de ebulição maior que o etanol e são geralmente removidos no processo de destilação para evitar acúmulo na coluna de retificação (JACQUES et al., 2003).

2.2.2 Origem dos álcoois superiores no processo de fermentação

O processo de fermentação de um substrato contendo açúcar produz, devido ao metabolismo celular, além de etanol, outras substâncias como álcoois de cadeia longa, sais, ácidos inorgânicos e gases como dióxido de carbono (PATIL et al., 2002).

Os álcoois superiores são produzidos durante a fermentação como subproduto do catabolismo de aminoácidos ou pela via do piruvato derivada do metabolismo de carboidratos. A via catabólica envolve um caminho em que keto ácidos produzidos a partir da transaminação de aminoácidos, são descarboxilados para o aldeído correspondente, em seguida reduzidos para álcool. Dessa maneira, o isobutanol é produzido a partir da valina, 3-metil-1-butanol a partir da leucina e 2-metil-1-butanol da isoleucina (JACQUES et al., 2003).

A quantidade de álcoois superiores gerados durante a fermentação alcoólica depende do método de preparação do caldo usado para a fermentação e das condições ambientais utilizadas durante o processo de fermentação (PATIL et al., 2002; SCHICKTANZ, et al., 1939).

Patil et al. (2002) listaram alguns fatores que influenciam a formação de álcoois superiores durante a fermentação:

- Condição de fermentação com baixos níveis do nutriente nitrogênio produz altas quantidades de óleo fúsel;
- A quantidade de óleo fúsel aumenta com tempos de fermentação mais longos. No caso da fermentação da cana-de-açúcar, a quantidade de óleo fúsel atinge um máximo e depois mantém-se constante;
- Um longo intervalo de tempo entre a fermentação e a destilação tende a aumentar a quantidade de álcoois superiores formados;
- Alguns microorganismos podem reduzir significativamente a quantidade de óleo fúsel formado. Entretanto a utilização desses acarreta uma redução no rendimento de etanol.

2.2.3 Rendimento e composição do óleo fúsel

Em uma planta comercial o rendimento de óleo fúsel varia entre 0,1 a 1,1 litros por 100 litros de etanol produzido, dependendo do substrato utilizado, da quantidade de substâncias nitrogenadas e das condições de fermentação e de destilação. A Tabela 1 apresenta o rendimento de óleo fúsel obtidos a partir de diferentes substratos (PATIL et al., 2002).

Tabela 1. Rendimento de óleo fúsel a partir de diferentes substratos. Fonte: Patil et al. (2002).

Substrato	Rendimento em % v/v de etanol
Melaço de cana-de-açúcar	0,1 a 0,5
Caldo de cana-de-açúcar evaporado	0,1 a 0,2
Malte de milho	0,25 a 0,3
Milho	0,4 a 0,5
Trigo	0,2 a 0,3
Batata	0,5 a 1,1

Pérez et al. (2001) caracterizaram amostras de óleo fúsel utilizando cromatografia gasosa para a análise de álcoois e ésteres, e cromatografia líquida para a análise de compostos carbonílicos. Os resultados de amostras de óleo fúsel de três destilarias de álcool (nomeadas OF1, OF2 e OF3) estão apresentados na Tabela 2.

Ao analisar as composições do óleo fúsel, observa-se que os compostos majoritários são o álcool isoamílico e o isobutanol. São encontrados baixos teores para ésteres e aldeídos.

Amostras de óleo fúsel coletadas por Azania (2003; 2007) foram provenientes da mesma destilaria, porém coletadas em safras diferentes. Ambas as amostras foram caracterizadas por cromatografia gasosa e suas composições estão descritas na Tabela 3. A diferença encontrada entre as composições das amostras demonstra que a composição do óleo fúsel pode variar de acordo com a época, o método de condução do processo de destilação e as características da matéria-prima.

Tabela 2. Teores médios de álcoois, ésteres e aldeídos em amostras de óleo fúsel. Concentração média (g.L⁻¹) de 3 séries de amostras para cada usina.

Composto	OF 1	OF 2	OF 3
Metanol	26,9	17,7	5,0
Etanol	46,9	12,0	26,4
Propanol	14,5	6,5	14,6
Álcool isoamílico	380	367	425
Isobutanol	133	140	201
Acetato de metila	ND	8,7 x 10 ⁻⁴	ND
Acetato de amila	3,7 x 10 ⁻⁴	ND	ND
3-pentanol	1,1 x 10 ⁻⁴	ND	8,3 x 10 ⁻⁵
Butanol	2,7 x 10 ⁻³	2,3 x 10 ⁻³	6,0 x 10 ⁻⁴
Acetato de hexila	2,3 x 10 ⁻⁴	2,5 x 10 ⁻⁴	5,8 x 10 ⁻⁴
n-octanol	1,4 x 10 ⁻⁴	9,8 x 10 ⁻⁴	ND
n-decanol	1,2 x 10 ⁻⁴	ND	9,0 x 10 ⁻⁵
Pentanol	1,7 x 10 ⁻³	2,1 x 10 ⁻³	3,1 x 10 ⁻³
Formiato de etila	1,1 x 10 ⁻⁴	ND	9,4 x 10 ⁻⁴
Álcool 2-butílico	1,3 x 10 ⁻⁴	2,0 x 10 ⁻³	3,0 x 10 ⁻³
Benzoato de metila	1,4 x 10 ⁻³	1,6 x 10 ⁻³	9,3 x 10 ⁻³
Acetaldeído	1,2 x 10 ⁻²	1,0 x 10 ⁻²	5,2 x 10 ⁻³
Propionaldeído	1,9 x 10 ⁻³	3,1 x 10 ⁻³	2,8 x 10 ⁻³

ND: não detectados.

Tabela 3. Composição química do óleo de fúsel proveniente da Usina São Carlos (Grupo Coimbra), analisado por cromatografia gasosa.

Compostos	Amostra A (% v/v)	Amostra B (% v/v)
Etanol	14,46	11,70
Propanol	1,69	0,83
Isobutanol	10,30	8,47
Butanol	0,67	0,21
Álcool Isoamílico	61,60	28,66
Pentanol	0,49	0,12

2.2.4 Volatilidade e Volatilidade relativa de álcoois superiores

Volatilidade (*K*-valor) é uma medida da tendência de vaporização de um componente *i* na mistura. Se o valor de *K* for alto, o componente tende a se concentrar na fase vapor, já se esse valor for abaixo da unidade, o componente tende a se concentrar na fase líquida, e se for a unidade o componente irá se dividir igualmente entre a fase vapor e a fase líquida (KISTER, 1992).

$$K_i = \frac{\text{fração molar do componente } i \text{ na mistura na fase vapor}}{\text{fração molar do componente } i \text{ na mistura na fase líquida}} = \frac{y_i}{x_i} \quad (1)$$

A separação dos componentes durante a destilação depende da volatilidade relativa desse. Essa grandeza pode ser definida (KISTER, 1992) como:

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \quad (2)$$

sendo α_{ij} a volatilidade relativa do componente *i* em relação ao componente *j*, y_i é a fração molar da fase vapor do elemento correspondente, x_i é a fração molar do líquido do componente correspondente.

Volatilidades relativas muito maiores ou menores do que 1 indicam que o componente pode ser separado facilmente por destilação. Quando a volatilidade relativa se aproxima de 1, a separação fica comprometida, sendo necessário um maior número de estágios para a realização do processo, ou um aumento substancial na razão de refluxo, levando a um alto consumo energético.

Na Figura 2, tem-se a volatilidade de diversos álcoois superiores em função do teor de etanol na fase líquida, obtida através de simulações por Batista (2008). Observa-se que os álcoois superiores possuem alta volatilidade em baixas concentrações de etanol. Misturas binárias de água e álcool possuem desvio positivo da lei de Raoult, indicando que prevalecem as forças repulsivas. Logo, em ambientes ricos em água, os álcoois possuem alta volatilidade. Esse efeito é mais significativo em álcoois de cadeia longa, como por exemplo, para o álcool isoamílico. Com a diminuição da concentração de água, ocorre uma diminuição do coeficiente de atividade dos componentes alcoólicos e o efeito da cadeia carbônica torna-se predominante.

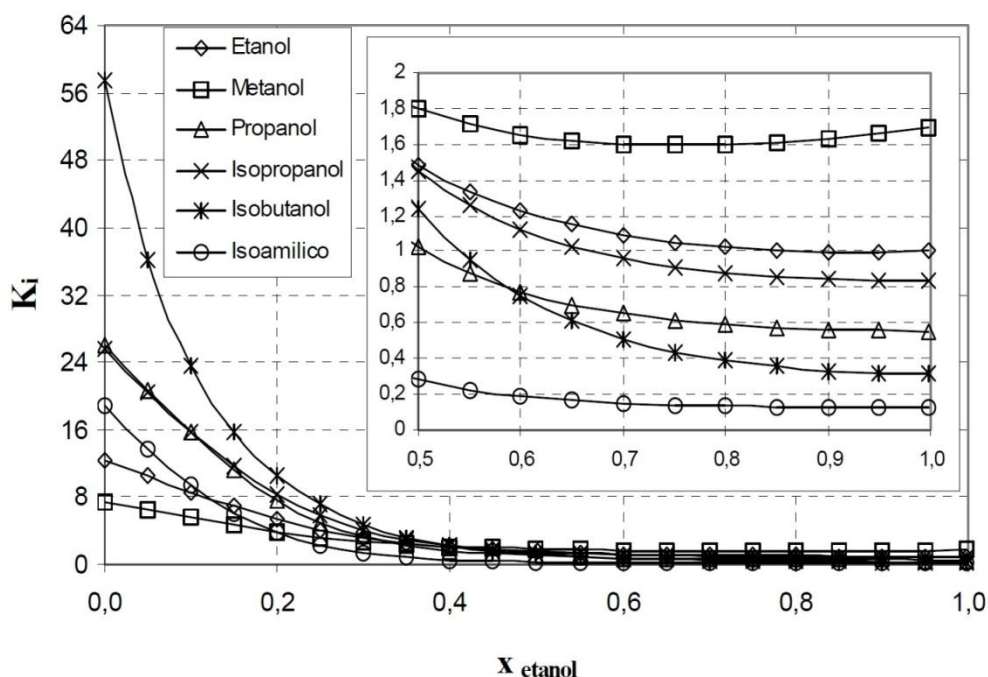


Figura 2. Volatilidade de diferentes álcoois em função da fração molar de etanol na fase líquida. Fonte: Batista (2008).

Esse fato pode ser confirmado pela Figura 3, que apresenta a volatilidade relativa (α_{ij}) de alguns álcoois em relação ao etanol. É possível verificar que em regiões de alta concentração de água, o álcoois superiores possuem volatilidade maior que o etanol. Essa situação se inverte quando em ambientes de baixas concentrações de água, onde o etanol apresenta uma maior volatilidade. Devido a essa mudança de comportamento os álcoois superiores são classificados como componentes de volatilidade relativa intermediária.

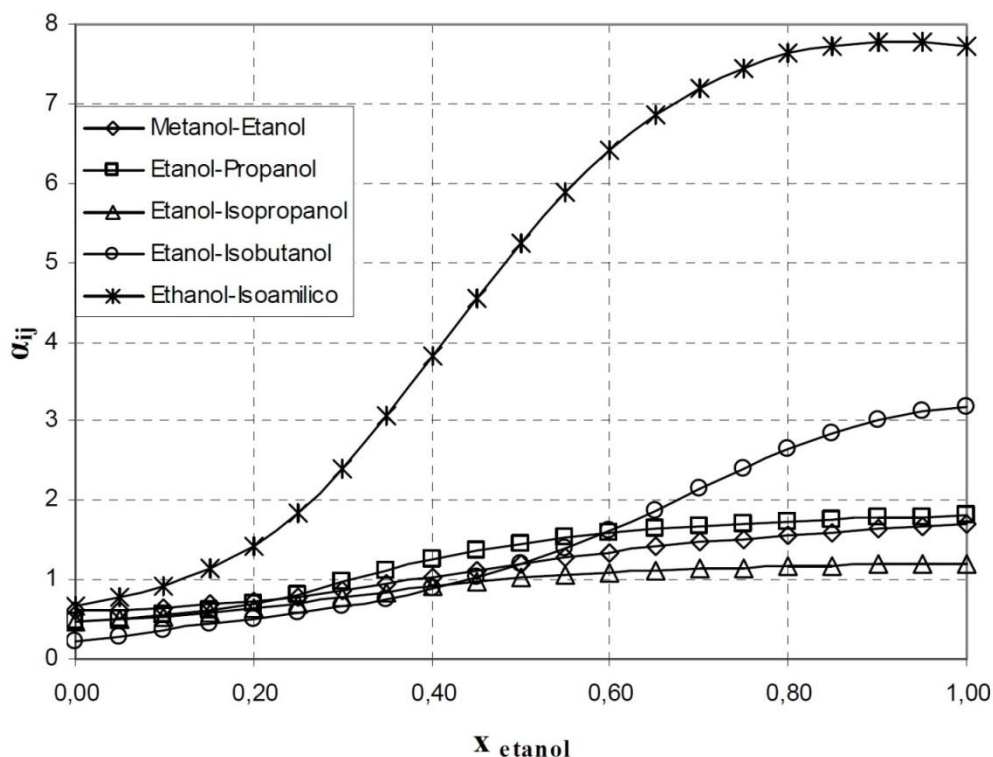


Figura 3. Volatilidade relativa (α_{ij}) de diferentes álcoois em função da fração molar de etanol na fase líquida. Fonte: Batista (2008).

2.2.5 Retirada de óleo fúsel na coluna de retificação

Como explicado, a volatilidade relativa entre o etanol e os álcoois superiores em soluções aquosas de etanol depende da fração molar do etanol no líquido. Na configuração apresentada anteriormente para produção de álcool hidratado, tem-se os que o álcool isoamílico tende a se concentrar na fase líquida na base da coluna B. Isso se deve ao fato de a volatilidade relativa do álcool isoamílico sofrer bruscas modificações dependendo da concentração do etanol. A base da coluna B recebe a alimentação da flegma, logo a solução a ser destilada é rica em etanol. A volatilidade do álcool isoamílico decresce, fazendo com que esse se concentre na fase líquida. Na coluna B1 ocorre o processo contrário. Nas primeiras bandejas da coluna B1, o álcool isoamílico ainda se mantém mais concentrado na fase líquida, pois a corrente líquida que passa da coluna B para a coluna B₁ apresenta uma razoável concentração de etanol. A solução fica mais diluída à medida que se caminha para o fundo da coluna B1. Nesse processo ocorre um aumento do coeficiente de atividade do álcool isoamílico, com consequente aumento de sua volatilidade, levando esse álcool se concentrar preferencialmente na fase vapor, sendo novamente trazido para a coluna B. Para que não

ocorra a formação de um ciclo, se faz necessário uma corrente de retirada de óleo fúsel para o escape dos álcoois superiores, principalmente o álcool isoamílico (BATISTA, 2008).

Nas primeiras plantas para destilação de etanol, quando se utilizava destilações em batelada, cortes intermediários eram realizados na faixa de temperatura de 105-135 °C, e as frações de óleo fúsel eram coletadas em tanques separados. Unidades modernas de destilação de etanol operam em modo contínuo e o óleo fúsel é eficientemente retirado na coluna de retificação (PATIL et al., 2002).

A quantidade de óleo fúsel retirada da coluna de retificação em relação à quantidade de etanol produzida varia entre as unidades produtoras dependendo da tecnologia empregada.

2.2.6 Lavagem do óleo fúsel

Para obter vantagens econômicas na revenda do óleo fúsel é necessário uma eficiente remoção do etanol presente nesse. O óleo fúsel retirado da coluna de destilação é coletado e movido para um decantador, no qual o óleo fúsel é lavado em contracorrente com água. Nesse processo, ocorre a formação de duas fases, na parte superior é coletado óleo fúsel, e na parte inferior uma mistura de água e etanol, que é retornada às colunas do processo. O princípio para essa separação baseia-se no fato da baixa miscibilidade dos componentes do óleo fúsel em água, o que permite a remoção do etanol diluído em água no decantador. Um esquema deste processo está apresentado na Figura 4.

Industrialmente é uma prática comum a lavagem do óleo fúsel para remoção do etanol. Para induzir a separação, em algumas indústrias é utilizado sal ou cal (WEBB; INGRAHAM, 1963). O óleo fúsel muitas vezes é quimicamente tratado (utilizando soluções salinas saturadas) ou passam por um outro fracionamento para remoção da água de lavagem de etanol, recebendo por fim o nome de óleo fúsel refinado. Outros métodos de purificação de óleo fúsel incluem uso de adsorventes como carvão vegetal (PATIL et al., 2002).

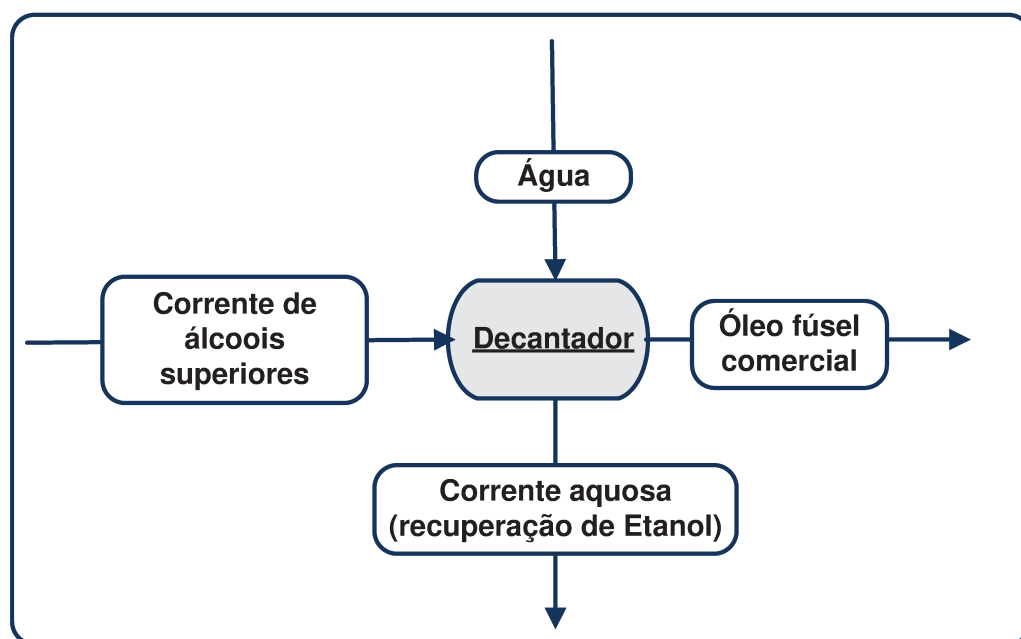


Figura 4. Decantador onde ocorre a lavagem do óleo fúsel

2.2.7 Utilização do óleo fúsel

Alguns autores mencionam usos diretos do óleo fúsel. Dörmö et al. (2004) citam que nas destilarias o óleo fúsel é queimado para suprir a demanda de energia. Na Turquia, o óleo fúsel encontra aplicação como antiespumante na fabricação de açúcar (KÜÇÜK; CEYLAN, 1998). O óleo fúsel também pode ser utilizado como aditivo em combustível diesel para melhorar o índice de cetano do combustível (PATIL et al., 2002). Azania (2007) obteve rendimentos satisfatórios na dessecação da cana-de-açúcar, utilizando uma mistura de óleo fúsel com glifosato. Essa mistura também se mostrou eficaz no controle de diferentes espécies de plantas daninhas.

O óleo fúsel é um líquido relativamente viscoso, amarelado apresentando um odor desagradável. Essas características limitam seu uso diretamente como solvente. Logo se faz necessária a recuperação dos álcoois superiores presentes no óleo fúsel, que são considerados produtos naturais o que lhes conferem um alto valor de mercado (VAUCLAIR et al., 1997).

Segundo Almazan et al. (1998), um processo de destilação pode ser usado para a separação do álcool amílico, isoamílico, n-butanol dentre outros, mostrando algumas vantagens econômicas. Porém, as destilarias não realizam tal processo, e sim, outras empresas que adquirem o produto para extrair e comercializar essas substâncias.

Até o final da década de 50, a purificação do óleo fúsel era realizada por destilação em batelada. A pureza do álcool isoamílico obtido era baixa. Bukala et. al., citado por Patil et al.

(2002) obtiveram sucesso na recuperação de álcool amílico, álcool butílico e álcool isopropílico utilizando uma destilação azeotrópica com fenol. Yang et. al. apud Patil et al. (2002), após remoção de água por meios físicos, obteve por destilação simples uma recuperação maior que 96 % de álcool isoamílico.

2.2.8 Aplicação industrial dos álcoois superiores

Os álcoois isoamílico e isobutílico podem ser utilizados como reagentes em sínteses orgânicas e como solventes de extração, sendo que os ésteres derivados desses álcoois têm aplicação nas indústrias de plásticos e perfumarias (PÉREZ et al., 2001).

O álcool isoamílico é um líquido incolor de odor característico, com ponto de ebulição de 132 °C e densidade 0,81 g/cm³ (20 °C).

Segundo a PETROM (2010), o álcool isoamílico tem entre suas principais aplicações:

- Na indústria de tintas e vernizes, para a produção de acetato de isoamila;
- Na indústria de plastificantes, para a produção do DIAP (Di-isoamil ftalato);
- Na indústria de perfumaria, para a reconstituição de óleos e essências;
- Na síntese de fragrâncias e aromas;
- Na produção do salicilato de isoamila, aplicado largamente em sabonetes e fragrâncias cosméticas;
- Na purificação do ácido fosfórico, atuando como solvente de extração.

Álcool isoamílico, butílico e propílico podem ser usados para produção de ésteres orgânicos e inorgânicos, que são utilizados industrialmente como solventes, extratores, agentes flavorizantes e plastificantes. Acetato de isoamila é muito importante comercialmente como solvente para nitrocelulose e extrator para penicilina (PATIL et al., 2002).

Os ésteres são os principais compostos responsáveis pelo flavor em bebidas alcoólicas. Acetato de isoamila é o éster que possui a propriedade de aroma natural, usado na indústria de alimentos como fonte para aroma de banana. A conversão de álcool isoamílico em acetato de isoamila, considerado esse como um aroma natural, possui um grande valor para o mercado (QUILTER et al., 2003).

Quilter et al. (2003) e Yilmaztekin et al. (2009) analisaram a produção de acetato de isoamila por fermentação, com adição de óleo fúsel no meio, obtendo éster por um processo natural.

De Castro et al. (1999), Güvenç et al. (2007), Nemestóthy et al. (2008) e Macedo e Pastore (1997) investigaram um processo biotecnológico para a produção de ésteres formadores de aroma a partir de óleo fúsel utilizando lipase como catalisador, obtendo resultados satisfatórios para rendimento de esterificação.

Nos estudos de Küçük e Ceylan (1998) é realizada uma esterificação de óleo fúsel com ácido acético, ácido propiônico e ácido butílico, na ausência de catalisador para a obtenção de aromas alcançando uma taxa de esterificação lenta em comparação com outros trabalhos que utilizam enzimas como catalisador.

Özgülsün et al. (2000), Nemestóthy et al. (2008) e Dörnö et al. (2004) investigaram a esterificação do óleo fúsel para a obtenção de óleo lubrificante utilizando enzima como catalisador.

Karaosmanoglu et al. (1996) propuseram o uso de um destilado de óleo fúsel como um novo agente de mistura para evitar a separação da mistura etanol e gasolina, pois essa separação de fases ocasiona sérios problemas operacionais no sistema de ignição dos veículos.

Bandres et al. (2011) propuseram um processo para a produção de moléculas derivadas do álcool isoamílico, seguindo os princípios da tecnologia verde. O álcool isoamílico, obtido a partir da destilação do óleo fúsel, foi utilizado na síntese dos seguintes biosolventes: acetato de isoamila, isovalerato de etila e metil-isoamil carbonato

2.2.9 Exemplos de processos de destilação de óleo fúsel

Pellegrini (1985), autor de uma patente brasileira, publicou um método para fracionamento de uma corrente de óleo fúsel visando obtenção de álcool isoamílico.

No processo descrito na patente, são obtidas quatro frações: uma corrente de destilado contendo álcoois leves (etanol, propanol, isobutanol e água), álcool isoamílico, uma corrente aquosa do esgotador de orgânicos e resíduos pesados dissolvidos em álcool isoamílico. A configuração apresentada na patente está representada na Figura 5, a seguir.

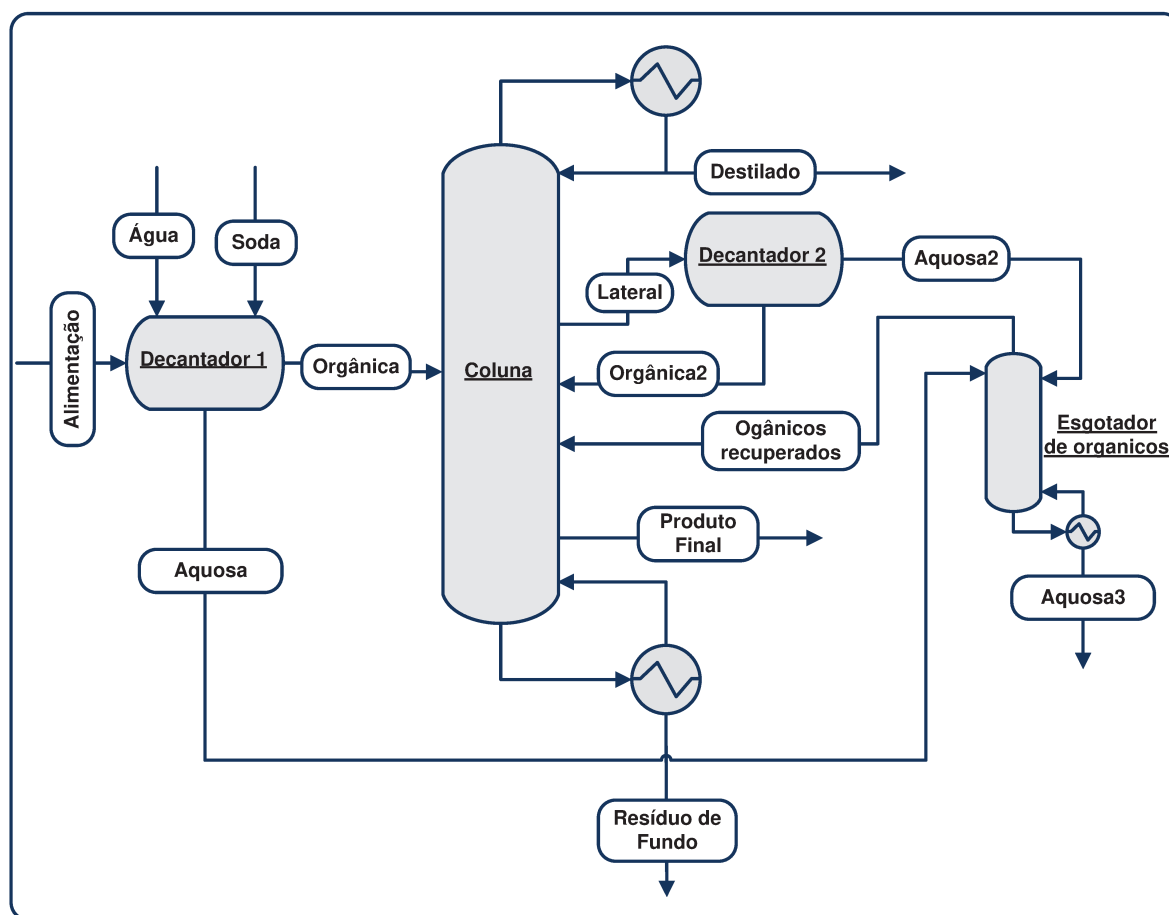


Figura 5. Esquema da produção de álcool isoamílico descrito na Patente Brasileira número 38505255-1985 da empresa OXITENO.

No esquema proposto, o óleo fúsel (Alimentação), primeiramente, recebe um tratamento com um composto básico (Soda) e água aquecida (Água). O composto básico tem como objetivo neutralizar a acidez do óleo fúsel evitando a corrosão dos equipamentos, além de provocar a precipitação de possíveis impurezas presentes. A água aquecida auxilia no aparecimento de duas fases líquidas em equilíbrio, evitando que os compostos precipitados causem danos aos equipamentos. As fases são separadas em um decantador (Decantador 1). A fase orgânica (Orgânica) segue para uma coluna de destilação de álcool isoamílico. Pelo topo dessa coluna é retirada uma corrente de vapor de álcoois leves (Destilado), sendo que uma parte é armazenada como destilado e outra parte retorna à coluna como refluxo. O álcool isoamílico é retirado em uma corrente lateral (Produto Final), cuja bandeja está localizada próximo ao fundo da coluna. A corrente de fundo dessa coluna é constituída de uma mistura de produtos pesados e álcool isoamílico (Resíduo de Fundo). Nessa mesma coluna ocorre outra retirada lateral (Lateral), que se apresenta como duas fases líquidas em equilíbrio. Essa

corrente segue para um segundo decantador (Decantador 2), onde a fase orgânica (Orgânica 2) retorna à coluna de álcool isoamílico. A fase aquosa (Aquosa 2) segue para o esgotador de orgânicos. Esse mesmo esgotador recebe a fase aquosa (Aquosa) do primeiro decantador utilizado nesse processo, e uma corrente rica em orgânicos recuperados é enviada do topo desse esgotador para a coluna de destilação de álcool isoamílico. Pela base deste esgotador de orgânicos é obtida uma corrente praticamente isenta de orgânicos (Aquosa 3).

Garcia (2008) estudou os componentes do resíduo sólido (Produto de Fundo) obtido no fundo da coluna de destilação do óleo fúsel. Foi identificado por espectrometria de massas e cromatografia gasosa, que os ésteres são os principais constituintes desse resíduo. Esses componentes foram testados como coalescentes para fabricação de tintas, mostrando-se como uma possível aplicação, devido aos bons resultados alcançados.

2.3 Equilíbrio de fases

2.3.1 Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)

Um bom entendimento do equilíbrio de fases se faz necessário para o estudo de uma coluna de destilação.

Uma propriedade importante para o cálculo do Equilíbrio Líquido-Vapor é a pressão de vapor, quanto maior a pressão de vapor, maior será a volatilidade do composto. Para o cálculo da pressão de vapor, Reid et al. (1987) sugerem a equação de Antoine:

$$\ln P_{vp} = A - \frac{B}{T + C} \quad (3)$$

Para um grande número de componentes, têm-se tabelados os valores das constantes A, B e C, sendo P_{vp} em bar e temperatura em Kelvin (K). Essa equação deve ser utilizada dentro da faixa de pressão de 0,01 a 2 bar.

O grande objetivo do cálculo do equilíbrio de fases de uma mistura é determinar as quantidades de cada componente nas fases líquida (L) e vapor (V) em equilíbrio. Sendo assim, equilíbrio entre as fases vapor e líquida de um determinado componente, à mesma temperatura e pressão, é dada pela igualdade das fugacidades em cada fase (SANDLER, 1999), ou seja:

$$f_i^V = f_i^L \quad (4)$$

É possível expandir a Equação (4) através dos conceitos de coeficiente de fugacidade e coeficiente da atividade. O coeficiente de fugacidade é dado por (SANDLER, 1999):

$$\phi_i = \frac{f_i^V}{y_i P} \quad (5)$$

sendo y_i a fração molar do componente i no vapor e P a pressão total do sistema.

Para o coeficiente de atividade tem-se que:

$$\gamma_i = \frac{f_i^L}{x_i f_i^0} \quad (6)$$

onde x_i é a fração molar do líquido e f_i^0 é a fugacidade do líquido i puro à temperatura e pressão do sistema, dado por:

$$f_i^0 = P_{vpi} \phi_i^S \exp \int_{P_{vpi}}^P \frac{V_i^L}{RT} dP \quad (7)$$

sendo P_{vpi} a pressão de vapor do componente i na temperatura do sistema, ϕ_i^S o coeficiente de fugacidade do líquido saturado e V_i^L o volume molar do componente i na fase líquida.

Substituindo as Equações (5), (6) e (7) na Equação (4) tem-se:

$$\phi_i y_i P = \gamma_i x_i P_{vpi} F_i \quad (8)$$

Sendo F_i dado por:

$$F_i = \phi_i^S \exp \int_{P_{vpi}}^P \frac{V_i^L}{RT} dP \quad (9)$$

A expressão $\exp \int_{P_{vpi}}^P \frac{V_i^L}{RT} dP$ é conhecida como Fator de Poynting e representa a

influência da pressão na fugacidade da fase líquida. A temperaturas distantes da crítica e pressões na ordem de grandeza da pressão de vapor, o Fator de Poynting se aproxima da unidade (MODELL; REID, 1983). Da mesma forma, um líquido puro não associado, a pressões não muito elevadas, também apresenta um ϕ_i^S próximo à unidade. Sendo assim, a Equação

que rege todo o cálculo do Equilíbrio Líquido-Vapor em um sistema de destilação, a baixas pressões, pode ser resumida a:

$$\phi_i y_i P = \gamma_i x_i P_{vpi} \quad (10)$$

Logo, se faz necessário um estudo dos métodos de cálculo do coeficiente de fugacidade da fase vapor e de atividade da fase líquida.

2.3.1.1 Fase Líquida

Existe na literatura uma grande variedade de metodologias para o cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida, baseados em modelos moleculares, diretamente ajustados a dados experimentais. Dentre eles pode-se citar os modelos NRTL e UNIQUAC.

Estes modelos serão utilizados ao longo deste trabalho, devido à boa capacidade de reproduzirem os dados experimentais, trazendo uma maior confiança no cálculo do comportamento da fase líquida.

As equações do modelo NRTL para determinação do coeficiente de atividade utilizadas pelo simulador são:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ij} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (11)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (12)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T \quad (13)$$

$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij}(T - 273,15) \quad (14)$$

$$\tau_{ii} = 0 \quad (15)$$

$$G_{ii} = 1 \quad (16)$$

$$a_{ij} \neq a_{ji} \quad (17)$$

$$b_{ij} \neq b_{ji} \quad (18)$$

onde a_{ij} , a_{ji} , b_{ij} , b_{ji} , c_{ij} , c_{ji} , d_{ij} , d_{ji} , e_{ij} , e_{ji} , f_{ij} , f_{ji} são constantes ajustadas a dados experimentais, e T a temperatura em Kelvin (K). Por definição as constantes c_{ji} , d_{ij} , d_{ji} , e_{ij} , e_{ji} , f_{ij} , f_{ji} do simulador são normalmente nulas.

Para determinação do coeficiente de atividade usando o modelo UNIQUAC o simulador utiliza as seguintes equações:

$$\ln \gamma_i = \frac{\ln \Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \frac{\ln \theta_i}{\Phi_i} - q_i \ln t_i - \frac{q_i \sum_j \theta_j \tau_{ij}}{t_i + l_i + q_i} - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (19)$$

$$\theta_i = q_i x_i / q_T \quad ; \quad q_T = \sum_k q_k x_k \quad (20)$$

$$\theta_i = q_i x_i / q_T \quad ; \quad q_T = \sum_k q_k x_k \quad (21)$$

$$\Phi_i = r_i x_i / r_T \quad ; \quad r_T = \sum_k r_k x_k \quad (22)$$

$$r_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) + 1 - r_i \quad (23)$$

$$t_i = \sum_k \theta_k \tau_{ki} \quad (24)$$

$$\tau_{ij} = \exp(a_{ij} + b_{ij}/T + c_{ij} \ln T + d_{ij} T + e_{ij}/T^2) \quad (25)$$

$$z = 10 \quad (26)$$

onde a_{ij} , a_{ji} , b_{ij} , b_{ji} , c_{ij} , c_{ji} , d_{ij} , d_{ji} , e_{ij} , e_{ji} são constantes ajustadas a dados experimentais, e T a temperatura em Kelvin (K).

2.3.1.2 Fase Vapor

Sistemas em que os componentes se associam fortemente apresentam um forte desvio da idealidade na fase vapor. Nesses casos o coeficiente de fugacidade é calculado pela equação do Virial truncada após o segundo termo.

Hayden e O'Connell (1975) desenvolveram uma correlação para o segundo coeficiente do Virial de espécies polares, não polares e associativas baseadas na temperatura e pressão críticas, no momento dipolar e no raio médio de gravitação

2.3.2 Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL)

A descrição termodinâmica do Equilíbrio Líquido-Líquido está baseada nos mesmos critérios utilizados para ELV, isto é, uniformidade de pressões, temperaturas e fugacidade para cada componente de ambas as fases em equilíbrio. Logo, tem-se que:

$$f_i^I = f_i^{II} \quad (27)$$

e

$$\gamma_i^I x_i^I = \gamma_i^{II} x_i^{II} \quad (28)$$

onde f_i refere-se à fugacidade, x_i é a fração molar, γ o coeficiente de atividade, i representa cada um dos componentes e I e II referem-se às duas fases líquidas em equilíbrio.

2.3.3 Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor (ELLV)

O fenômeno conhecido como Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor acontece quando a curva do ELL corta a curva do ponto de bolha do ELV.

A descrição termodinâmica do ELLV também está baseada no critério de igualdade de fugacidade de cada componente das fases em equilíbrio:

$$f_i^V = f_i^{LI} = f_i^{LII} \quad (29)$$

onde f_i^V é a fugacidade do componente i na fase vapor, e f_i^{LI} e f_i^{LII} as fugacidades do componente i na fase líquida I e na fase líquida II, respectivamente.

Utilizando a mesma abordagem aplicada no ELV para a obtenção da Equação 10 tem-se:

$$\phi_i y_i P = \gamma_i^I x_i^I P_{vpi} = \gamma_i^{II} x_i^{II} P_{vpi} \quad (30)$$

onde os índices I e II referem-se às fases I e II, respectivamente.

Um exemplo de diagrama ternário de ELLV para uma mistura ternária é apresentado na Figura 6. No diagrama estão ilustrados os pontos azeotrópicos do sistema (pontos A e B), a curva representativa da fronteira de destilação, as *tielines* que representam as composições das duas fases líquidas do ELLV, e as composições do vapor referentes a cada *tieline*. Cada *tieline* está numerada, e associada a uma temperatura de Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor. Um exemplo de um ponto de dados de ELLV está representado pela *tieline* 6, que refere-se à

composição das duas fases líquidas, e pelo ponto P, referente à composição do vapor. Neste diagrama está ilustrado também uma curva residual e um exemplo de balanço de massa entre três pontos de composição (M, N e Q) alinhados em uma reta.

A fronteira de destilação divide o diagrama ternário em duas regiões distintas, sendo que não é possível cruzar esta fronteira com apenas uma coluna de destilação.

Curvas residuais são muito úteis no estudo de sistemas ternários. O princípio da construção de uma curva residual é fundamentado em um processo, no qual uma mistura com uma determinada composição inicial é colocada em um recipiente a uma pressão fixa. Uma corrente de vapor é removida continuamente e a composição do líquido remanescente é plotada em um diagrama ternário, dando origem à curva residual (LUYBEN, 2006).

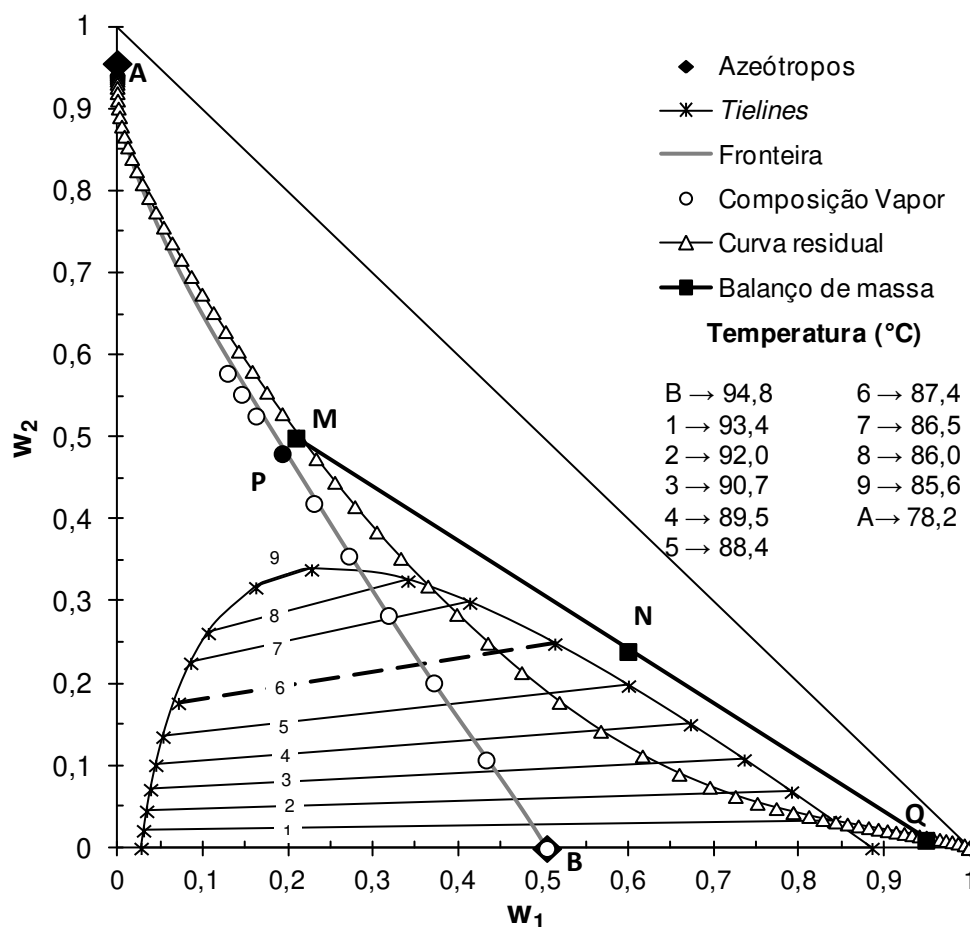


Figura 6. Exemplo de diagrama ternário de ELLV – para o sistema ternário: Isoamílico (1), Etanol (2) e Água (3) a 1 atm – composições expressas em fração mássica.

Luyben (2006) mostra que a composição obtida em uma curva residual aproxima-se do perfil líquido encontrado em uma coluna de destilação contínua simples. Logo, segundo este autor, para que a destilação de uma mistura ternária seja viável deve satisfazer duas condições:

- Os pontos referentes à composição do destilado e do produto de fundo devem estar perto de uma curva residual;
- Estes pontos devem estar em uma linha reta que passe pelo ponto referente à composição de alimentação.

A Figura 7 fornece um exemplo contendo várias curvas residuais para o sistema ternário álcool isoamílico, etanol e água.

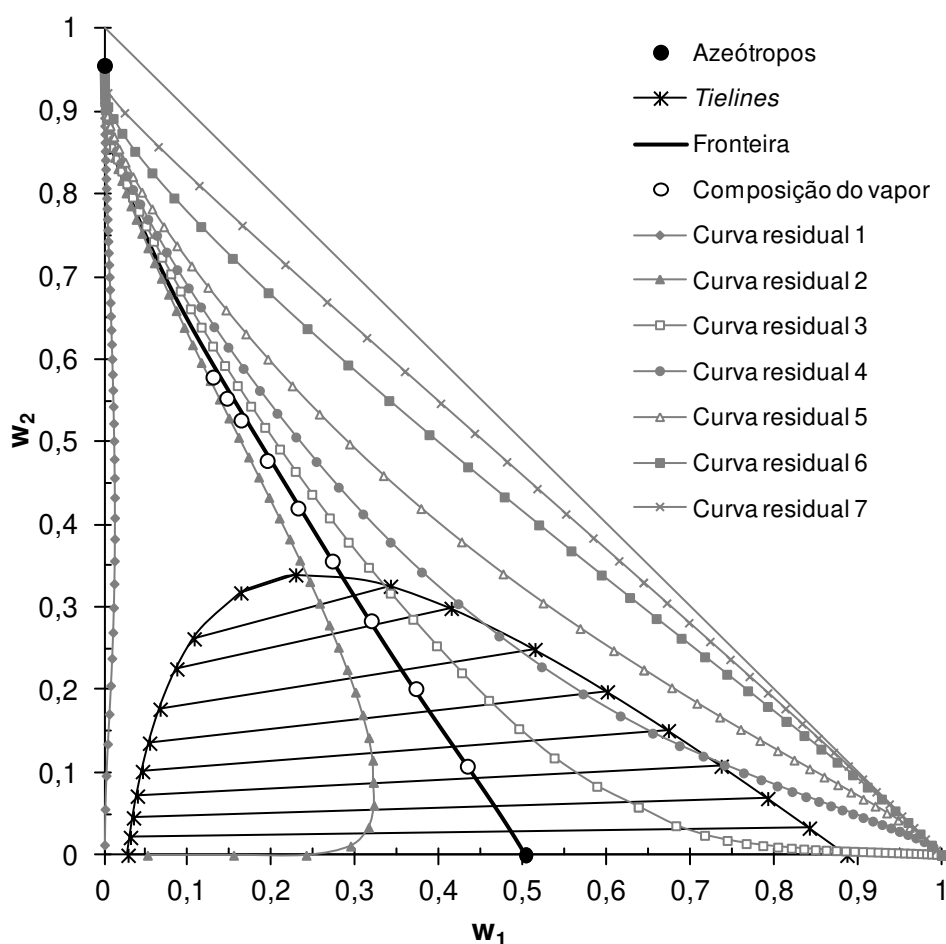


Figura 7. Curvas residuais para o sistema ternário Álcool Isoamílico (1), Etanol (2) e Água (3) a 1 atm – composições expressas em fração mássica.

2.4 Destilação de misturas com azeotropia heterogênea

Em misturas binárias, que exibem comportamento azeotrópico, existe um ponto em que a composição da fase líquida é igual à composição da fase vapor. Assim, destilando-se uma mistura azeotrópica, é impossível obter produtos com pureza acima da composição azeotrópica. O comportamento azeotrópico de uma mistura ocorre devido às interações não ideais, isto é, desvios da Lei de Raoult, entre moléculas de duas ou mais espécies.

Para sistemas binários, verifica-se a existência de azeótropos heterogêneos quando o envelope de fases líquido-líquido colide com um azeótropo de mínimo ponto de ebulição.

A separação de uma mistura com ponto de azeótropo heterogêneo é bem mais simples que a separação de misturas que contem azeótropo homogêneo, isso porque, o Equilíbrio Líquido-Líquido atingido em um decantador pode ser utilizado para facilitar o fracionamento da mistura (LUYBEN; CHIEN, 2010).

Luyben (2008) estuda por simulação um sistema de duas colunas de destilação em conjunto com um decantador para separar a mistura butanol/água. Os resultados mostram que é possível obter os componentes com elevada pureza através da configuração proposta.

Higler et al. (2004) reúne diversos estudos disponíveis na literatura sobre eficiência de destilação com 3 fases. Os estudos são contraditórios, não podendo ser concluído se a eficiência é afetada pelo número de fases líquidas presentes na coluna de destilação.

2.5 Simulação Computacional

A simulação computacional de processos será empregada como ferramenta para investigação do processo de destilação do óleo fúsel.

Atualmente, a simulação de processos é uma ferramenta de grande importância, tanto para otimizar condições operacionais, no caso de plantas já em operação, quanto para indicar a viabilidade técnica e econômica na implantação de novos processos (MARQUINI et al., 2007).

Os objetivos do uso de programas computacionais para a simulação são: resolver equações de balanços de massa, energia e relações de equilíbrio para todas as operações do processo, calcular as características de fluxo em cada ponto do processo, estimar custos e otimizar as condições de operação do processo. A simulação compreende três estágios principais: escolha dos componentes, escolha do modelo termodinâmico e implementação do processo (DECLOUX; COUSTEL, 2005).

O simulador comercial *Aspen Plus* (ASPEN TECHNOLOGY, 2003) dispõe de diversas ferramentas de simulação de processos. Possui um extenso banco de dados de propriedades físico-químicas necessárias à simulação, além de uma variedade de ferramentas numéricas que podem facilitar a resolução do conjunto de equações envolvido em cada processo específico. O simulador comercial também disponibiliza uma grande variedade de metodologias preditivas (utilizados com frequência na ausência de dados experimentais e suas correlações), além de permitir testar uma variedade de configurações alternativas do equipamento para a otimização do processo.

2.5.1 Simulações de processos de destilação

Todo processo de simulação computacional está baseado na solução de equações que representem o processo desejado. Assim, para a simulação de qualquer processo de destilação contínua, deve-se lançar mão de um modelo capaz de representar, na íntegra, os balanços globais e por estágio, de massa e energia do sistema de destilação em questão.

Esse modelo baseia-se nas equações MESH, que é um método rigoroso capaz de descrever a coluna como um conjunto de equações matemáticas (KISTER, 1992). A solução dessas equações possibilita determinar as condições de operação de uma coluna. As equações do tipo M são as equações de balanço de massa global e/ou por componentes; as equações do tipo E são as relações que representam o equilíbrio de fases em cada estágio; as equações do tipo S são os somatórios das frações molares do líquido e do vapor; e as equações do tipo H representam o balanço de energia do sistema em questão.

Essas equações definem completamente a coluna através de um balanço global de massa e de energia, além das equações que definem a composição dos produtos. Internamente à coluna, essas definem condições de equilíbrio de fases, composição estágio a estágio, balanço material e de energia em cada estágio.

As variáveis independentes dessas equações MESH são frequentemente referenciadas como:

- Temperatura do estágio;
- Vazões internas de líquido e vapor;
- Composição do estágio ou vazão por componentes de líquido e vapor.

A seguir, serão apresentadas as equações MESH que descrevem completamente a coluna de destilação. Toda a discussão será baseada em Kister (1992).

a) Equação do somatório (S)

A equação do somatório é a soma das frações molares de todos componentes em cada estágio da coluna. Essa equação indica que a soma das frações molares de líquido e vapor em cada estágio deve ser igual à unidade.

Assim temos:

- Para o líquido:

$$\sum_{i=1}^C x_{ij} - 1 = 0 \quad (31)$$

- Para o vapor:

$$\sum_{i=1}^C y_{ij} - 1 = 0 \quad (32)$$

onde o índice i representa um determinado componente da mistura, o índice j representa o estágio analisado, x a fração molar do líquido, y a fração molar do vapor e C o número total de componentes. Nas equações seguintes, os índices e variáveis serão as mesmas apresentadas aqui.

b) Equação de Equilíbrio Líquido-Vapor (E)

Relacionando as Equações (2) e (10) tem-se que a constante de equilíbrio, K_{ij} , pode ser representada pela equação:

$$K_{ij} = \frac{y_{ij}}{x_{ij}} = \frac{\gamma_i P_i^{vp}}{\phi_i P} \quad (33)$$

São as equações de Equilíbrio Líquido-Vapor que sofrem as correções da não idealidade dos pratos da coluna, através da *Eficiência de Murphree*. Essas equações podem ser modificadas, podendo ser escritas da seguinte forma (KISTER, 1992):

$$y_{ij} = E_{MVij} K_{ij} x_{ij} + (1 - E_{MVij}) y_{ij+1} \quad (34)$$

onde a Eficiência de Murphree E_{MVij} pode ser representada por:

$$E_{MVij} = \frac{y_{ij} - y_{ij+1}}{y_{ij}^* - y_{ij+1}} \quad (35)$$

sendo y_{ij}^* é a composição do vapor se o vapor estivesse em equilíbrio com o líquido atual no estágio, e y_{ij} e y_{ij+1} são composições reais do vapor nos estágios correspondentes.

c) Balanço de massa por componente e global (M)

O principal objetivo dos métodos rigorosos é resolver o balanço de componentes em uma coluna. Para isso, a construção adequada das equações e a escolha correta do método numérico de resolução são de suma importância.

Para uma coluna genérica, com apenas uma corrente de alimentação, tem-se que o balanço global para o componente i , contando-se o número dos estágios do topo da coluna para sua base, é:

$$f_i - d_i - b_i = 0 \quad (36)$$

Onde f_i é a vazão molar do componente i na corrente de alimentação, d_i a vazão molar do componente i no destilado, b_i a vazão molar do componente i no produto de fundo. Da mesma forma, pode-se equacionar o balanço de massa para um determinado estágio j da coluna. Assim temos:

$$v_{ij+1} + l_{ij-1} - v_{ij} - l_{ij} = 0 \quad (37)$$

Onde v_{ij+1} é a vazão molar do componente i no vapor do estágio $j+1$, l_{ij-1} é a vazão molar do componente i no líquido do estágio $j-1$, v_{ij} é a vazão molar do componente i no vapor do estágio j e l_{ij} é a vazão molar do componente i no líquido do estágio j (Figura 8).

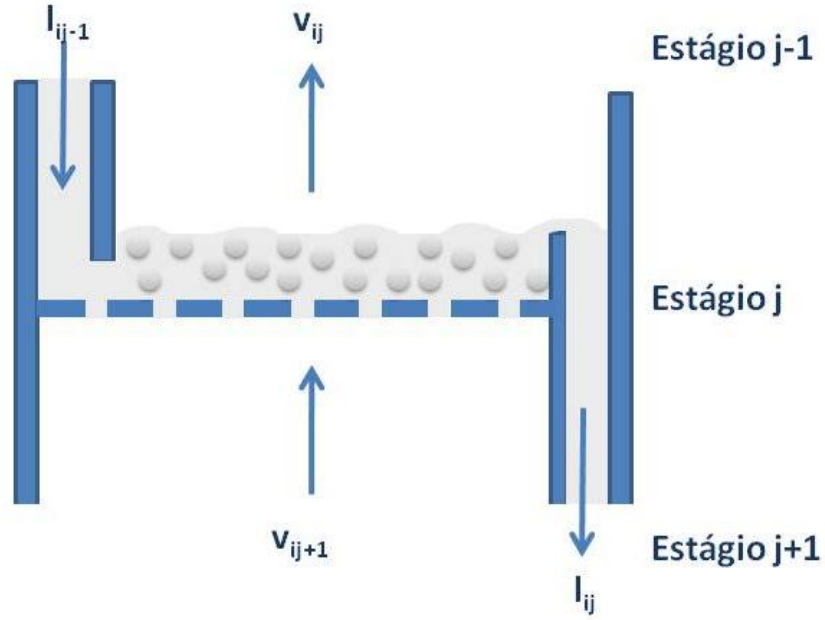


Figura 8. Estágio de uma coluna de destilação

Se o estágio em que se processa o balanço de massa for o estágio de alimentação, então teremos a adição da vazão molar do componente i da corrente alimentação.

Assim tem-se:

$$v_{if+1} + l_{if-1} + l_{if} - v_{if} - l_{if} = 0 \quad (38)$$

Onde l_{if} é a vazão molar do componente i na corrente de alimentação da coluna.

O balanço material total de um estágio é feito da mesma forma que foi realizado para o balanço por componente. Assim tem-se:

$$V_{j+1} + L_{j-1} - V_j - L_j = 0 \quad (39)$$

Onde V_{j+1} é a vazão de vapor do estágio $j+1$, L_{j-1} é a vazão de líquido do estágio $j-1$, V_j é a vazão de vapor do estágio j , L_j a vazão de líquido do estágio j , normalmente expressas como vazões molares.

e) Equação do balanço de energia (H)

As equações de balanço de energia são requeridas em qualquer método rigoroso existente. Assim, tem-se que o balanço de energia global da coluna é:

$$FH_F - DH_D - BH_B + Q_R - Q_C = 0 \quad (40)$$

Onde F é a vazão molar de alimentação, H_F a entalpia (energia/mol) da corrente de alimentação, D o destilado, H_D a entalpia do destilado, B a vazão molar do produto de fundo, H_B a entalpia do produto de fundo, Q_R o calor fornecido pelo refeedor, Q_C o calor retirado no condensador.

Da mesma forma, pode-se escrever o balanço de energia para um determinado estágio sem alimentação Assim tem-se:

$$V_{j+1}H_{j+1} + L_{j-1}H_{j-1} - V_jH_j - L_jH_j = 0 \quad (41)$$

2.6 Planejamento Fatorial

Estudos por simulação envolvem um grande número de variáveis, logo optou-se por utilizar o planejamento fatorial nesse trabalho por se tratar de uma ferramenta fundamentada na teoria estatística que fornece informações seguras sobre o processo e minimiza o empirismo (BOX et al., 1978).

O planejamento fatorial foi utilizado para estudar as configurações para a destilação do óleo fúsel, bem como determinar as condições ótimas do processo através da análise de superfície de resposta.

O grupo de pesquisa envolvido nesse trabalho possui uma grande experiência em utilizar planejamento fatorial aliado à simulação de processos, com vários trabalhos já publicados. Batista et al. (1998) realizaram um estudo do processo de destilação SRV por simulação computacional, otimizando o mesmo através da análise de superfície de resposta. Batista et al. (1999) simularam a desacidificação de óleo vegetal através da extração líquido-líquido com ajuda das ferramentas de planejamento experimental. Scanavini (2005) estudou a

destilação em batelada para recuperação de aroma natural de caju e óleo essencial de manjerição, utilizando análise de superfície de resposta para otimizar o processo.

Este trabalho visa aplicar a metodologia de planejamento fatorial combinado com a simulação computacional para estudar o processo de destilação do óleo fúsel, considerando-o como uma mistura multicomponente.

CAPÍTULO 3. MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos o material, os métodos experimentais, e os procedimentos adotados nas simulações.

3.1 Material

- Água destilada;
- Etanol anidro (Synth) com 99,9 % de pureza;
- Reagentes de padrão cromatográfico: álcool isoamílico, álcool amílico ativo, isobutanol, butanol, pentanol, etanol, metanol e propanol produzidos pela Sigma Aldrich;
- Reagente de Karl Fischer;
- Cronômetro;
- Termômetro;
- Bomba peristáltica;
- Seringas;
- Agulhas de aço inoxidável;
- Balões volumétricos de diferentes volumes;
- Micropipetas;
- Balança analítica eletrônica, precisão de 0,0001 g (Precisa, modelo XT220A, Suécia);
- Coluna de destilação piloto (modelo Scott 9079, Scott-Engineering Science, USA);
- Densímetro digital de tubo oscilatório (DMA-58, Áustria);
- Cromatógrafo Gasoso (CG 17 A, Shimadzu, EUA);
- Titulador Karl Fischer modelo Metrohm 710 KF Tritino (Suíça).

3.2 Experimentos de destilação (Etanol/Água)

Com o objetivo de validar as ferramentas de simulação computacional do *software Aspen Plus* foram realizados experimentos em uma coluna de destilação piloto.

A mistura utilizada para este experimento foi o sistema etanol/água. A preparação da solução foi realizada a partir de diluições de etanol anidro com 99,9 % de pureza.

Os experimentos de destilação foram realizados em uma unidade piloto (Figura 9) que dispõe de uma coluna de destilação com seis pratos perfurados (1), um refeedor com aquecimento elétrico (2), um condensador (3), um reservatório de destilado (4), um tanque de alimentação, um sistema que permite o monitoramento e controle da temperatura (através de

termopares tipo alumínio-cromo instalados em vários pontos da coluna) e um sistema de controle da vazão de alimentação e vazão de refluxo. A coluna também dispõe de um septo em cada prato para possibilitar a retirada de amostras com o auxílio de agulhas. Um esquema detalhado da unidade de destilação é apresentado na Figura 10.

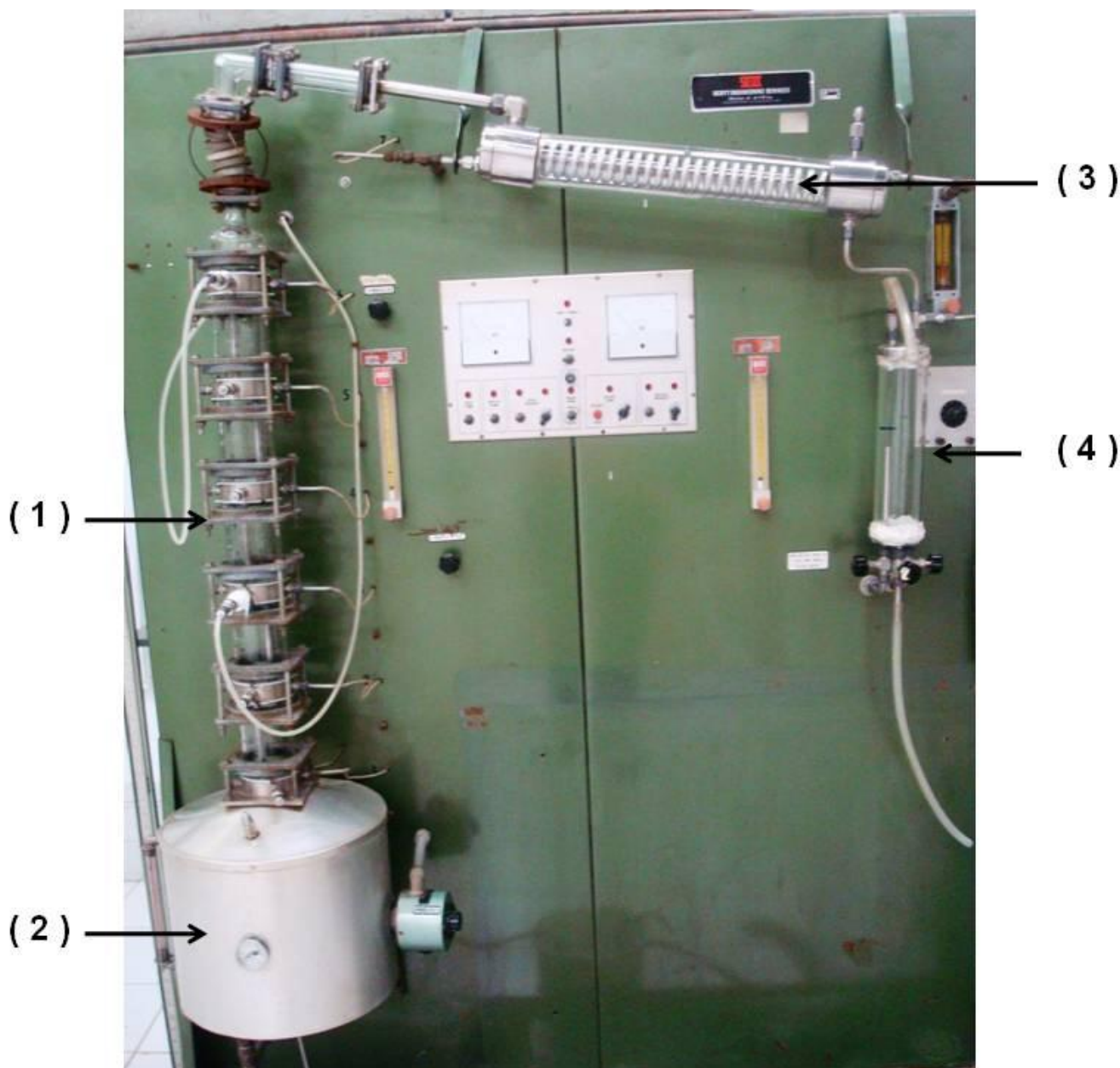
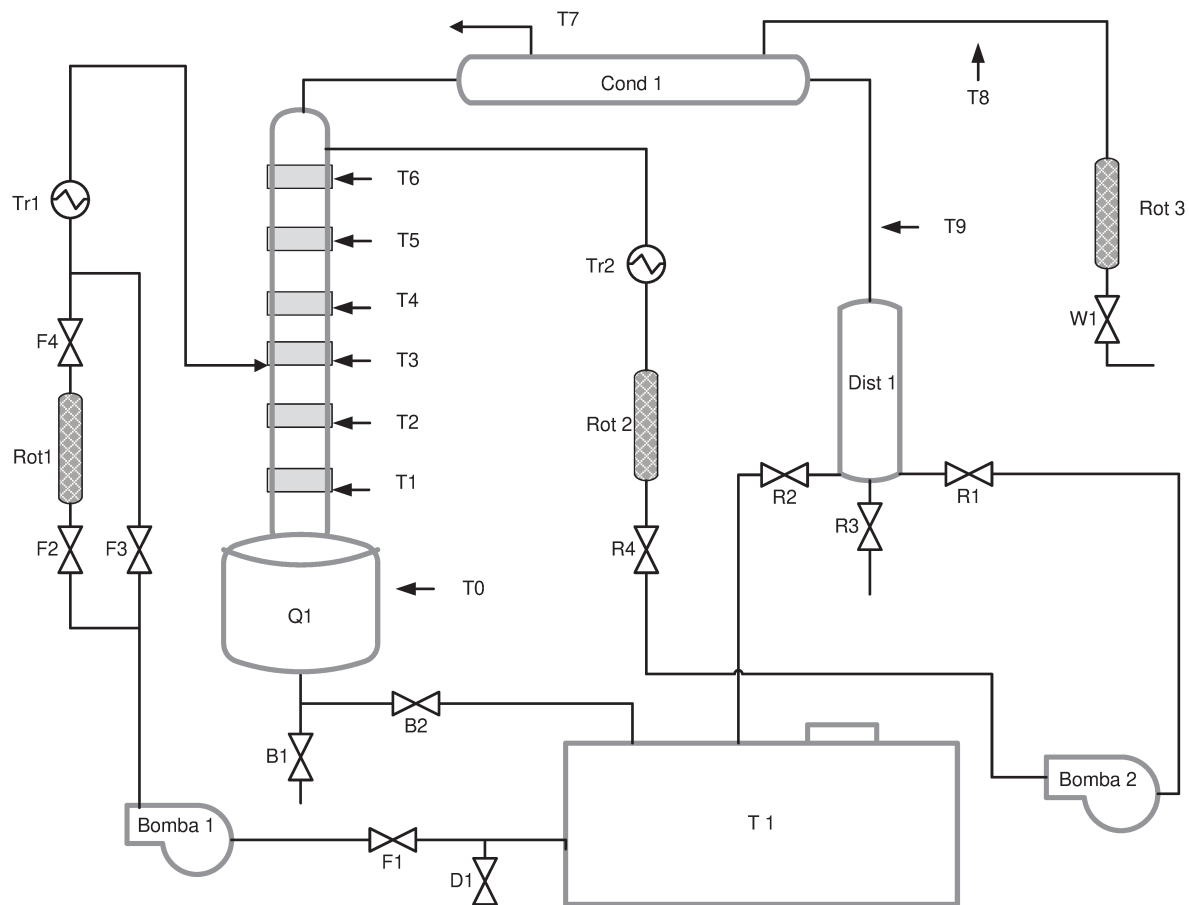


Figura 9. Visão geral do equipamento de destilação piloto - modelo Scott 9079, Scott-Engineering Science, USA.



Legenda:

Q1 - Tanque do refeedor

T1 - Tanque de alimentação

Dist 1 - Reservatório de destilado

Bomba 1 - Bomba de alimentação

Bomba 2 - Bomba de refluxo

Cond 1 - Condensador

Rot1 - Rotômetro da alimentação

Rot2 - Rotômetro do refluxo

Rot3 - Rotômetro de fluido de resfriamento

Tr1 - Pré-aquecedor da alimentação

Tr2 - Pré-aquecedor do refluxo

T1, T2, T3, T4, T5 e T6 - Termopares dos pratos 1 a 6

T7 - Termopar do fluido de resfriamento de saída

T8 - Termopar do fluido de resfriamento de entrada

T9 - Termopar do condensado

D1, B1, B2, F1, F2, F3, F4, R1, R2, R3, R4 e w1 - válvulas

Figura 10. Esquema da unidade de destilação piloto.

3.2.1 Procedimento experimental

Primeiramente, o tanque de alimentação foi abastecido com a solução a ser destilada. Em seguida, o tanque do refeedor foi preenchido com auxílio da bomba de alimentação (Bomba 1), com abertura das válvulas F1 e F3. O ciclo de aquecimento foi iniciado através do acionamento da resistência elétrica. Neste momento, a válvula w1 foi aberta ativando o rotâmetro de fluido de resfriamento (Rot3), permitindo a passagem desse fluido em contracorrente no condensador total. O fluido de resfriamento utilizado nesse experimento foi água à temperatura ambiente obtida da rede pública. Iniciado o ciclo de aquecimento, as temperaturas foram registradas em intervalos de 15 minutos.

Atingido 3/4 do volume do reservatório de destilado (Dist1) com solução, as válvulas R1 e R4 foram abertas, a bomba de refluxo (Bomba 2) foi ligada permitindo a ativação do rotâmetro 2 (Rot2), dessa forma a coluna foi operada em refluxo total. Uma vez observado um equilíbrio dos níveis de líquido do reservatório de destilado e do tanque do refeedor, e ocorrendo a estabilização da temperatura com a coluna operando em regime fechado, foram coletadas amostras de cada prato da coluna para o cálculo da eficiência de prato de Murphree, segundo o Apêndice 1.

Constatado o funcionamento em estado estacionário do equipamento, iniciou-se a alimentação através da abertura das válvulas F2 e F4, a ativação da bomba 1, acionando-se o rotâmetro 1 (Rot1). Em seguida, acionou-se o pré-aquecimento das correntes de alimentação e refluxo (Tr1 e Tr2). Bombas peristálticas foram acopladas na saída do tanque do refeedor (abaixo da válvula B1) e no reservatório de destilado (abaixo da válvula R3) para controle das vazões de produto de fundo e destilado. Foram reguladas todas as vazões de saída de acordo com a vazão de alimentação. A vazão de refluxo foi ajustada de modo a garantir a constância de nível de líquido no reservatório de destilado, pois uma vez mantida constante a taxa de evaporação a quantidade de vapor condensada é invariável, logo a vazão de destilado e refluxo devem ser reguladas para garantir compatibilidade com a quantidade de condensado obtido do condensador.

Uma vez atingido o estado permanente em regime aberto, foram efetuadas coletas de amostras dos produtos de fundo e destilado, bem como de amostras de cada prato em intervalos de 30 minutos, seguidas das leituras da temperatura e medida das vazões de saída.

No final de cada experimento, foram verificadas as vazões indicadas nos rotâmetros de alimentação e de refluxo, bem como as temperaturas dessas correntes.

A composição de cada amostra coletada foi determinada por densidade. A análise foi realizada à temperatura de 25,0 °C, em triplicata, empregando-se um densímetro digital de tubo oscilatório DMA-58, Áustria, com precisão de $\pm 0,00001 \text{ g.cm}^{-3}$, previamente calibrado com ar e água (destilada e deionizada) na temperatura da análise.

Os dados gerados nesse experimento foram utilizados para a validação das ferramentas de destilação do simulador *Aspen Plus*.

3.3 Caracterização de óleo fúsel

Amostras de óleo fúsel foram coletadas em três usinas produtoras de etanol combustível e analisadas a fim de caracterizar detalhadamente sua composição. As amostras foram codificadas como AM1, AM2 e AM3. A Tabela 4 resume as informações das amostras de óleo fúsel obtidas.

Tabela 4. Informações sobre as amostras de óleo fúsel coletadas.

Amostra	Usina	Unidade	Data da coleta
AM1	Usina Santa Adélia S/A	Pereira Barreto – SP	27/07/2011
AM2	Usina Santa Adélia S/A	Jaboticabal - SP	07/06/2011
AM3	Usina São Domingos Açúcar e Álcool S/A	Catanduva – SP	28/07/2011

3.3.1 Cromatografia Gasosa

Os compostos foram identificados e quantificados por cromatografia gasosa no cromatógrafo Shimadzu GC – 17 A (EUA), com injeção automática (Shimadzu AOC – 20i), detector de ionização de chama (FID), equipado com uma coluna DB-624 Agilent (6 % cianopropil-fenil e 94 % dimetilpolisiloxano) com dimensões de 60 m, diâmetro interno de 0,25 mm, 1,4 μm de filme. Todas as análises foram conduzidas utilizando metanol como solvente. Para a quantificação do composto metanol, utilizou-se água como solvente.

Quando foi utilizado metanol como solvente as condições de operação do cromatógrafo foram as seguintes: temperatura de injeção e temperatura de detecção foram fixadas em 230 °C; o programa de temperatura utilizado na coluna foi de 40 °C por 4 minutos, de 40 °C para 60 °C a uma taxa de 1 °C/min, permanecendo a 60 °C por 1 min, de 60 °C para 83 °C a uma taxa de 5 °C/min, de 83 °C a 88 °C a uma taxa de 0,5 °C/min e de 88 °C para 210 °C a uma taxa de

15 °C/min. O volume de amostra injetado foi de 1,0 µL. Os gases utilizados foram: o hélio para arraste e o hidrogênio para a formação de chama; o fluxo de coluna foi de 1,50029 mL/min, a pressão 178 KPa, a velocidade linear foi de 26,2437 cm/s e um *split* de 30. O tempo total da corrida foi de 50 minutos.

Nas análises do componente metanol, onde empregou-se água como solvente, foi utilizado o seguinte programa de temperatura: 40 °C (isotérmico durante 4 minutos) depois a 1 °C/min até 60 °C (isotérmico durante um minuto), depois a 7 °C/min até 210 °C (isotérmico durante 4 minutos). O volume injetado foi de 1,5 µL e o restante das condições idênticas ao do procedimento anterior.

As curvas de calibração para cada um dos álcoois foram obtidas a partir de diluições de uma solução estoque contendo todos os componentes em metanol. Quando o composto a ser analisado era o metanol, a curva foi preparada a partir de diluição de uma solução estoque de metanol em água. As curvas de calibração foram obtidas por regressão linear plotando-se a área versus a concentração do componente.

3.3.2 Análise de água

O teor de água das amostras foi determinado em triplicata através de um titulador Karl Fischer. O método está baseado na oxidação de SO₂ pelo I₂ em presença de água.

A fração de água de cada amostra é determinada segundo a Equação 42.

$$\text{Fração de água (\%)} = ((\text{Vol KF utilizado} * \text{Título KF}) * 100) / m \text{ amostra (g)} \quad (42)$$

Onde Vol KF é o volume de solução Karl Fischer utilizado na titulação e Título KF refere-se ao título determinado antes de cada análise.

3.4. Avaliação do equilíbrio de fases e Modelagem Termodinâmica

3.4.1 Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)

Foi realizado um levantamento dos dados de Equilíbrio Líquido-Vapor dos componentes presentes no óleo fúsel, a fim de garantir uma maior confiabilidade das simulações a serem desenvolvidas. Quando encontrados mais de um conjunto de dados de Equilíbrio Líquido-Vapor para a mesma mistura binária, priorizavam-se aqueles mais recentes e determinados em

condições isobáricas a 1 atm. Caso estes não estivessem disponíveis, optava-se por dados isotérmicos.

Com base nas composições apresentadas nas Tabelas 2 e 3, definiu-se para esse trabalho uma composição para o óleo fúsel contendo 9 componentes, como listado na Tabela 5.

Tabela 5. Principais componentes do óleo fúsel

Componente	Ponto de ebulição (°C)	Massa molar (kg.kmol⁻¹)	Fórmula molecular
Água	100,00	18,0153	H ₂ O
Etanol	78,29	46,0690	C ₂ H ₆ O
Propanol	97,20	60,0959	C ₃ H ₈ O
Álcool Isoamílico	131,20	88,1497	C ₅ H ₁₂ O
Álcool amílico ativo	128,70	88,1497	C ₅ H ₁₂ O
Isobutanol	107,66	74,1228	C ₄ H ₁₀ O
Butanol	117,66	74,1228	C ₄ H ₁₀ O
Metanol	64,70	32,0422	CH ₄ O
Pentanol	137,80	88,1497	C ₅ H ₁₂ O

O álcool amílico ativo, também chamado de 2-metil-1-butanol e o álcool isoamílico (3-metil-1-butanol) possuem a mesma fórmula molecular, a diferença entre eles é a localização do grupo metil. O álcool amílico ativo possui um carbono assimétrico, carbono que possui os quatro ligantes diferentes, sendo um composto opticamente ativo (substância que desvia o plano de luz polarizada) (SOLOMONS; FRYHLE, 2005).

Investigou-se o equilíbrio de fases para os 36 binários. Foram encontrados dados de Equilíbrio Líquido-Vapor para todos os sistemas, como apresentado na Tabela 6.

Os dados da referência 19 foram adquiridos a partir do DECHEMA que reúne um extenso banco de dados de Equilíbrio Líquido-Vapor disponíveis para compra.

Com base em estudos de Batista (2008), o sistema NRTL foi escolhido para o cálculo do coeficiente de atividade, e o coeficiente de fugacidade da fase vapor foi calculado pela Equação do Virial em conjunto com a correlação de Hayden-O'Connell. Desta forma, em todas as simulações o modelo termodinâmico escolhido para representar a Equilíbrio Líquido-Vapor foi NRTL-HOC.

Para 28 binários, o banco de dados do simulador possuía parâmetros para o modelo NRTL-HOC. Estes parâmetros foram retirados da biblioteca "VLE-HOC", desenvolvida pelo

Aspen Plus. Para estes binários foi realizada uma verificação, através do *Aspen Data Regression*, dos dados experimentais com aqueles gerados através dos parâmetros do simulador. Foram calculadas as médias dos desvios absolutos da temperatura nos dados isobáricos e a média dos desvios de pressão no caso de dados isotérmicos. Foi calculada também a média dos desvios absolutos da fração molar da fase vapor. O critério adotado para aceitar os parâmetros presentes no banco de dados foi que a média dos desvios da fração molar fosse menor que 0,03. Caso esse desvio fosse maior, um novo ajuste dos parâmetros do modelo NRTL para esse binário era realizado.

Tabela 6. Fonte de dados binários de Equilíbrio Líquido-Vapor.

Componente	Água	Metanol	Etanol	Propanol	Butanol	Isobutanol	Isoamílico	Amílico ativo	Pentanol
Água									
Metanol	1								
Etanol	1	17							
Propanol	1	1	1						
Butanol	1	15	13	8					
Isobutanol	1	1	16	1	1				
Isoamílico	18	9	1	1	6	1			
Amílico ativo	19	2	2	3	6	5	4		
Pentanol	1	11	14	10	1	5	12	7	

[1] Gmehling et al. (1981)

[11] Wisniak e Tamir (1988)

[2] Resa et al. (2005)

[12] Tamir e Wisniak (1976)

[3] Resa, González e Goenaga (2006)

[13] Brunjes e Bogart (1943)

[4] Thiede et al. (2010)

[14] Hellwig e Winkle (1953)

[5] Resa, Goenaga e Iglesias (2006)

[15] Hill e Winkle (1952)

[6] Aucejo et al. (1994a)

[16] Resa et al. (2004)

[7] Aucejo et al. (1994b)

[17] Kurihara et al. (1993)

[8] Mohsen-Nia e Memarzadeh (2010)

[18] Cho, Ochi e Kojima (1984)

[9] Resa et al. (1997)

[19] DECHEMA (2011)

[10] Lladosa et al. (2006)

Para os outros 8 binários que não dispunham de parâmetros no Aspen Plus foram realizadas as modelagens termodinâmicas dos dados experimentais no próprio simulador comercial.

3.4.2 Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL)

Dos nove componentes considerados no óleo fúsel nesse trabalho, foi verificado que 5 binários possuíam pouca miscibilidade à temperatura ambiente: água+3-metil-1-butanol, água+2-metil-1-butanol, água+isobutanol, água+butanol e água+pentanol. Foi realizada uma busca na literatura por dados de Equilíbrio Líquido-Líquido ternários, cujos componentes estavam dentre os estudados. Neste levantamento foram encontrados 12 conjuntos de dados, como apresentado Tabela 7.

Com o objetivo de escolher o modelo termodinâmico que melhor representa os dados, foram realizados 12 testes, nomeados: A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K e L. Além do modelo termodinâmico, foram avaliadas também as bibliotecas de parâmetros líquido-líquido do simulador (Tabela 8):

Tabela 7. Fonte de dados ternários de Equilíbrio Líquido-Líquido.

	Ternário	Referência	Temperatura do sistema (°C)
1	Butanol + Metanol + Água	Sorensen (1980)	25
2	Isoamílico + Isobutanol + Água	Sorensen (1980)	20
3	Butanol + Isobutanol + Água	Sorensen (1980)	20
4	Isoamílico + Propanol + Água	Sorensen (1980)	25
5	Isobutanol + Propanol + Água	Sorensen (1980)	20
6	Pentanol + Etanol + Água	Sorensen (1980)	25
7	Pentanol + Metanol + Água	Sorensen (1980)	20
8	Butanol + Etanol + Água	Sorensen (1980)	25
9	Isoamílico + Etanol + Água	Kadir et al. (2008)	20
10	Isobutanol + Etanol + Água	Kadir et al. (2008)	20
11	Butanol + Propanol + Água	Gomis-Yagües et al. (1998)	25
12	Água + Propanol + Pentanol	Ghizellaoui et al. (2010)	20

Nos testes A, B, C e D foi utilizado o modelo NRTL para o cálculo de coeficiente atividade e para os testes E, F, G, H, I, J, K, e L foi testado o modelo UNIQUAC. Para os parâmetros dos binários com pouca miscibilidade, o Aspen Plus dispõe de duas bibliotecas de parâmetros: uma de parâmetros líquido-líquido desenvolvida pelo Aspen (LLE-ASPEN) e outra biblioteca com parâmetros retirados diretamente da literatura (LLE-LIT). Esta última biblioteca também dispõe de parâmetros para 8 binários miscíveis investigados: água+propanol, etanol+pentanol, propanol+isoamílico, propanol+isobutanol, isoamílico+isobutanol, isobutanol+butanol, butanol+metanol e metanol+pentanol. Para os parâmetros dos binários miscíveis, também foram avaliadas nos testes, as bibliotecas desenvolvidas pelo *Aspen* com parâmetros de Equilíbrio Líquido-Vapor: VLE-IG (considerando a fase vapor ideal) e VLE-HOC (considerando Hayden-O'Connell no cálculo do coeficiente de fugacidade da fase vapor). Em alguns testes foi utilizado o método UNIFAC para gerar parâmetros dos binários miscíveis.

Tabela 8. Testes realizados para escolha do modelo termodinâmico do Equilíbrio Líquido-Líquido.

Testes	Modelo Utilizado	Biblioteca de parâmetros para binários com pouca miscibilidade	Biblioteca de parâmetros para binários miscíveis
A	NRTL	LLE-ASPEN	Parâmetros em branco
B	NRTL	LLE-ASPEN	UNIFAC-LL
C	NRTL	LLE-ASPEN	VLE-IG
D	NRTL	LLE-ASPEN	VLE-HOC
E	UNIQUAC	LLE-LIT	UNIFAC-LL
F	UNIQUAC	LLE-ASPEN	UNIFAC-LL
G	UNIQUAC	LLE-LIT	LLE-LIT e VLE-HOC
H	UNIQUAC	LLE-LIT	LLE-LIT e UNIFAC-LL
I	UNIQUAC	LLE-LIT	LLE-LIT e VLE-IG
J	UNIQUAC	LLE-LIT	LLE-LIT e Parâmetros em branco
L	UNIQUAC	LLE-ASPEN	LLE-LIT e VLE-HOC
K	UNIQUAC	LLE-ASPEN	Parâmetros em branco

Para cada ternário, foi efetuada uma comparação entre os dados gerados pelos parâmetros do simulador e os dados experimentais, através do cálculo do desvio percentual médio Δx (Equação 43):

$$\Delta x = 100 \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^C [(x_{in}^{I,exp} - x_{in}^{I,calc})^2 + (x_{in}^{II,exp} - x_{in}^{II,calc})^2]}{2NC}} \quad (43)$$

onde N é o número de *tielines* no grupo de dados; C é o número total de componentes; x é a fração molar, os subscritos n e i são *tielines* e componente respectivamente, os sobrescritos I e II para as fases aquosas e orgânicas, respectivamente; *exp* e *calc* referenciam composições experimentais e calculadas.

Em seguida, foi realizada uma média dos desvios calculados para todos os ternários considerados em cada teste. Uma vez determinado o melhor modelo e biblioteca para representar o equilíbrio (aquele que apresentou o menor desvio) efetuou-se a regressão de alguns binários miscíveis.

3.5 Equilíbrio de fases

3.5.1 Pressão de vapor

Para o cálculo da pressão de vapor de um componente puro o simulador *Aspen Plus* utiliza a equação de Antoine estendida (Equação 44), na qual a pressão de vapor (P_{vap}) é dada em bar e a temperatura (T) em Kelvin (K).

$$\ln(P_{vap}) = A + B/(T + C) + D.T + E. \ln(T) + F.T^G \quad (44)$$

Os parâmetros A , B , C , D , E e F e G são previamente ajustados e estão presentes no banco de dados do simulador. Foi localizado o valor de cada parâmetro para cada componente deste estudo.

3.5.2 Volatilidade relativa

Foi investigada a volatilidade relativa entre o álcool isoamílico e os demais componentes considerados. Utilizou-se de uma ferramenta do simulador *Aspen Plus* que permite o cálculo das composições em equilíbrio das fases líquidas e vapor. Em seguida, foi calculado o valor da volatilidade relativa para cada ponto de acordo com a Equação 2.

3.5.3 Azeotropia

Utilizou-se da ferramenta “*Azeotropic search*” do simulador *Aspen Plus* para obter os pontos azeotrópicos formados à pressão atmosférica dentre os nove componentes considerados. Foi realizada uma busca na literatura dos pontos azéotropicos experimentais e comparados com os obtidos através dos parâmetros utilizados neste estudo. Azeotrópo é uma mistura de componentes que possui a mesma concentração nas fases líquida e vapor no equilíbrio, não sendo possível a separação dos componentes por destilação convencional, logo é de extrema importância o conhecimento da formação de azeotropia para a compreensão do processo de destilação.

3.5.4 Miscibilidade Mútua

Foi realizada uma investigação da miscibilidade mútua entre a água e os álcoois superiores a 25 °C. Foi simulado um *flash* líquido-líquido na temperatura especificada, obtendo como resposta as composições das duas fases líquidas. Em seguida, os dados obtidos foram comparados com os encontrados na literatura.

3.6 Simulações Computacionais

Todas as simulações foram realizadas com auxílio do simulador comercial *Aspen Plus* da *Aspen Technology*.

Para as simulações, foram utilizados o modelo RadFrac para representar a coluna de destilação, sendo que este modelo realiza os cálculos utilizando as equações MESH. A contagem dos estágios nas simulações é iniciada pelo topo da coluna, sendo o condensador representado pelo estágio 1 e o refeedor pelo último estágio.

O tipo de algoritmo interno utilizado pelo simulador na resolução das equações de modelagem do sistema foi o de Newton.

Foi fixado em 100 kg/h a vazão de alimentação de óleo fúsel em todos os processos estudados.

As composições das correntes foram expressas em fração mássica em todas as simulações executadas. Não foi utilizada fração molar, pois a expressiva diferença de massa molar dos componentes prejudica a análise da pureza das correntes.

Para compreender melhor a destilação do óleo fúsel, foram estudadas três diferentes misturas:

- Mistura binária: Água / Álcool Isoamílico
- Mistura ternária: Água / Álcool Isoamílico / Etanol
- Mistura Multicomponente.

O objetivo do estudo de misturas binárias e ternárias foi avaliar as dificuldades de separação dos componentes, analisando as configurações que possibilitavam a obtenção de um produto com alta pureza de álcool isoamílico. Essas análises também contribuem para a compreensão do processo de destilação com componentes com ponto de azeotropia heterogênea. Em seguida, foi simulado o processo considerando o óleo fúsel como uma mistura composta por nove componentes.

3.6.1 Mistura Binária (Água / Álcool isoamílico)

Para simulação do sistema binário água / álcool isoamílico, foi utilizada a configuração de colunas de destilação descrita por Doherty e Malone (2001) para separação de um sistema binário com azeotropia heterogênea. O *design* proposto por estes autores foi adotado para averiguar a possibilidade de fracionamento desse binário.

A configuração sugerida por estes autores é constituída por duas colunas de destilação e um decantador como apresentado na Figura 11.

A corrente de alimentação (ALIMENTAÇÃO) contendo a mistura binária é inserida no decantador, que também recebe as correntes provenientes do condensador de cada coluna (Topo A e Topo B). No decantador, ocorre a formação de duas fases: uma fase orgânica (Orgânica) rica em álcool isoamílico e uma fase aquosa (Aquosa) rica em água. A corrente rica em álcool isoamílico (Orgânica) é introduzida na coluna B, sendo que esta coluna irá operar de modo a obter um produto de fundo (Fundo B) com alta pureza desse componente. A corrente Aquosa é alimentada na coluna A, coluna destinada a obter água pura como produto de fundo (Fundo A).

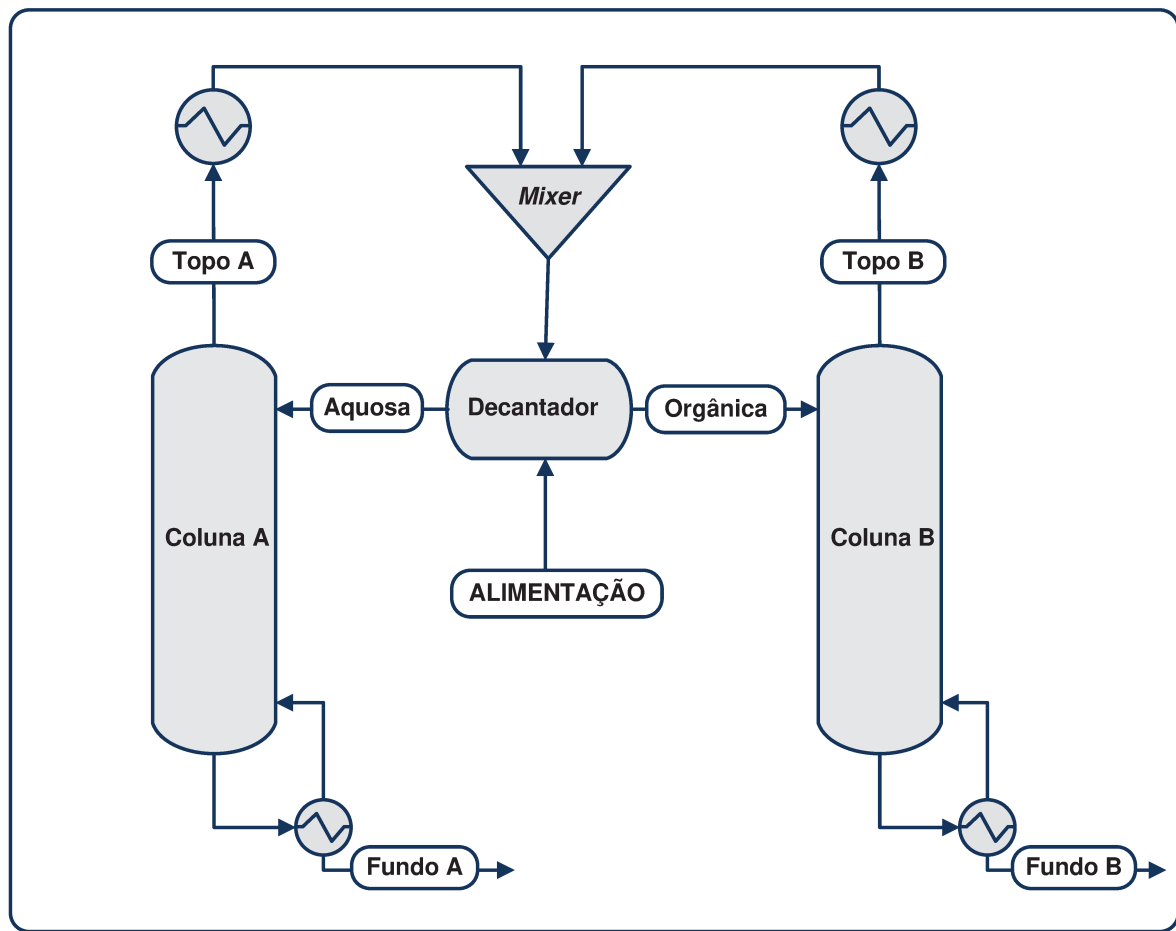


Figura 11. Proposta de configuração para a destilação binária adaptado de Doherty e Malone (2001).

Pelo diagrama T-x-y (Apêndice 3) foi verificado que a separação entre o líquido saturado e o vapor saturado é bem semelhante em ambos os lados da azeotropia, logo optou-se por utilizar o mesmo número de bandejas nas duas colunas de destilação. Para as simulações ambas as colunas foram especificadas com 2 bandejas e com alimentação na primeira bandeja. A pressão de operação da coluna foi de 1 atm e a eficiência de Murphree de 0,7. Os estágios 1 e 2 referem-se às bandejas 1 e 2 e o terceiro estágio corresponde ao *reboiler*.

Foram estudados 3 casos com alimentações distintas, cujas composições foram definidas segundo a Tabela 9, considerando uma vazão total de 100 kg/h. Nesta tabela estão apresentadas também as vazões de produto de fundo fixadas em cada caso, de acordo com a vazão de alimentação. Por exemplo, no caso 2 tem-se uma vazão de alimentação de água de 40 kg/h, logo este valor foi utilizado para especificar a vazão de fundo da coluna A (coluna destinada à purificação deste componente).

As especificações do condensador foram pressão a 1 atm e fração de vapor igual a zero. Para o decantador foi especificada pressão igual a 1 atm e temperatura igual a 94,9 °C, para possibilitar a visualização da separação de duas fases líquidas no diagrama de equilíbrio de fases.

Tabela 9. Condições das correntes de alimentação e produtos de fundo.

	Caso 1	Caso 2	Caso 3
Alimentação (fração mássica)			
Água	0,5	0,4	0,6
Isoamílico	0,5	0,6	0,4
Vazão de produto de fundo (kg/h)			
Coluna A	50	40	60
Coluna B	50	60	40

3.6.2 Mistura Ternária (Água / Álcool isoamílico / Etanol)

Para o estudo do sistema ternário, foram utilizados diagramas de equilíbrio ternário Líquido-Líquido-Vapor para definir possíveis operações unitárias necessárias para obter álcool isoamílico com elevada pureza, seguindo a teoria de fronteiras e curva residual anteriormente explicadas. O modelo utilizado em todas as operações unitárias para essas simulações foi o NRTL-HOC.

Todas as colunas utilizadas no estudo ternário foram especificadas com 10 bandejas, pressão de 1 atm, eficiência de Murphree igual a 0,7 e alimentação de 100 kg/h no meio da coluna (bandeja 5). A Tabela 10 apresenta composição da alimentação utilizada nas simulações.

Tabela 10. Composição da alimentação para o sistema ternário.

Componente	Fração mássica
Água	0,16
Etanol	0,24
Álcool Isoamílico	0,60

Primeiramente, foi estudada uma coluna de destilação simples como apresentado na Figura 12.

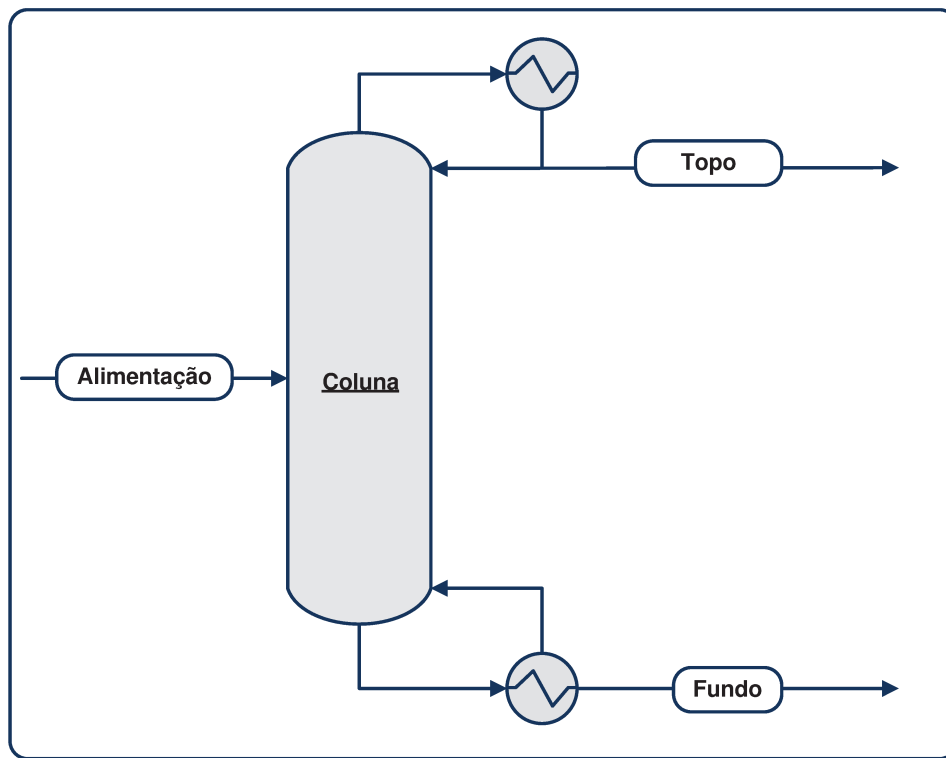


Figura 12. Configuração de um processo com apenas uma coluna de destilação.

Nesse primeiro caso, a razão de refluxo foi fixada em 1,5 e a vazão de fundo foi definida como sendo a máxima vazão que possibilita a obtenção de um produto de fundo com uma pureza superior a 99 % de álcool isoamílico. A partir deste primeiro estudo, foram averiguadas outras possíveis configurações para este processo de separação.

3.6.3 Mistura Multicomponente

O produto de interesse neste estudo é o álcool isoamílico, sendo que esse é um dos componentes mais pesados presentes no óleo fúsel. Logo, na destilação, a tendência é obter uma alta pureza deste componente na corrente de fundo.

Com o objetivo de avaliar o impacto da vazão da corrente de fundo no processo de purificação do álcool isoamílico, foram realizadas simulações preliminares utilizando-se uma configuração contendo apenas uma coluna de destilação (Figura 12) com as especificações descritas na Tabela 11.

Tabela 11. Especificações da coluna de destilação para testes preliminares do sistema multicomponente.

Configuração	
Número de estágios	50
Estágio de Alimentação	25
Pressão da coluna (atm)	1
Eficiência de Murphree	0,7
Razão de Refluxo	5,75

Considerando-se a vazão de alimentação de 100 kg/h, optou-se por avaliar o comportamento da coluna de destilação variando a taxa de vazão de fundo.

3.6.3.1 Planejamento Fatorial

Com o estudo prévio anterior foram propostas configurações para a planta de fracionamento do óleo fúsel. Em seguida, foi realizada uma sequência de planejamentos fatoriais com o objetivo de definir as condições construtivas e operacionais para cada configuração. O primeiro planejamento realizado para cada caso foi o delineamento fatorial fracionado com o propósito de selecionar variáveis estatisticamente significativas. Com base nos resultados obtidos neste planejamento, realizou-se um delineamento composto central rotacional (DCCR) com a finalidade de encontrar as condições ótimas para cada processo através da análise das superfícies de resposta.

Em todos os planejamentos apresentados, foi realizado apenas um ensaio na condição central pelo fato de se estar utilizando simulação de processo.

Nos planejamentos fatoriais, definiu-se como variáveis dependentes (variáveis respostas) a composição de isoamílico em fração mássica no produto final (CI), a porcentagem de recuperação do álcool isoamílico (RE) e o consumo específico de vapor (CEV).

A variável CI é obtida diretamente nas simulações. A variável recuperação (RE) foi obtida através da Equação 45.

$$RE (\%) = 100 * \left(\frac{\text{Vazão de isoamílico na alimentação}}{\text{Vazão de isoamílico no produto final}} \right) \quad (45)$$

O consumo de energia no *reboiler* é expresso industrialmente através do consumo específico de vapor (CEV), que representa a massa de vapor gasto no trocador de calor por kg

de produto final produzido. O simulador apresenta como resultado a energia gasta no *rebolier* em kcal/h, portanto, é necessário o conhecimento do calor latente de vaporização (λ) para efetuar o cálculo do *CEV*. Quando se considera um vapor saturado de 1,7 kgf/cm² (usualmente encontrado nas indústrias), o valor de λ é de 529,2 kcal/kg (Reid, Prausnitz e Poling, 1987). Logo, para o cálculo do *CEV* deve-se seguir a Equação 46.

$$CEV \left(\frac{kg_{vapor}}{kg_{produto}} \right) = \frac{Energia (kcal / h)}{\lambda (kcal / kg_{vapor}) * Vazão de produto (kg_{produto} / h)} \quad (46)$$

Todos os cálculos estatísticos necessários foram realizados através do *software* STATISTICA 10.0 da StatSoft.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Experimentos de destilação

4.1.1 Dados experimentais

Foram realizados dois experimentos na coluna de destilação piloto, nomeados Experimento 1 e Experimento 2, cujos resultados encontram-se no Apêndice 2. Os experimentos foram realizados em condições semelhantes, exceto por uma pequena diferença na vazão de alimentação. A Figura 13 apresenta o perfil de temperatura em função do tempo com a coluna em regime transiente, incluindo os estados em que a coluna operou em regime fechado e aberto.

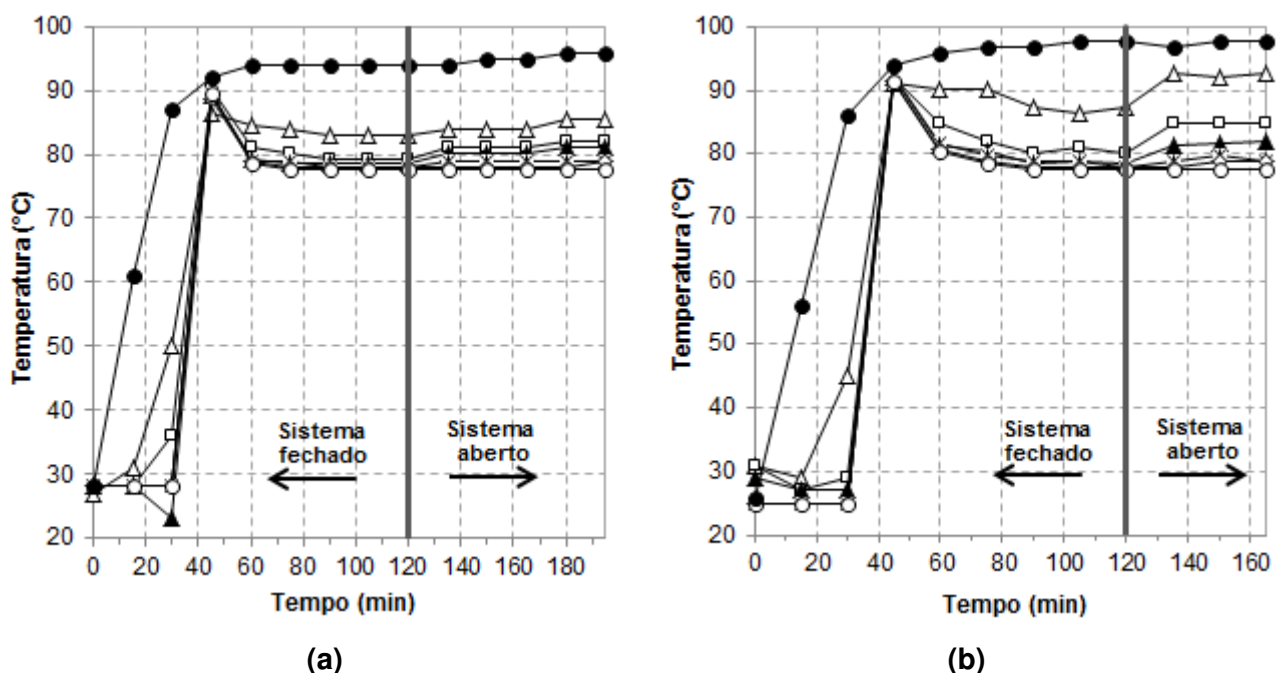


Figura 13. Perfil de temperatura em função do tempo em regime transiente. (a) Experimento 1; (b) Experimento 2: reator (●); prato 1 (Δ); prato 2 (□); prato 3 (▲); prato 4 (*); prato 5 (◇); prato 6 (○).

Quando a temperatura tornava-se constante, assumia-se que a coluna havia alcançado o estado estacionário. Uma vez atingido esse estado, reiniciou-se a contagem do tempo. Nas Figuras 14 e 15 é possível visualizar o perfil de temperatura e composição em regime estacionário em função do tempo para ambos os experimentos. Vale ressaltar que apenas nesta análise, a contagem do número de pratos iniciou-se do fundo da coluna, em função da numeração dos termopares da coluna de destilação piloto.

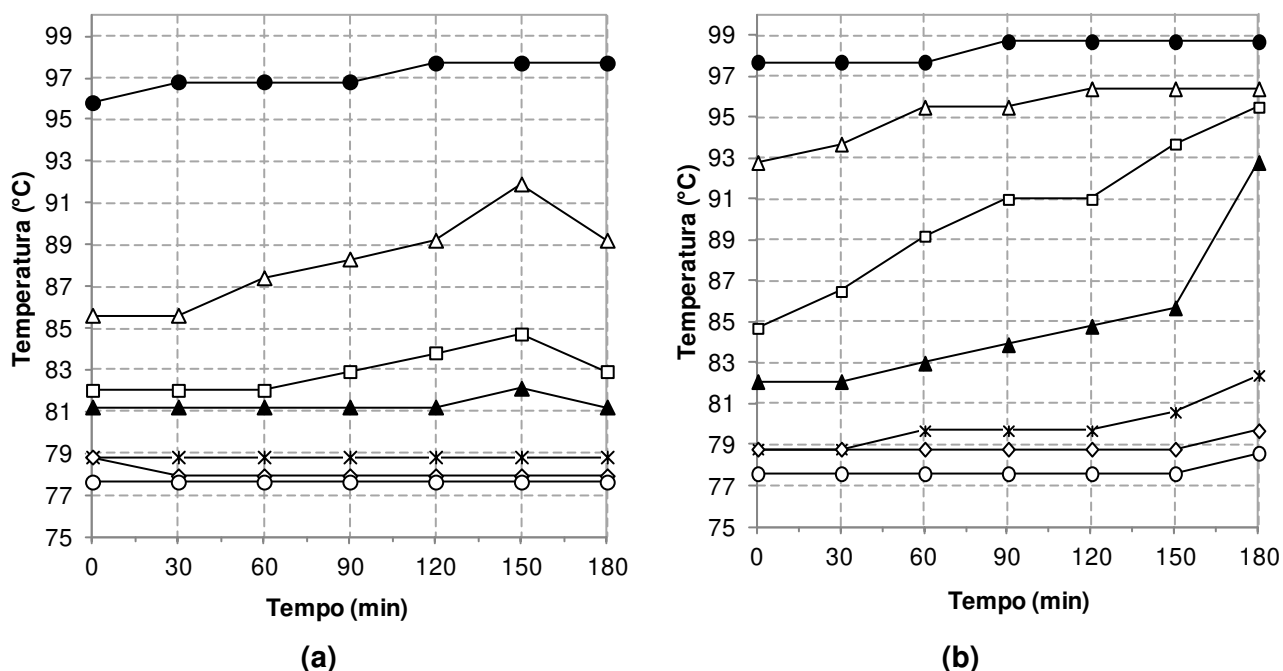


Figura 14. Perfil de temperatura em função do tempo – Estado estacionário (a) Experimento 1; (b) Experimento 2: rebovedor (●); prato 1 (Δ); prato 2 (□); prato 3 (▲); prato 4 (*); prato 5 (◇); prato 6 (○).

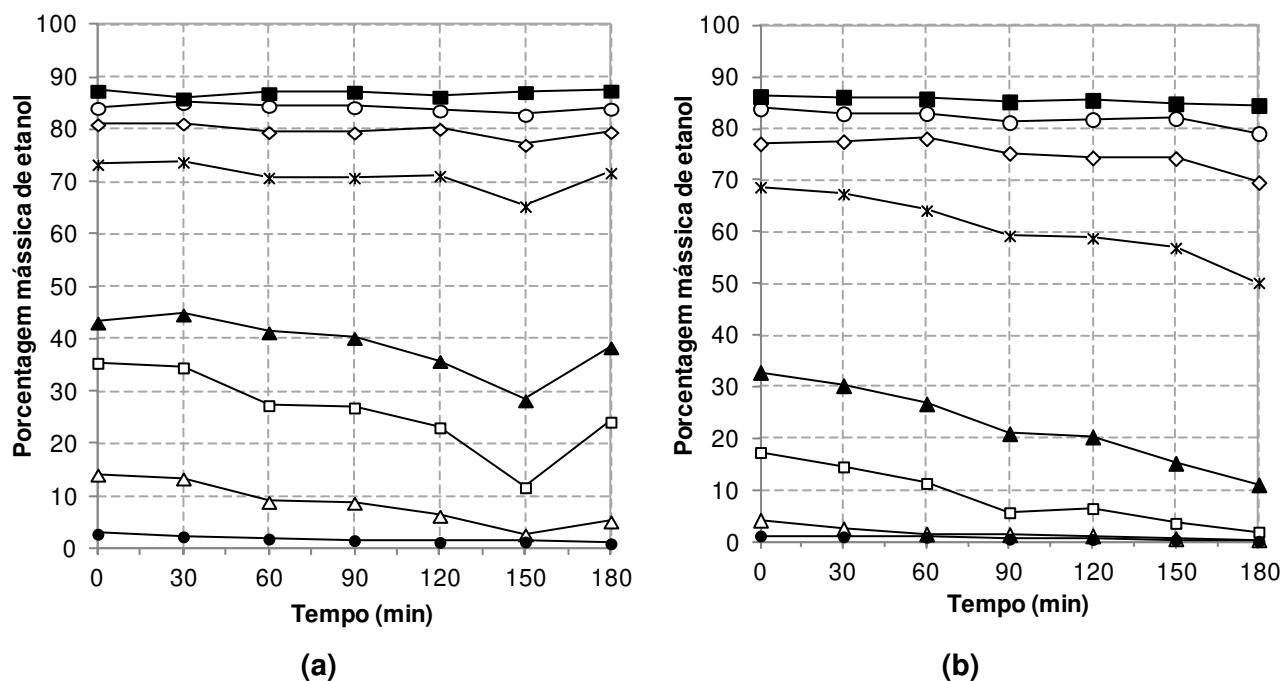


Figura 15. Perfil de composição em função do tempo Estado estacionário. (a) Experimento 1; (b) Experimento 2: rebovedor (●); prato 1 (Δ); prato 2 (□); prato 3 (▲); prato 4 (*); prato 5 (◇); prato 6 (○); destilado (■).

Pelos perfis de temperatura e composição, pode-se observar o enriquecimento do componente mais volátil em direção ao topo da coluna, indicando a boa capacidade operacional do equipamento. Porém, pode-se notar que ocorreram perturbações na composição e na temperatura da coluna ao longo do tempo.

A dificuldade em operar a coluna em regime permanente foi atribuída principalmente à falta de controle das bombas centrífugas e peristálticas utilizadas. Foram efetuados dois pontos de amostragem da vazão da corrente de alimentação, o primeiro antes do início do funcionamento da coluna, onde foi determinada uma vazão de alimentação pela leitura do rotâmetro, e outro ao final do experimento. Durante o procedimento de destilação foram observadas várias oscilações na marcação da vazão no rotâmetro, sendo necessário o ajuste contínuo. Essa descalibração da bomba foi responsável pela obtenção de diferentes vazões para a alimentação no início e no fim da destilação, encontrando vazões superiores ao final de cada experimento. As bombas peristálticas de saída foram ajustadas a partir da vazão de alimentação encontrada inicialmente; logo não foi verificado o fechamento do balanço de massa para ambos os experimentos. Apesar desse fato, não foram visualizadas alterações significativas no nível do tanque de destilado, apenas uma pequena variação no nível do tanque do refeedor, o que permitiu proceder com as análises propostas para este experimento, onde para efeito de cálculos, optou-se por utilizar a vazão de alimentação encontrada ao fim da destilação.

Para efetuar a comparação do sistema simulado com o experimental, optou-se pela escolha de apenas um intervalo de tempo de amostragem para cada experimento, sendo este, o intervalo em que a coluna operou por mais tempo em regime estacionário. Pela análise das Figuras 14 e 15, percebe-se que para o Experimento 1, as concentrações e temperatura para os tempos de 60 e 90 minutos são bem próximos. Logo, foi escolhido este último para representar o processo de destilação executado. Para o Experimento 2, o intervalo de tempo em que o experimento se aproximou do regime estacionário foi entre 90 e 120 minutos, onde foi selecionado o ponto referente ao tempo de 120 minutos para comparações com o processo simulado.

Dados das composições líquidas dos pratos quando a coluna operou em refluxo total no experimento 2 foram utilizados para o cálculo da eficiência de Murphree para cada prato, segundo o procedimento explicado no Apêndice 1; essas eficiências calculadas foram utilizadas nas simulações de ambos os experimentos. A composição da fase vapor em equilíbrio foi calculada usando o modelo NRTL-HOC do *Aspen Plus*. A Tabela 12 exhibe a eficiência de Murphree calculada. A composição de destilado foi determinada após a abertura da válvula de

destilado, pela impossibilidade de coleta com o sistema fechado. Isso poderia acarretar em erros no cálculo da eficiência do último prato. Como a eficiência de Murphree é calculada pelas composições das fases líquidas em estágios consecutivos determinados experimentalmente, quaisquer oscilações nesses valores impactariam no valor da eficiência. Para minimizar este efeito, as composições foram obtidas a partir da média de duas amostragens diferentes, sendo cada amostra analisada em triplicata.

Tabela 12. Valores da eficiência de Murphree calculada.

Pratos	Porcentagem mássica etanol no líquido (Experimental)	Fração molar etanol no líquido (Experimental)	Fração molar de etanol no vapor NRTL- HOC* (Calculada)	Eficiência de Murphree**
1	10,15	0,042	0,297	0,89
2	48,56	0,270	0,569	0,65
3	68,81	0,464	0,640	0,78
4	79,42	0,602	0,700	0,50
5	82,63	0,651	0,725	0,56
6	85,16	0,692	0,748	0,37
Destilado	86,39	0,713	0,760	

* Composição da fase vapor em equilíbrio com o líquido de saída calculada usando o modelo NRTL-HOC através do simulador *Aspen Plus*.

** Segundo equação 9' do Apêndice 1.

Conforme se observa na Tabela 12, a eficiência não se mantém constante ao longo da coluna de destilação, variando significativamente do fundo ao topo. Verificou-se que os pratos de 1 a 5 apresentaram eficiência de Murphree maior que 0,5, sendo que apenas o prato 6 apresentou um baixo valor. As baixas eficiências encontradas podem estar relacionadas ao fenômeno de gotejamento visualizado com frequência durante os experimentos.

4.1.2 Simulações

Para a realização da simulação baseada na planta piloto de destilação, foi construída a configuração apresentada na Figura 16. O fluxograma dispõe de uma coluna de destilação, um trocador de calor com a finalidade de condensar a corrente de topo da coluna, um *split* para dividir a corrente de condensado em destilado e refluxo, e um aquecedor para elevar a temperatura da corrente de refluxo.

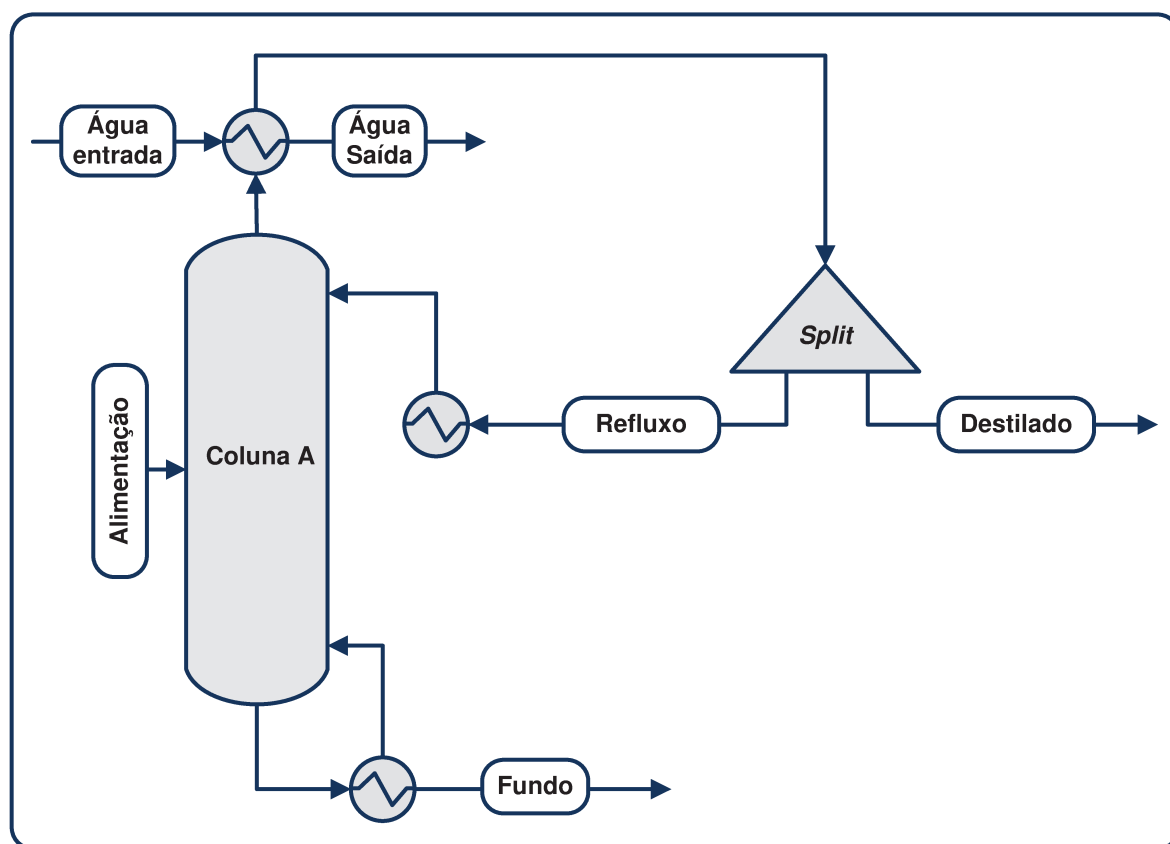


Figura 16. Fluxograma utilizado na validação do experimento na coluna piloto.

Nas Tabelas 13 e 14, estão apresentadas as condições das correntes de entrada do processo e as especificações das operações unitárias utilizadas na simulação para os Experimentos 1 e 2, de acordo como os procedimentos experimentais adotados. Nas simulações, foi utilizado o modelo termodinâmico NRTL-HOC com os parâmetros presentes no banco de dados do simulador, e as eficiências de Murphree calculadas segundo a Tabela 12.

Tabela 13. Condições das correntes de entrada utilizadas na validação.

	Experimento 1		Experimento 2	
	Alimentação	Água fria	Alimentação	Água fria
T (°C)	58	24	58	23
Pressão (kPa)	94,74	94,74	94,92	94,92
Vazão (kg/h)	3,552	252	3,24	240
Composição (%m/m)				
Etanol	9,5		9,45	
Água	90,5	100	90,55	100

Tabela 14. Parâmetros Operacionais utilizados na validação.

Coluna de destilação	Experimento 1	Experimento 2
Número de estágios (6 pratos + 1 <i>reboiler</i>)	7	7
Energia do <i>Reboiler</i> (W)	2073,6	2073,6
Prato de alimentação	3	3
Pressão na coluna (kPa)*	94,74	94,92
Prato de entrada de refluxo	6	6
Condensador		
Temperatura do destilado (°C)	42	41
<i>Split</i>		
Vazão de destilado (kg/h)	0,336	0,372
Aquecedor da corrente de refluxo		
Temperatura (°C)	56	56
Pressão (kPa)	94,74	94,92

*Dados obtidos do CEPAGRI no dia do experimento

O cálculo dos desvios absolutos e relativos entre os dados simulado e experimental foram realizados segundo as Equações 47 e 48, respectivamente.

$$\text{Desvio absoluto} = \text{ABS}(\text{Experimental} - \text{Calculdo}) \quad (47)$$

$$\text{Desvio relativo} = \frac{\text{ABS}(\text{Experimental} - \text{Calculdo})}{\text{Experimental}} * 100 \quad (48)$$

Os resultados dos desvios para os Experimentos 1 e 2 encontram-se nas Tabelas 15 e 16, respectivamente.

Os desvios encontrados para a temperatura em ambos os experimentos apresentam-se baixos, apenas para o prato 1 do primeiro experimento foi visualizado um desvio absoluto superior a 1 °C. Os valores dos desvios obtidos para a concentração do Experimento 1 foram menores que do Experimento 2, sendo que os pratos 1 e o produto de fundo desse último experimento obtiveram os maiores desvios relativos. Nesses estágios, as concentrações são muito pequenas, logo qualquer diferença passa a ser significativa para o cálculo do desvio relativo.

Tabela 15. Desvios entre os dados simulados e experimentais para o Experimento1.

	Experimental		Simulado		Desvio absoluto		Desvio relativo	
	%m/m (Etanol)	T(°C)	%m/m (Etanol)	T(°C)	%m/m (Etanol)	T(°C)	%m/m (Etanol)	T(°C)
Destilado	87,33	*	83,92	-	3,41	-	3,90	-
Prato 6	84,38	77,6	82,04	77,2	2,34	0,4	2,77	0,5
Prato 5	79,53	77,9	77,88	77,5	1,65	0,4	2,07	0,5
Prato 4	70,92	78,8	72,17	78,0	1,25	0,8	1,76	1,0
Prato 3	40,27	81,2	40,47	81,0	0,20	0,2	0,50	0,2
Prato 2	26,99	82,9	29,07	82,9	2,08	0,0	7,72	0,0
Prato 1	8,79	88,3	9,91	89,6	1,12	1,3	12,78	1,5
Fundo	1,64	96,8	1,73	96,1	0,09	0,7	5,49	0,7

*Valor utilizado como especificação na simulação

Tabela 16. Desvios entre os dados simulados e experimentais para o Experimento2.

	Experimental		Simulado		Desvio absoluto		Desvio relativo	
	%m/m (Etanol)	T(°C)	%m/m (Etanol)	T(°C)	%m/m (Etanol)	T(°C)	%m/m (Etanol)	T(°C)
Destilado	85,56	*	80,65	-	4,91	-	5,74	-
Prato 6	81,83	77,6	77,73	77,6	4,10	0,0	5,01	0,0
Prato 5	74,40	78,8	70,62	78,2	3,78	0,6	5,08	0,8
Prato 4	58,83	79,7	59,60	79,2	0,77	0,5	1,30	0,6
Prato 3	20,34	84,8	21,59	84,8	1,25	0,0	6,16	0,0
Prato 2	6,47	91,0	7,76	91,0	1,29	0,0	19,94	0,0
Prato 1	1,18	96,4	1,48	96,5	0,30	0,1	25,78	0,1
Fundo	0,47	98,7	0,21	97,9	0,26	0,8	55,63	0,8

*Valor utilizado como especificação na simulação

A vazão de refluxo simulada para o Experimento 1 foi de 5,735 kg/h e para o Experimento 2 de 5,468 kg/h, sendo a vazão experimental de 5,34 kg/h em ambos os casos. Essa diferença pode estar associada a erros no manuseio da vazão de refluxo e perda de calor pela parede da coluna devido ao não isolamento térmico.

A comparação entre os perfis de temperatura e composição, obtidos a partir dos resultados experimentais e simulados ilustrados na Figura 17, indica a concordância entre os dados. Embora alguns pontos apresentem resultados diferentes nos perfis, o comportamento foi similar, apresentando a mesma tendência. De modo geral, os resultados obtidos para a

temperatura e composição simulados foram condizentes com os resultados experimentais obtidos na planta piloto em estado estacionário, validando e dando confiabilidade às simulações.

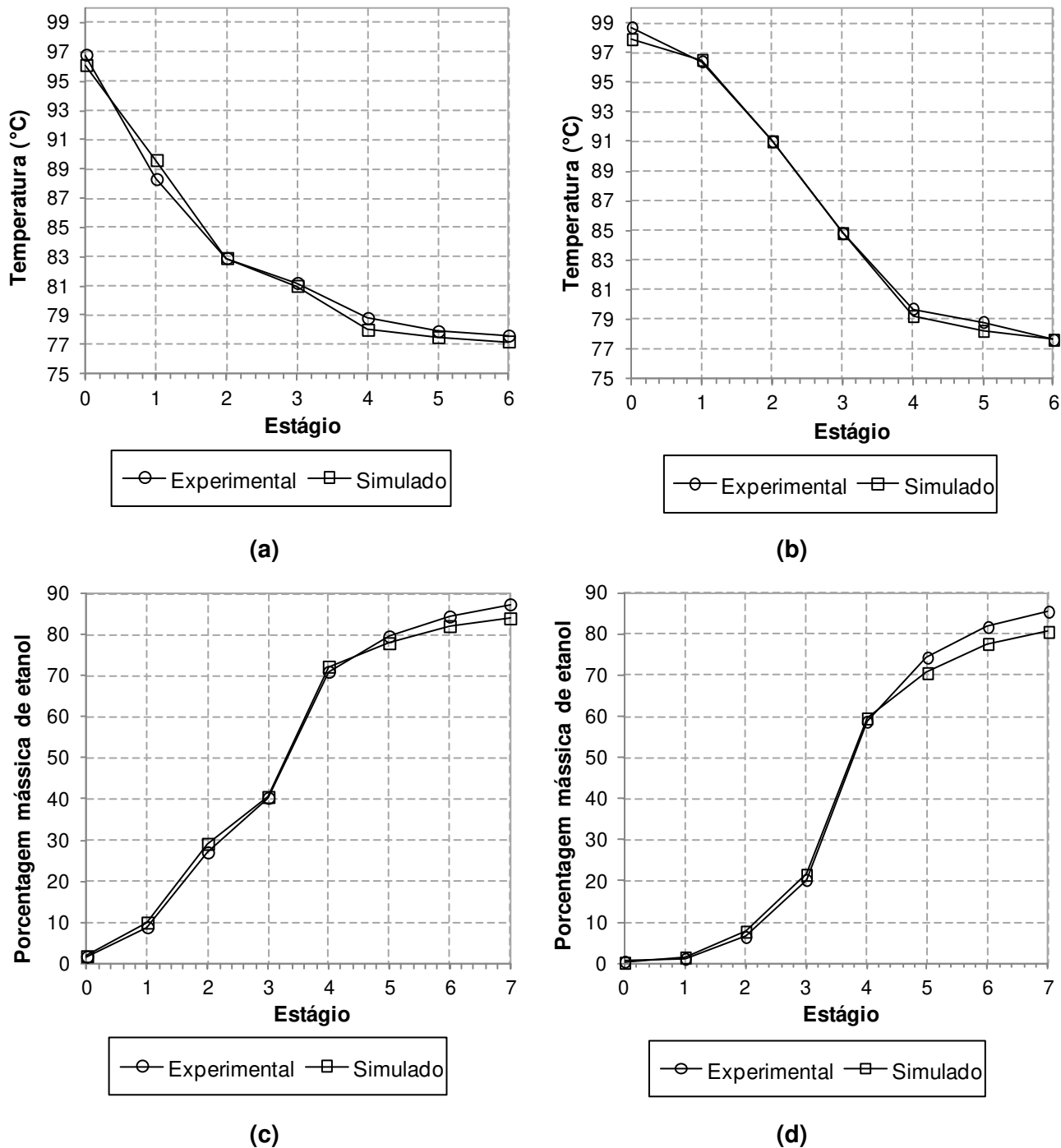


Figura 17. Comparação entre os dados simulados e os experimentais. (a) Perfil de temperatura-Experimento 1; (b) perfil de temperatura-Experimento 2; (c) perfil de composição-Experimento 1; (d) perfil de composição-Experimento 2.

4.2 Caracterização de óleo fúsel

O método cromatográfico utilizado possibilitou uma boa separação entre os picos, sendo que foi possível obter uma relação linear entre a área do pico e a composição, obtendo-se coeficientes de correlação próximos da unidade. Na Tabela 17, estão apresentados os valores obtidos para as curvas de calibração dos compostos analisados, sendo x o valor das áreas encontrados nos cromatogramas. A Tabela 18 resume os resultados obtidos das três amostras de óleo fúsel analisadas.

Tabela 17. Dados obtidos para a curva de calibração dos componentes analisados por cromatografia gasosa.

Componentes	Fração mássica	r^2
Álcool isoamílico	$y = 4,15E-05 \cdot x$	0,9997
Álcool amílico ativo	$y = 4,10E-05 \cdot x$	0,9994
Isobutanol	$y = 4,49E-05 \cdot x$	0,9991
Butanol	$y = 6,98E-05 \cdot x$	0,9977
Pentanol	$y = 4,99E-05 \cdot x$	0,9985
Propanol	$y = 5,88E-05 \cdot x$	0,9934
Etanol	$y = 6,38E-05 \cdot x$	0,9992
Metanol	$y = 7,37E-05 \cdot x$	0,9984

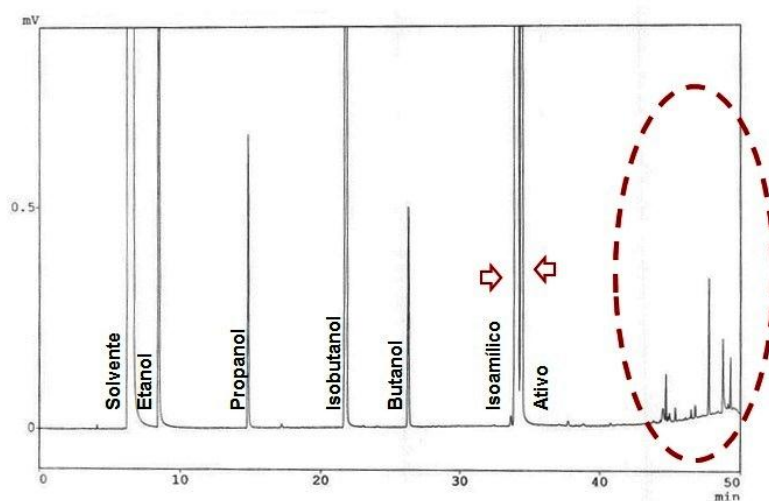
Tabela 18. Porcentagem mássica das amostras de óleo fúsel.

Componente	% m/m		
	AM1*	AM2*	AM3*
Álcool isoamílico	39,97	53,05	54,38
Álcool amílico ativo	8,17	14,77	8,50
Isobutanol	6,66	5,61	7,33
Butanol	0,51	0,74	0,36
Pentanol	0,00	0,02	0,05
Propanol	0,46	0,32	1,49
Etanol	17,63	6,81	9,89
Metanol	0,05	0,04	0,00
Água	19,66	14,78	14,75
Total identificado	93,10	96,13	96,74

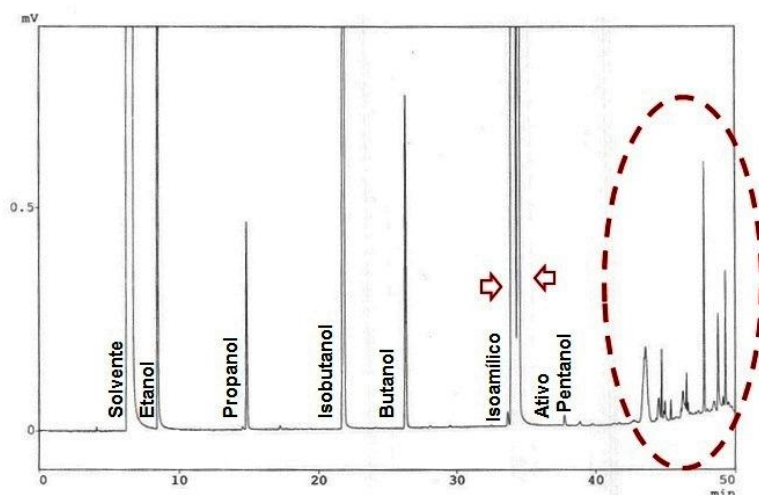
* Ver Tabela 4

Observa-se que para todas as amostras o componente majoritário é o álcool isoamílico, encontrando-se quantidades significativas de amílico ativo, isobutanol e etanol. Está apresentada também a composição em água obtida por análise em Titulador Karl Fischer.

Cromatogramas de duas amostras analisadas estão apresentados na Figura 18. Pode-se observar que em todas as amostras é possível encontrar compostos mais pesados que não foram quantificados. Comparando com dados da literatura (Tabela 2), possivelmente devem ser ésteres e álcoois com mais de seis carbonos, porém devido a baixa concentração destes componentes eles não foram inseridos neste estudo.



(a)



(b)

Figura 18. Cromatogramas de amostras de óleo fúsel com destaque para componentes mais pesados.

Durante todo o desenvolvimento deste trabalho será utilizado como base a composição média do óleo fúsel. Com o objetivo de obter esta composição, optou-se por fazer uma média da composição das amostras AM2 e AM3, tendo em vista que a composição destas é bem semelhante. Em seguida, realizou-se uma normalização, obtendo-se a composição média apresentada na Tabela 19.

Tabela 19. Porcentagem mássica média do óleo fúsel.

Componente	% m/m	
	Média (AM2 e AM3)	Composição média
Álcool Isoamílico	53,05	55,70
Álcool amílico ativo	14,77	12,07
Isobutanol	5,61	6,71
Butanol	0,74	0,57
Pentanol	0,02	0,03
Propanol	0,32	0,94
Etanol	6,81	8,66
Metanol	0,04	0,02
Água	14,78	15,31
Total	96,44	100

Foi analisada por cromatografia gasosa uma amostra de álcool isoamílico comercial (Figura 19). Pode-se notar a presença dos dois isômeros: 3-metil-1-butanol (Álcool isoamílico) e 2-metil-1-butanol (Amílico ativo), sendo que este último possui aproximadamente uma composição de 18,71 %m/m. Foram encontrados também traços de isobutanol, butanol e pentanol. O fato da presença do amílico ativo nessa amostra deve-se à dificuldade de separação destes isômeros por processos de destilação.

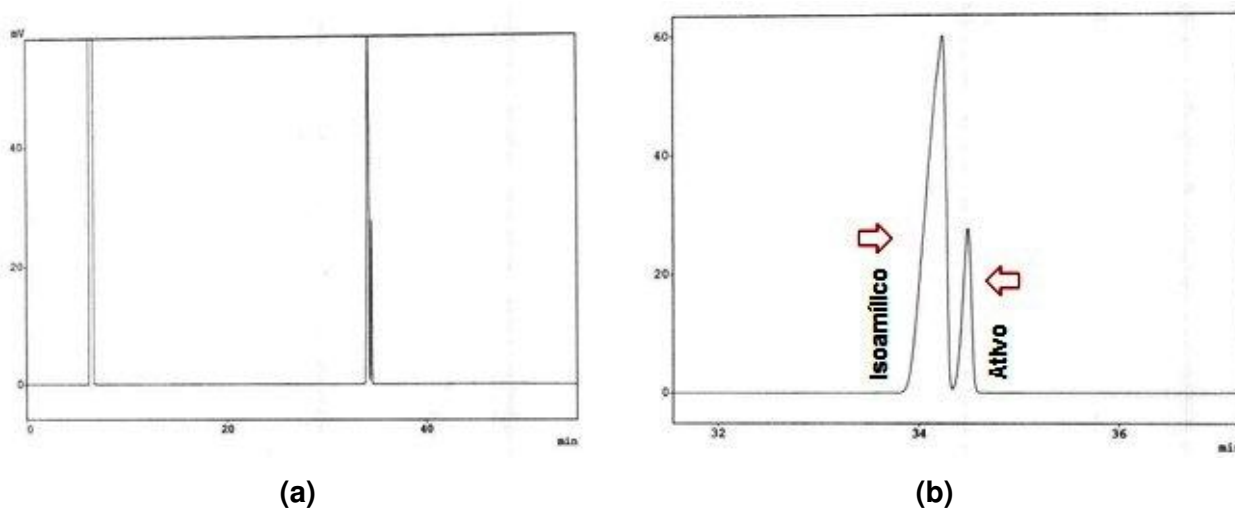


Figura 19. **(a)** Cromatograma de uma amostra de álcool isoamílico comercial; **(b)** destaque para os isômeros álcool isoamílico e álcool amílico ativo.

4.3 Avaliação e modelagem termodinâmica dos componentes presentes no óleo fúsel

Foi realizado um estudo do Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) e do Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL) dos componentes presentes no óleo fúsel, utilizando-se dados experimentais disponíveis na literatura e dados simulados pelo simulador *Aspen Plus*. O objetivo deste estudo foi avaliar a capacidade de descrição do ELV e ELL usando os parâmetros presentes no banco de dados do simulador e inserir alguns parâmetros ajustados a dados experimentais inexistentes neste banco.

4.3.1 Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)

Para cada grandeza (fração molar da fase vapor, temperatura ou pressão) foi efetuado o cálculo dos desvios médios absolutos através da seguinte relação (Equação 49):

$$\Delta_{\text{médio_absoluto}} = \frac{\sum \text{ABS}(\text{Experimental} - \text{Calculado})}{n} \quad (49)$$

Onde ABS representa o absoluto da diferença entre o valor experimental e o valor calculado pelo simulador e n é o número de pontos experimentais. A Tabela 20 resume os desvios médios absolutos calculados para cada par de binários.

Tabela 20. Desvios médios absolutos obtidos para os dados de Equilíbrio Líquido-Vapor.

Componente 1	Componente 2	ΔT (°C)	ΔP (mmHg)	Δy
Água	Etanol	0,06	-	0,003
Água	Propanol	0,39	-	0,023
Água	Butanol	0,62	-	0,020
Água	Isobutanol	0,68	-	0,023
Água	Isoamílico	2,18	-	0,037
Água	Pentanol	1,66	-	0,009
Água	Metanol	0,38	-	0,005
Etanol	Propanol	0,18	-	0,007
Etanol	Butanol	0,94	-	0,027
Etanol	Isobutanol	0,25	-	0,015
Etanol	Isoamílico	0,29	-	0,004
Etanol	Pentanol	0,26	-	0,008
Etanol	Metanol	0,28	-	0,004
Propanol	Butanol	0,49		0,021
Propanol	Isobutanol	-	0,70	0,010
Propanol	Isoamílico	-	0,33	0,004
Propanol	Pentanol	0,83	-	0,014
Propanol	Metanol	0,18	-	0,006
Butanol	Isobutanol	0,26	-	0,013
Butanol	Isoamílico	0,29	-	0,005
Butanol	Pentanol	-	0,41	-
Butanol	Metanol	-	0,28	0,003
Isobutanol	Isoamílico	-	1,01	0,006
Isobutanol	Pentanol	0,23	-	0,010
Isobutanol	Metanol	1,49	-	0,023
Isoamílico	Pentanol	0,23	-	0,009
Isoamílico	Metanol	0,53	-	0,010
Pentanol	Metanol	0,52	-	0,039

Para o binário butanol-pentanol, que não dispunha de dados experimentais da fase vapor, foi realizado uma verificação apenas do desvio da pressão, onde foram aceitos os parâmetros do *Aspen Plus* uma vez que o desvio foi considerado baixo.

Como pode-se observar, os binários que apresentaram desvio absoluto na composição da fase vapor maior que 0,03 foram os sistemas água-isoamílico e água-pentanol. Para estes dois binários foi realizada a regressão dos parâmetros presentes no *Aspen Plus* através dos dados experimentais. Os desvios absolutos foram recalculados fornecendo os seguintes desvios apresentados na Tabela 21.

Tabela 21. Desvios médios absolutos obtidos para os dados de Equilíbrio Líquido-Vapor após regressão.

Componente 1	Componente 2	ΔT (°C)	ΔP	Δy
Pentanol	Metanol	0,67	-	0,016
Água	Isoamílico	0,41	-	0,007

Para os binários formados pelo componente 2-metil-1-butanol (álcool amílico ativo) foram realizadas regressões a partir dos dados experimentais para ajuste dos parâmetros. Foram calculados os desvios médios absolutos apresentados na Tabela 22 e os parâmetros obtidos foram utilizados durante todas as simulações.

Tabela 22. Desvios médios absolutos após regressão de parâmetros inexistentes no banco de dados.

Componente 1	Componente 2	ΔT (°C)	ΔP (KPa)	Δy
Amílico ativo	Água	0,610	-	-
Amílico ativo	Etanol	0,67	-	0,014
Amílico ativo	Propanol	0,17	-	0,002
Amílico ativo	Butanol	0,37	-	0,005
Amílico ativo	Isobutanol	0,17	-	0,004
Amílico ativo	Isoamílico	-	0,26	-
Amílico ativo	Pentanol	-	0,31	0,009
Amílico ativo	Metanol	0,44	-	0,008

Nas Figuras 20 e 21, encontram-se os diagramas de ELV do sistema água e álcool isoamílico, em base molar, antes e após o ajuste, exemplificando portanto a boa representação alcançada através das regressões efetuadas.

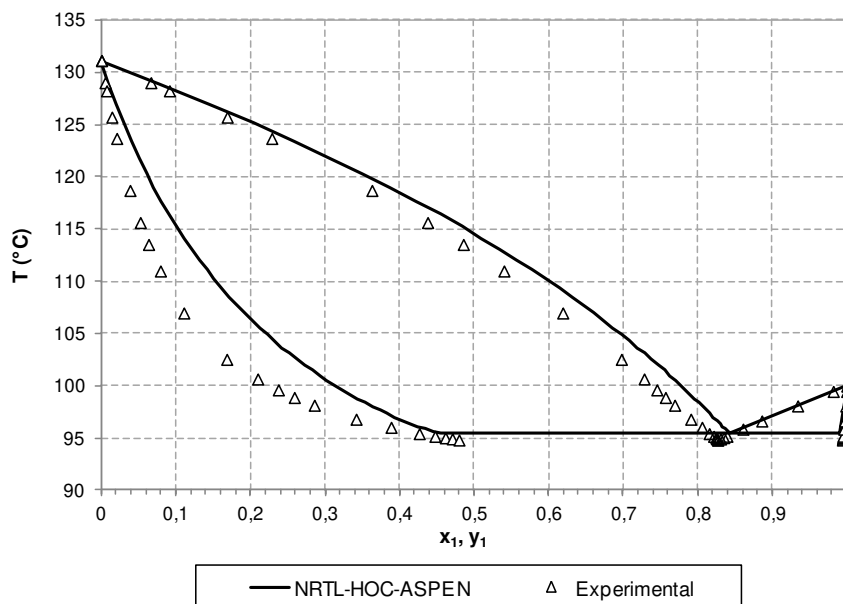


Figura 20. Diagrama T-x-y para o sistema Água(1) – álcool Isoamílico(2) a 760 mmHg sem reajuste.

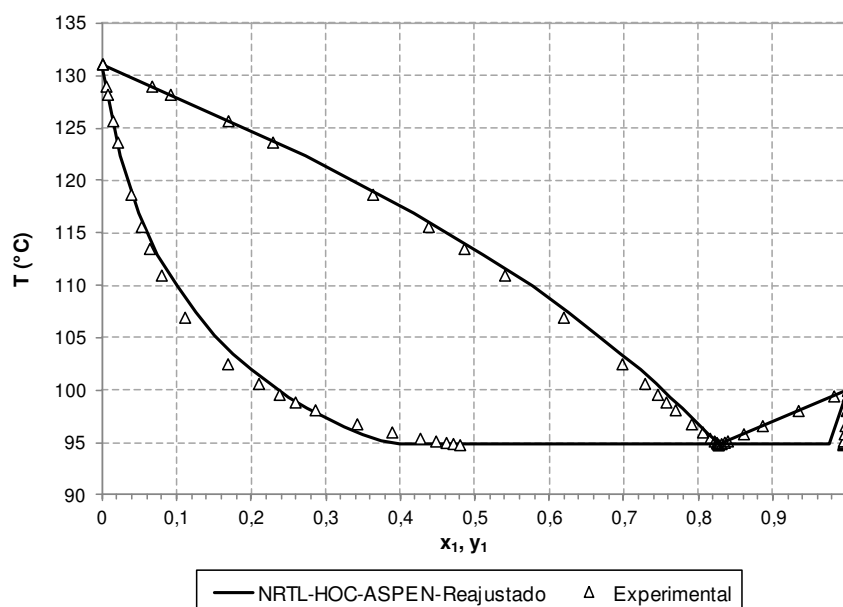


Figura 21. . Diagrama T-x-y para o sistema Água(1) – álcool Isoamílico(2) a 760 mmHg com parâmetros reajustados.

No Apêndice 3, é possível encontrar gráficos de Equilíbrio-Líquido-Vapor para todos os sistemas binários analisados, contendo os dados experimentais e os dados obtidos a partir dos parâmetros do modelo termodinâmico NRTL-HOC obtidos nesse estudo.

4.3.2. Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL)

O Apêndice 4 apresenta os resultados obtidos para todos os testes seguindo a metodologia anteriormente explicada. Dentre os 12 testes realizados, o que apresentou a menor desvio médio (3,41 %) foi o teste G, cujo modelo termodinâmico é o UNIQUAC, demonstrando que este modelo descreve bem a composição das fases nos sistemas considerados, sendo escolhido portanto para representar o ELL.

Na construção do banco de dados de parâmetros referente ao teste G, utilizaram-se os parâmetros presentes na biblioteca LLE-LIT para os compostos com miscibilidade mútua, sendo que foram utilizados também os parâmetros que esta biblioteca dispunha para alguns parâmetros dos binários miscíveis. Para o restante dos binários, foram utilizados os parâmetros da biblioteca VLE-HOC, sendo que os parâmetros etanol+butanol e etanol+isoamílico foram ajustados para melhor representar o ELL. Para os binários com o componente 2-metil-1-butanol foram realizadas regressões dos dados de Equilíbrio Líquido-Vapor para gerar parâmetros do modelo UNIQUAC, uma vez que o *Aspen Plus* não dispõe de bibliotecas para esse binário. A Tabela 23 apresenta os desvios para os sistemas ternários após efetuados os ajustes. Os parâmetros para o modelo UNIQUAC utilizados encontram-se no Apêndice 4.

Nas Figuras 22 e 23 são ilustrados dados de Equilíbrio Líquido-Líquido para o sistema água-etanol-álcool isoamílico, onde tem-se os pontos experimentais e os gerados através do simulador, antes e após o reajuste respectivamente. Gráficos ternários gerados a partir dos parâmetros reajustados para os outros sistemas analisados estão dispostos no Apêndice 4.

A comparação dos dados experimentais com os preditos pelo simulador permitiu observar que os parâmetros disponíveis no banco do simulador predizem satisfatoriamente o Equilíbrio Líquido-Líquido para a maioria dos sistemas analisados, sendo necessários poucos ajustes.

Tabela 23. Desvios percentuais médios obtidos referente ao teste G após os ajustes.

Ternário	Δx (%)*
Butanol(1)+Metanol(2)+Água(3)	2,75
Isoamílico(1)+Isobutanol(2)+Água(3)	1,82
Butanol(1)+Isobutanol(2)+Água(3)	1,82
Isoamílico(1)+Propanol(2)+Água(3)	2,1
Isobutanol(1)+Propanol(2)+Água(3)	0,62
Pentanol(1)+Etanol(2)+Água(3)	11,47
Pentanol(1)+Metanol(2)+Água(3)	2,21
Butanol(1)+Etanol(2)+Água(3)	1,5
Isoamílico(1)+Etanol(2)+Água(3)	1,99
Isobutanol(1)+Etanol(2)+Água(3)	2,43
Butanol(1)+Propanol(2)+Água(3)	0,67
Água(1)+Propanol(2)+Pentanol(3)	0,78
Média ($\overline{\Delta x}$)	2,51

* Equação 43

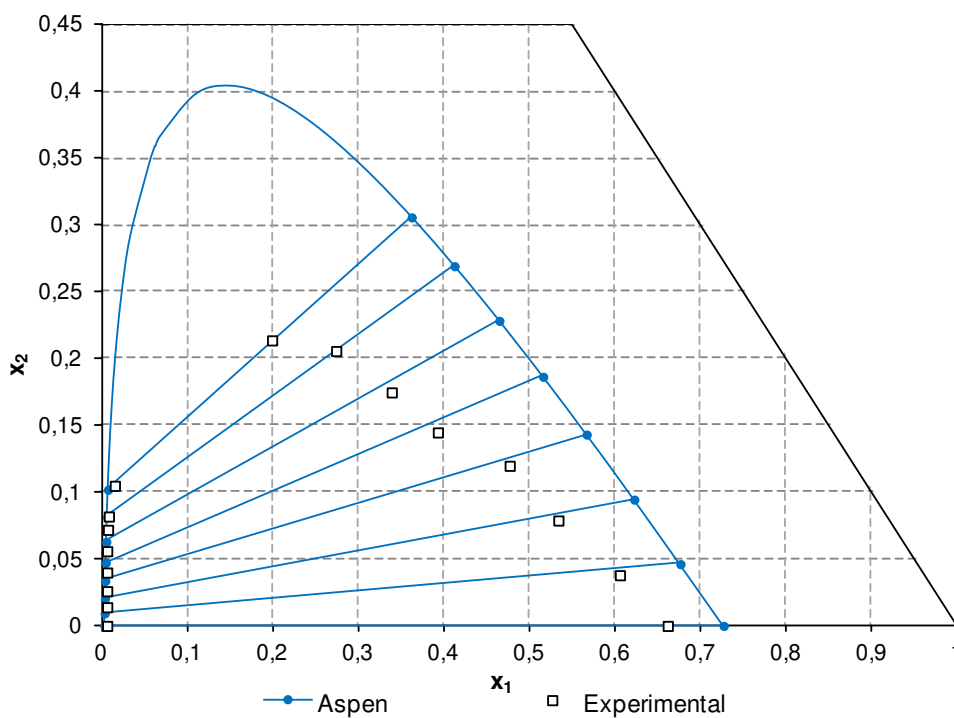


Figura 22. Sistema Álcool Isoamílico (1) + Etanol (2) + Água (3) a 20 °C: (□) experimental; (—●—) UNIQUAC-Aspen antes da regressão.

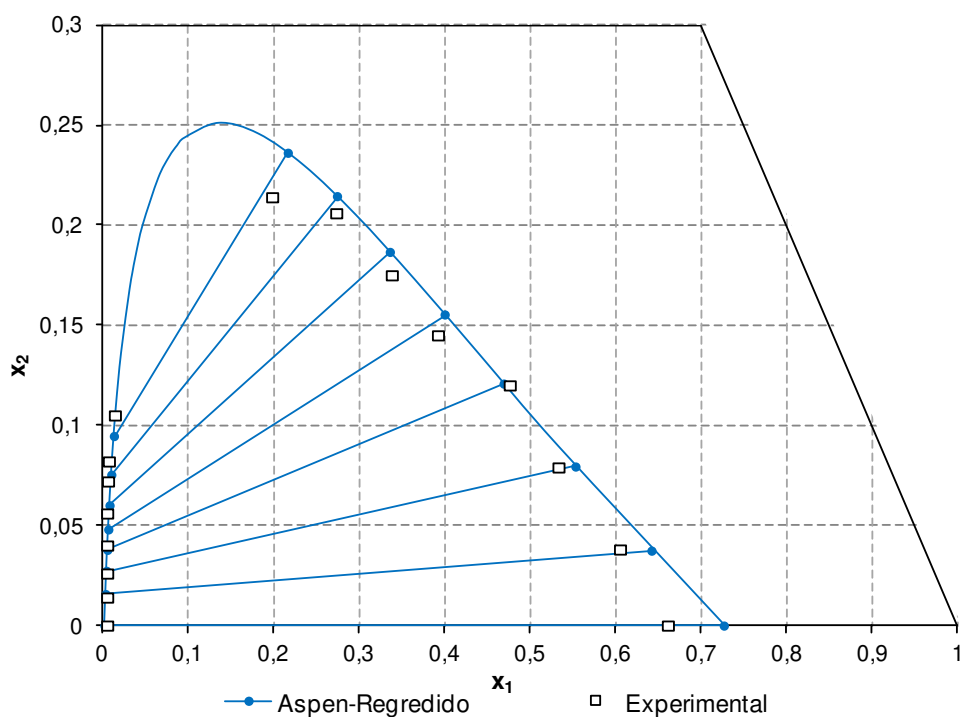


Figura 23. Sistema Álcool Isoamílico (1) + Etanol (2) + Água (3) a 20 °C: (□) experimental; (—●—) UNIQUAC-Aspen após regressão.

4.4 Equilíbrio de fases dos componentes presentes no óleo fúsel

4.4.1 Pressão de vapor

A Tabela 24 apresenta os valores das constantes da equação estendida de Antoine (Equação 44) para cada componente, bem como a faixa de temperatura para qual a mesma é válida.

Tabela 24. Parâmetros da equação de Antoine estendida.

	A	B	C	D	E	F	G	T_{inf} (K)	T_{sup} (K)
Água	62,1361	-7258,2	0	0	-7,30370	4,1653E-06	2	273,16	647,10
Etanol	61,7911	-7122,3	0	0	-7,14240	2,8853E-06	2	159,05	514,00
Propanol	73,1511	-8307,2	0	0	-8,57670	7,5091E-18	6	146,95	536,80
Isoamílico	105,5570	-10743,0	0	0	-13,16500	1,1670E-17	6	155,95	577,20
Amílico ativo	107,7270	-10738,0	0	0	-13,52200	1,4271E-17	6	195,00	575,40
Isobutanol	110,2670	-10504,0	0	0	-13,92100	1,6898E-17	6	165,15	547,80
Butanol	94,7771	-9866,4	0	0	-11,65500	1,0832E-17	6	183,85	563,10
Metanol	71,2051	-6904,5	0	0	-8,86220	7,4666E-06	2	175,47	512,50
Pentanol	103,2370	-10643,0	0	0	-12,85800	1,2491E-17	6	195,56	588,10

4.4.2 Volatilidade Relativa

Seguindo a metodologia previamente explicada, as Figuras 24, 25 e 26 apresentam a volatilidade relativa dos componentes em relação ao álcool isoamílico, em função da concentração de álcool isoamílico expressa em fração molar.

É possível verificar que dentre os componentes analisados, apenas a mistura isoamílico-pentanol possui volatilidade relativa menor que um, aproximadamente 0,8. Nota-se também, que com o amílico ativo a mistura possui volatilidade relativa próxima de um, o que torna difícil o decréscimo deste contaminante na destilação do álcool isoamílico.

Na Figura 25, observa-se que com o etanol e o metanol, que são componentes leves, as misturas apresentam alta volatilidade relativa, não apresentando problemas no processo de separação do álcool isoamílico.

Em altas concentrações de álcool isoamílico na fase líquida, a água possui uma alta volatilidade, como pode ser observado na Figura 26. Este fato evidencia que, ultrapassada a região de miscibilidade entre o álcool isoamílico e a água, é possível obter a separação destes compostos com facilidade. A linha tracejada corresponde à região onde ocorre Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor, o que dificulta a expressão da volatilidade relativa entre os componentes.

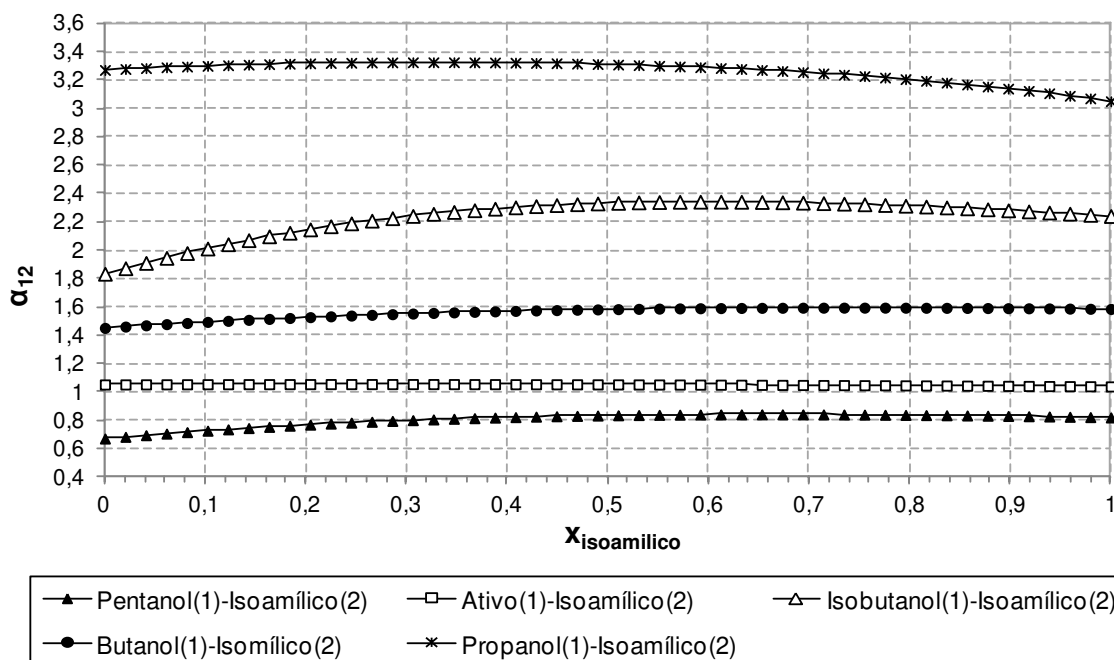


Figura 24. Volatilidade relativa de diferentes álcoois em função da composição de álcool isoamílico no líquido.

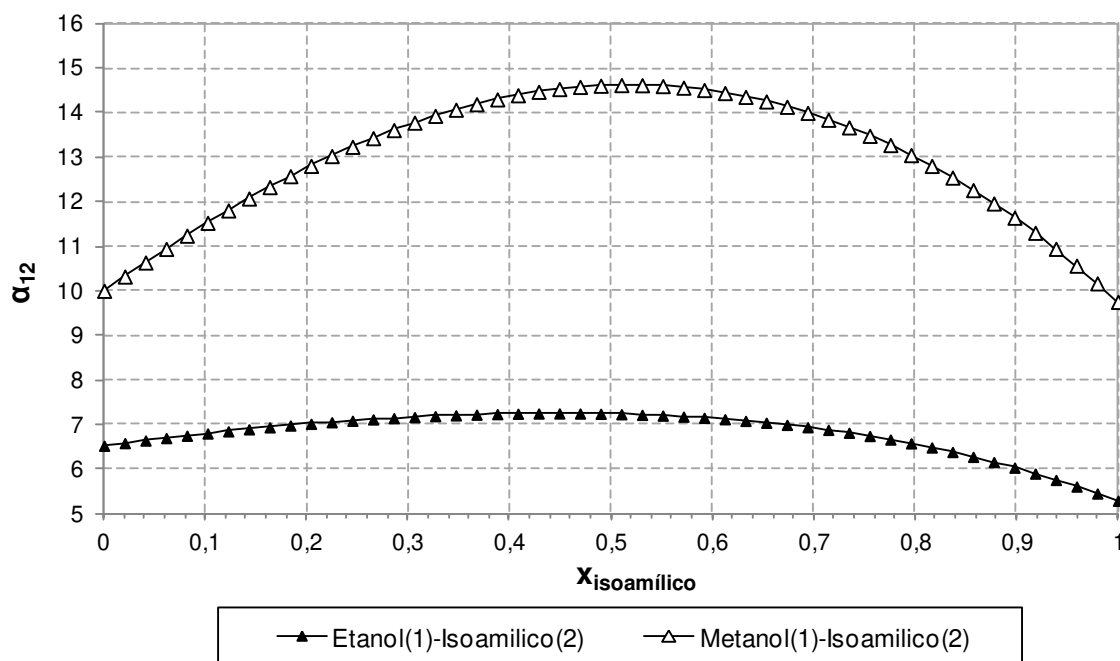


Figura 25. Volatilidade relativa de do metanol e do etanol em função da composição de álcool isoamílico no líquido.

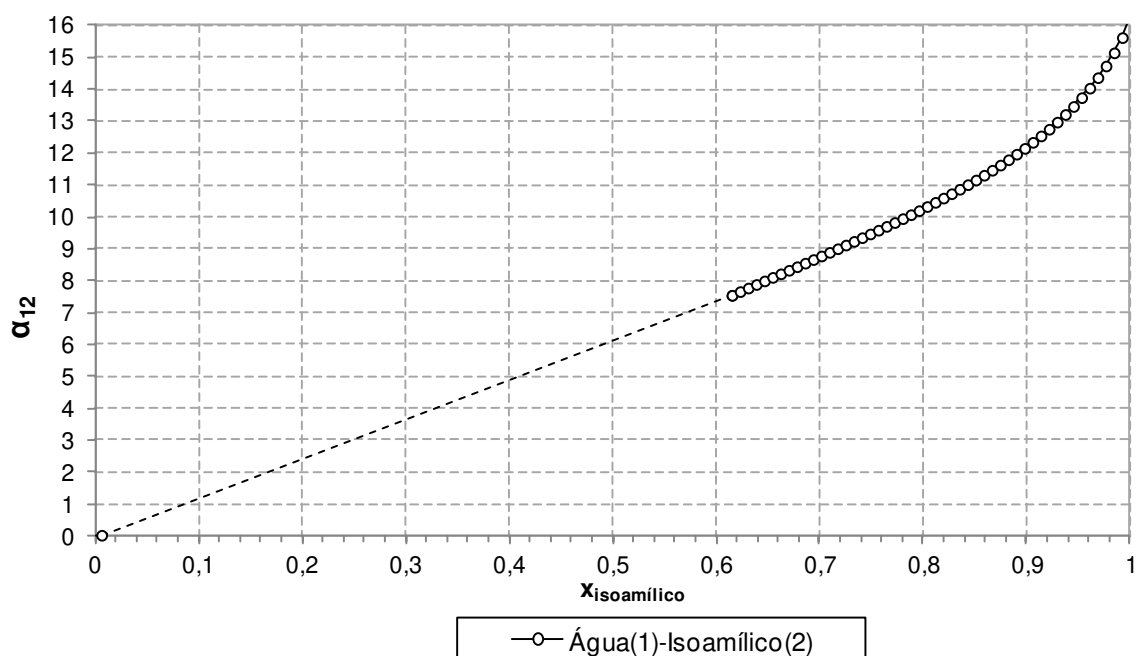


Figura 26. Volatilidade relativa da água em função da composição de álcool isoamílico no líquido.

4.4.3 Azeotropia

A Tabela 25 apresenta os azeótropos obtidos através dos parâmetros adotados neste estudo além dos dados experimentais obtidos na literatura (HORSLEY, 1973).

É possível verificar que os valores de composição e temperatura obtidos pela simulação estão de acordo com os experimentais.

Verifica-se a formação de azeótropos heterogêneos entre a água e os demais álcoois superiores. A separação de um azeótropo heterogêneo é frequentemente muito mais fácil do que a separação de um azeótropo homogêneo, pois o Equilíbrio Líquido-Líquido que ocorre no decantador pode ser usado para facilitar a separação, não sendo necessário introduzir um terceiro componente (LUYBEN; CHIEN, 2010).

Tabela 25. Dados de azeotropia para os componentes do óleo fúsel.

Simulado			Experimental		
Binário	m/m	T (°C)	m/m	T (°C)	Tipo
Água	0,0438	78,2	0,040	78,2	Homogêneo
Etanol	0,9562		0,960		
Água	0,3086	87,6	0,283	87	Homogêneo
Propanol	0,6914		0,717		
Água	0,4913	94,8	0,496	95,1	Heterogêneo
Isoamílico	0,5087		0,504		
Água	0,4771	94,7	*		Heterogêneo
Amílico ativo	0,5229				
Água	0,3473	90,3	0,33	89,8	Heterogêneo
Isobutanol	0,6527		0,67		
Água	0,4202	92,5	0,425	92,7	Heterogêneo
butanol	0,5798		0,575		
Água	0,5538	95,9	0,544	95,8	Heterogêneo
Pentanol	0,4462		0,456		
Ternário	m/m	T (°C)	Tipo		
Água	0,5188	95,2	*		Heterogêneo
Amílico ativo	0,333				
Butanol	0,1482				

* Não foi encontrado dado experimental.

4.4.4 Miscibilidade Mútua

Na Tabela 26, encontra-se a composição das duas fases líquidas em equilíbrio para soluções formadas por água e álcool superior expressos em fração mássica.

Os maiores desvios relativos encontrados referem-se a concentrações muito baixas, logo qualquer pequena diferença é significativa para o cálculo desse desvio. De modo geral, os dados simulados estão de acordo com os obtidos na literatura.

O álcool isoamílico e amílico ativo apresentam valores para a miscibilidade parecidos, devido à semelhança de suas moléculas, sendo que ambos apresentam uma miscibilidade muito restrita em água. A miscibilidade do isobutanol e butanol exibiram valores próximos, uma vez que também são moléculas isômeras, porém estes componentes possuem uma miscibilidade um pouco maior em água em relação aos outros álcoois superiores.

Tabela 26. Miscibilidade parcial entre a água e diferentes álcoois superiores a 25 °C e 1 atm.

Binário	<i>Aspen Plus</i>		Experimental		Desvios absolutos		Desvios relativos	
	Fase Aquosa	Fase Orgânica	Fase Aquosa	Fase Orgânica	Desvio Fase aquosa	Desvio Fase orgânica	Desvio Fase aquosa	Desvio Fase orgânica
Isoamílico	0,0145	0,9271	0,0267	0,9085	0,0122	0,01856	45,69	2,04
Água	0,9855	0,0729	0,9733	0,0915	0,0122	0,01856	1,25	20,28
Amílico ativo	0,0133	0,9393	0,0297	0,9082	0,0164	0,03113	55,22	3,43
Água	0,9867	0,0607	0,9703	0,0918	0,0164	0,03113	1,69	33,91
Isobutanol	0,0811	0,8324	0,0811	0,8313	0,0000	0,00112	0,00	0,13
Água	0,9189	0,1676	0,9266	0,1687	0,0077	0,00112	0,83	0,66
Butanol	0,0740	0,7981	0,0734	0,7981	0,0006	6E-06	0,82	0,00
Água	0,9260	0,2019	0,9266	0,2019	0,0006	6E-06	0,06	0,00
Pentanol	0,0181	0,9040	0,0216	0,8981	0,0035	0,0059	16,20	0,66
Água	0,9819	0,0960	0,9784	0,1019	0,0035	0,0059	0,36	5,79

4.5 Estudo do sistema Binário (Água / Álcool Isoamílico)

As Figuras 27, 28 e 29 apresentam o diagrama de fases para os 3 casos descritos no item 3.6.1, nos quais os pontos representam a composição de cada uma das correntes em fração mássica. As vazões e composições em cada estágio das colunas de destilação bem como os valores de composição para dada corrente encontram-se no Apêndice 5.

O decantador desempenhou uma importante função nesse processo, uma vez que permitiu que a alimentação de cada coluna fosse realizada com uma composição localizada em lados opostos à azeotropia.

Em todos os casos, foi possível isolar cada componente puro, obtendo-se um produto com pureza superior a 0,999 em fração mássica de água no fundo da coluna A e superior a 0,999 de álcool isoamílico no fundo da coluna B.

Apesar da alimentação nos 3 casos serem diferentes, a corrente que alimenta a coluna A (Aquosa) é bem semelhante para cada caso, o mesmo acontece para a corrente que alimenta a coluna B (Orgânica), pois estas estão associadas ao Equilíbrio Líquido-Líquido do decantador, levando a perfis de composição e temperatura similares, como pode ser observado no Apêndice 5. Observando as figuras, nota-se que a diferença causada pelas diferentes alimentações em cada caso afeta principalmente as composições das correntes do topo de cada coluna (Topo A

e Topo B), que está associado a diferentes vazões de fundo e ao balanço de massa global de cada coluna.

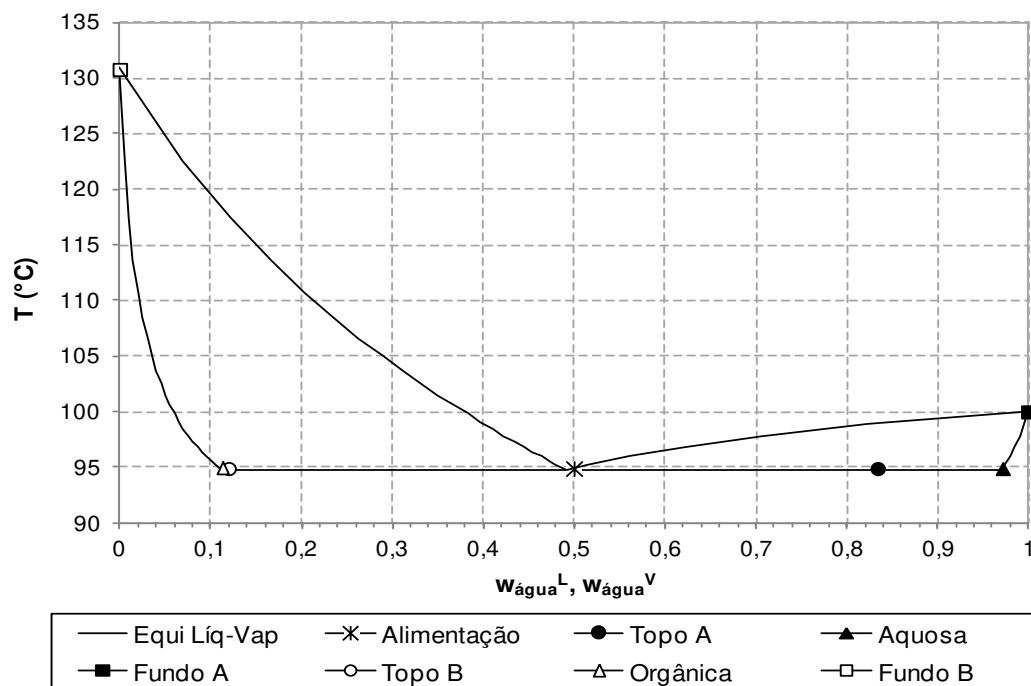


Figura 27. Diagrama T-x-y: Água (1) e Álcool Isoamílico (2) e composição das correntes – caso1

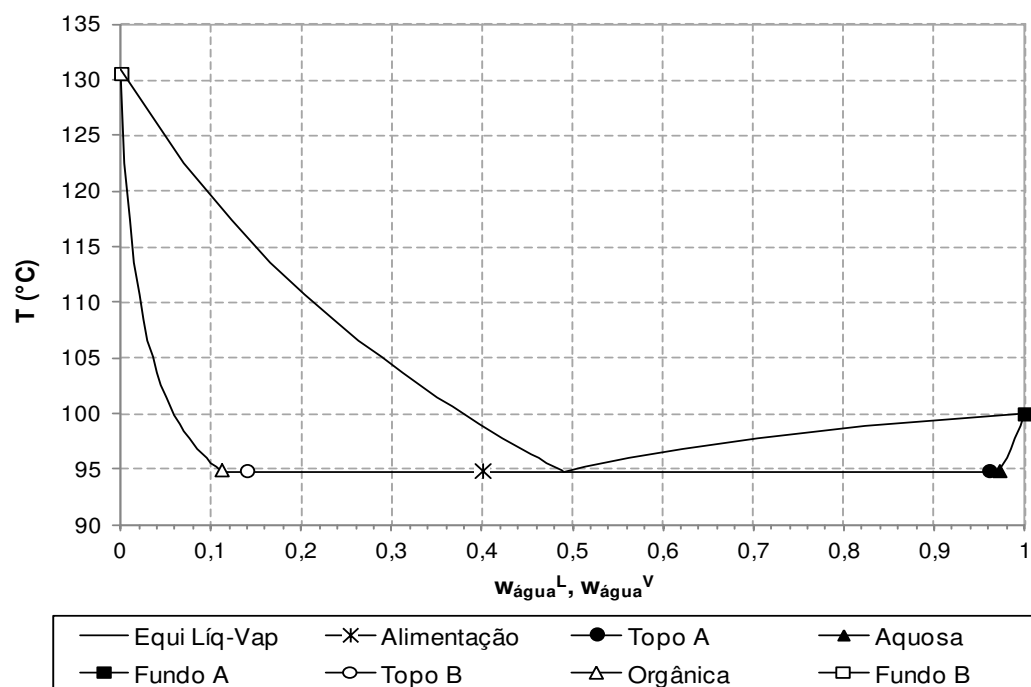


Figura 28. Diagrama T-x-y: Água (1) e Álcool Isoamílico (2) e composição das correntes – caso2.

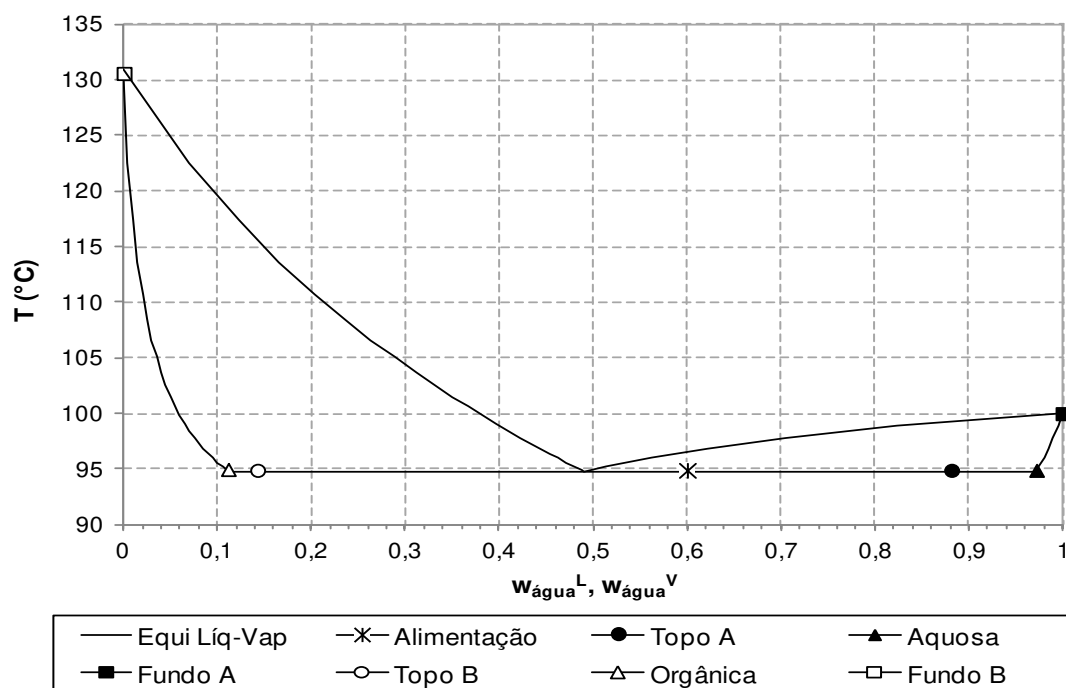


Figura 29. Diagrama T-x-y: Água (1) e Álcool Isoamílico (2) e composição das correntes – caso3.

4.6 Estudo do sistema Ternário (Água / Álcool isoamílico / Etanol)

Seguindo a metodologia previamente explicada no item 3.6.2 foi construído um diagrama ternário (Figura 30) incluindo os dados de Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor da mistura água, etanol e álcool isoamílico e os resultados obtidos para as composições líquidas de cada bandeja da coluna simulada, bem como o balanço de massa global para a coluna, considerando as correntes de entrada e saída do processo. A

Tabela 27 apresenta a composição em fração mássica para cada corrente, sendo que no Apêndice 6 estão descritas as vazões e composições para cada estágio da coluna.

Observando a figura, nota-se que se trata de um processo possível, uma vez que a composição dos produtos de topo e fundo estão próximas de uma curva residual (Figura 7) e os pontos referentes às composições de topo e fundo estão alinhados passando pelo ponto referente à composição da alimentação.

Utilizando-se uma vazão de produto de fundo de 51,77 kg/h foi alcançado nesta corrente uma pureza de 99 % de álcool isoamílico. Notou-se que as bandejas 2 a 10 apresentaram

separação de fases líquidas no processo simulado (como mostrado no Apêndice 6), estando de acordo com o diagrama mostrado na Figura 30, pois os pontos referentes à composição destas bandejas estão localizados na região de ELLV.

Observou-se que o produto de topo dessa coluna possui ainda uma elevada concentração de álcool isoamílico (0,18 em fração mássica). Nota-se que no diagrama o ponto referente à composição do topo da coluna está localizado próximo a fronteira de destilação, indicando portanto que não é possível obter produtos mais puros nessa única coluna de destilação, uma vez que esta fronteira não pode ser ultrapassada.

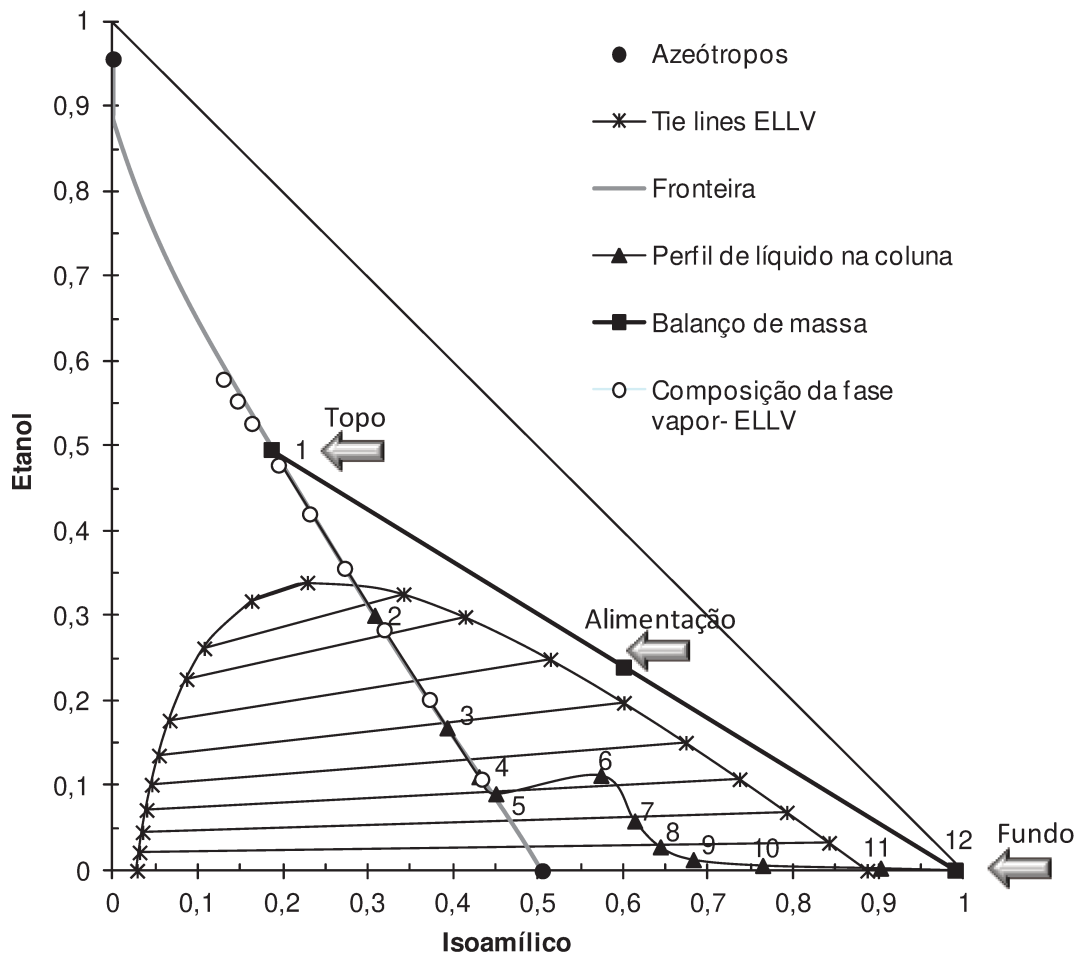


Figura 30. Diagrama ternário para uma coluna (fração mássica)

Tabela 27. Dados das correntes utilizadas no estudo do sistema ternário para a configuração composta de uma coluna.

Corrente	Vazão (kg/h)	Composição (fração mássica)		
		Água	Etanol	Isoamílico
Alimentação	100,00	0,16	0,24	0,6
Topo	48,30	0,32	0,50	0,18
Fundo	51,70	0,01	0,00	0,99

Utilizando apenas uma coluna para separar a mistura ternária, obteve-se uma recuperação de apenas 85,4 %, indicando ser necessária a inserção de outras operações unitárias. Analisando este diagrama e relacionando com a configuração utilizada para o sistema binário, foi proposta uma configuração composta por uma coluna e um decantador como mostrado na Figura 31, onde é removida uma corrente lateral da coluna de destilação, direcionada para um decantador, sendo que a fase orgânica rica em álcool isoamílico (Orgânica) retorna para a coluna.

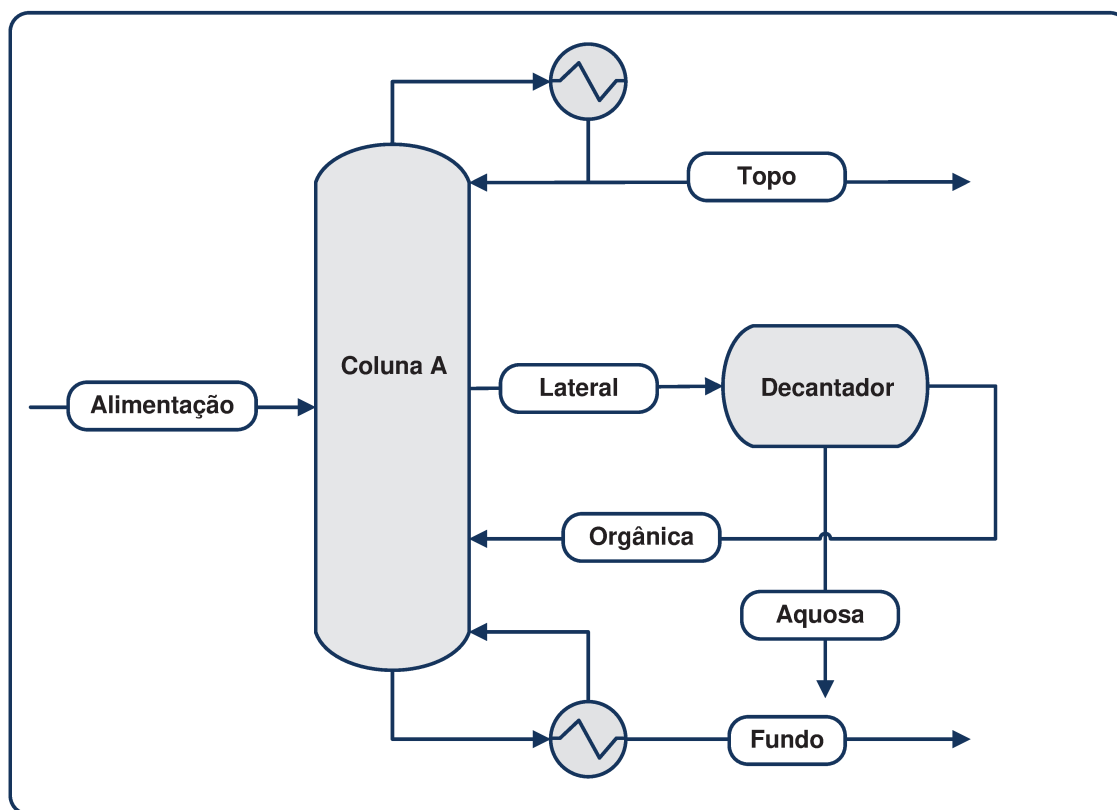


Figura 31. Fluxograma para sistema ternário com um decantador

A presença deste decantador possibilita o cruzamento da fronteira de destilação e consequentemente a obtenção de produtos mais puros. Foi efetuada uma simulação com a coluna operando nas mesmas condições da coluna anterior, porém foi fixada uma vazão de fundo de 60 kg/h e determinado a razão de refluxo mínima (RR igual a 18) requerida para conferir um produto de fundo com pureza mínima de 0,99 em fração mássica de álcool isoamílico. A corrente lateral foi retirada da coluna em uma vazão de 43 kg/h no estágio 9 (que corresponde à bandeja 8) sendo que a fase orgânica retorna à coluna no estágio 10. O decantador foi especificado operando com pressão de 1 atm e temperatura de 86,3 °C, mesma temperatura da bandeja de retirada lateral. Os resultados para as composições das principais correntes estão apresentados na Tabela 28 e ilustrado na Figura 32.

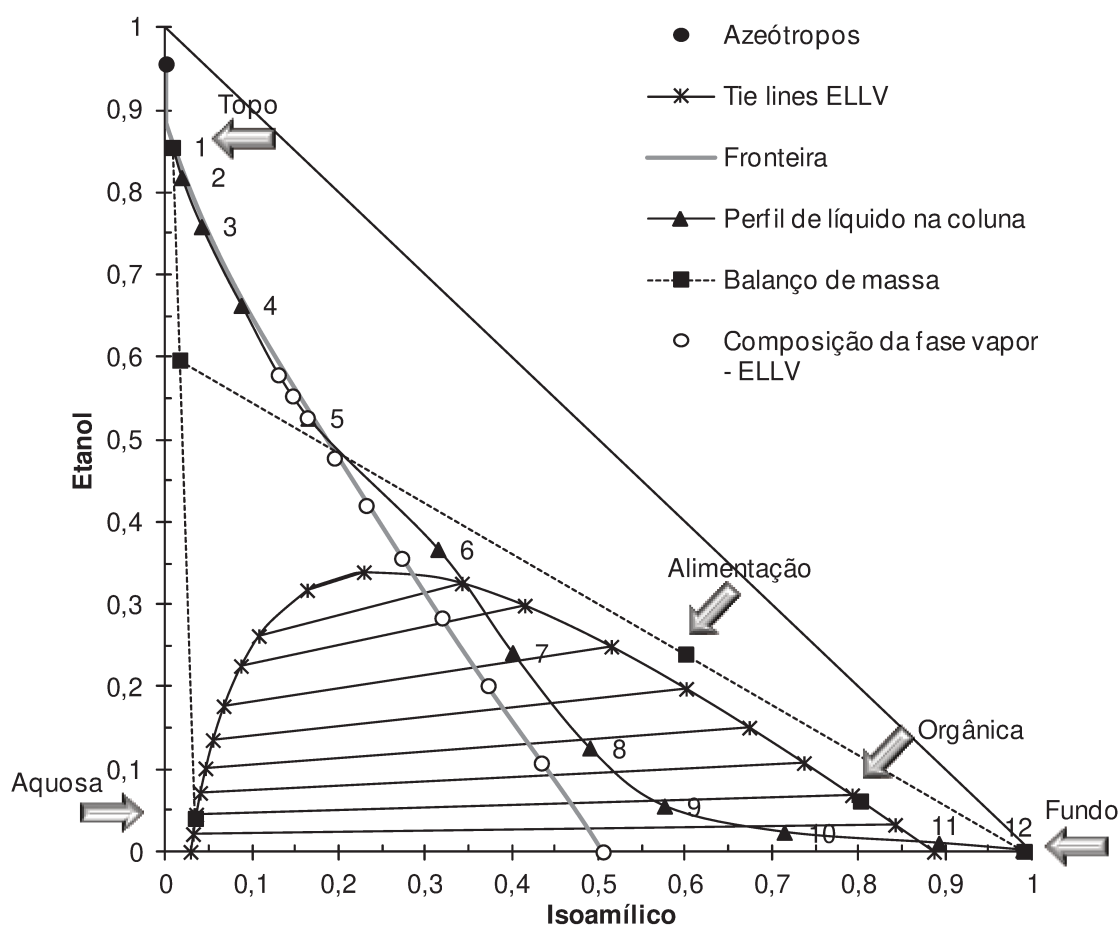


Figura 32. Diagrama ternário para uma coluna com um decantador (fração mássica).

Tabela 28. Dados das correntes utilizadas no estudo do sistema ternário para a configuração composta de uma coluna e um decantador.

Corrente	Vazão (kg/h)	Composição (fração mássica)		
		Água	Etanol	Isoamílico
Alimentação	100,00	0,16	0,24	0,6
Topo	27,32	0,14	0,85	0,01
Fundo	60,00	0,01	0,00	0,99
Lateral	43,00	0,37	0,06	0,58
Orgânica	30,32	0,14	0,06	0,80
Aquosa	12,68	0,93	0,04	0,03

Com esta configuração, atingiu-se uma pureza de álcool isoamílico de 0,99 em fração mássica e uma recuperação de 99 %. Como pode-se observar pelo Apêndice 6, a inclusão deste decantador levou a uma diminuição do número de bandejas nas quais ocorre a formação de duas fases líquidas, uma vez que parte da água foi removida do processo através da corrente aquosa.

Ainda, analisando a Figura 30 (configuração com apenas uma coluna), buscou-se uma outra alternativa para diminuir as perdas pelo topo devido ao não cruzamento da fronteira de destilação. Ao invés de inserir um decantador, investigou-se a possibilidade de inserção de uma outra coluna que tivesse como alimentação a corrente de topo proveniente dessa primeira coluna. Desta forma, cada coluna iria operar de um lado da fronteira de destilação. Visualizando a figura, verificou-se que nesta segunda coluna era possível obter um produto de topo rico em etanol, porém o produto de fundo consiste de uma mistura heterogênea de água e álcool isoamílico. Foi proposta, então, uma configuração que dispunha de duas colunas, e um decantador para promover a separação de fases no fundo da segunda coluna (Figura 33). Neste *design*, a fase orgânica rica em álcool isoamílico proveniente desse decantador, retornaria para a primeira coluna, evitando, desta forma, a perda de álcool superior e garantindo uma maior recuperação. Nessa configuração, o produto de interesse encontra-se no fundo da primeira coluna.

As especificações utilizadas em ambas as colunas foram as mesmas descritas anteriormente, exceto pela razão de refluxo da primeira coluna (RR igual a 1,5) e a vazão de produto de fundo, que foi alterada para 59,5 kg/h. Para a segunda coluna, foram variadas a vazão de fundo e a razão de refluxo até atingir uma perda menor que 0,3 kg/h de álcool

isoamílico pelo topo dessa coluna, encontrando-se valores de vazão de produto de fundo para a coluna 2 de 19,8 kg/h e razão de refluxo (RR) igual a 6. A Tabela 29 resume os resultados das composições das correntes para cada coluna e na Figura 34 tem-se o diagrama ternário gerado.

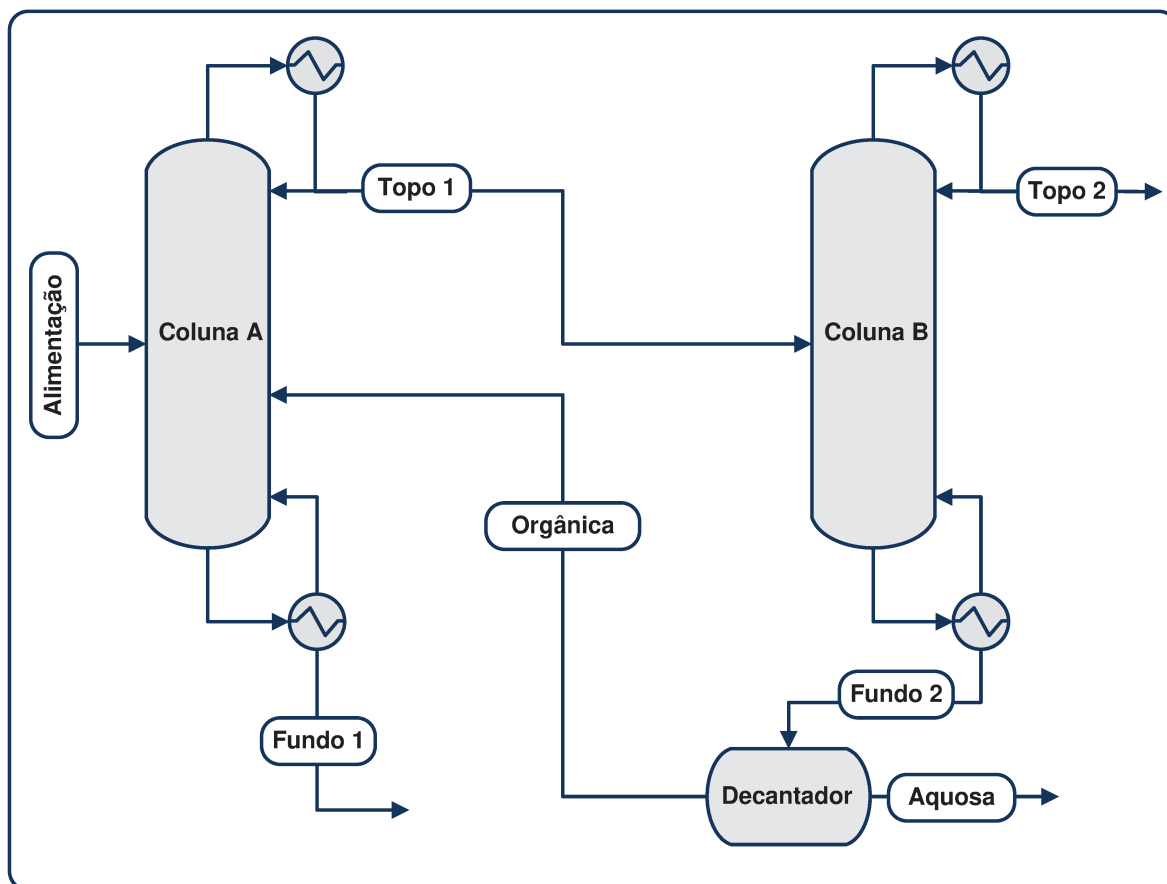
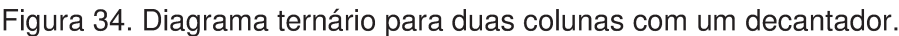


Figura 33. Fluxograma para duas colunas com um decantador no sistema ternário.

Essa configuração levou a uma recuperação de 98,2 % de álcool isoamílico com composição de 0,99 em fração mássica. Comparado com a proposta de configuração anterior esta se mostrou menos eficiente uma vez que necessitou de mais operações unitárias e resultou em uma recuperação menor.

87

4.7 Estudo do Sistema Multicomponente

Nas simulações apresentadas durante todo esse item, a biblioteca de parâmetros construída para o modelo NRTL-HOC foi utilizada para descrever o Equilíbrio Líquido-Vapor e Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor da coluna de destilação, e a biblioteca de parâmetros do modelo UNIQUAC para representar o Equilíbrio Líquido-Líquido dos decantadores.

A Tabela 30 apresenta os resultados da composição da corrente de fundo para cada caso estudado, seguindo a metodologia apresentada no item 3.6.3 do Capítulo 3. A vazão de fundo da coluna de destilação foi estudada na faixa de 40 a 70 kg/h, sendo que a vazão de 55,7 kg/h refere-se à vazão de alimentação de álcool isoamílico na coluna, segundo a composição do óleo fúsel obtida anteriormente.

Tabela 30. Composição líquida (fração mássica) da corrente de fundo da coluna de destilação para diferentes vazões

Componentes	Vazão corrente de fundo (kg/h)				
	40	50	55,7	60	70
Água	5,93E-30	4,53E-29	2,44E-29	4,56E-03	7,37E-02
Isoamílico	0,883	0,860	0,844	0,799	0,746
Amílico ativo	0,117	0,139	0,155	0,193	0,172
Isobutanol	2,07E-09	3,39E-09	4,70E-09	6,78E-04	4,10E-03
Etanol	5,14E-17	1,26E-16	2,25E-16	1,52E-12	3,76E-11
Butanol	4,41E-07	6,82E-07	9,06E-07	2,69E-03	3,92E-03
Pentanol	7,47E-04	5,99E-04	5,38E-04	4,99E-04	4,28E-04
Propanol	9,33E-14	1,39E-13	1,80E-13	4,23E-09	8,06E-08
Metanol	1,05E-22	1,49E-22	1,80E-26	7,29E-18	2,54E-16

Observou-se em todos os casos que não é possível obter apenas o álcool isoamílico na corrente de fundo, devido à presença do 2-metil-1-butanol, sendo que a pureza máxima obtida foi de 0,883 em fração mássica. Este álcool é isômero do álcool isoamílico (3-metil-1-butanol), possuindo portanto volatilidade relativa próxima de 1, o que dificulta o processo de separação.

Foi possível verificar dois tipos principais de perfis de composição na fase líquida da coluna, nomeados perfil A (Figuras 35 e 36) e perfil B (Figuras 37 e 38).

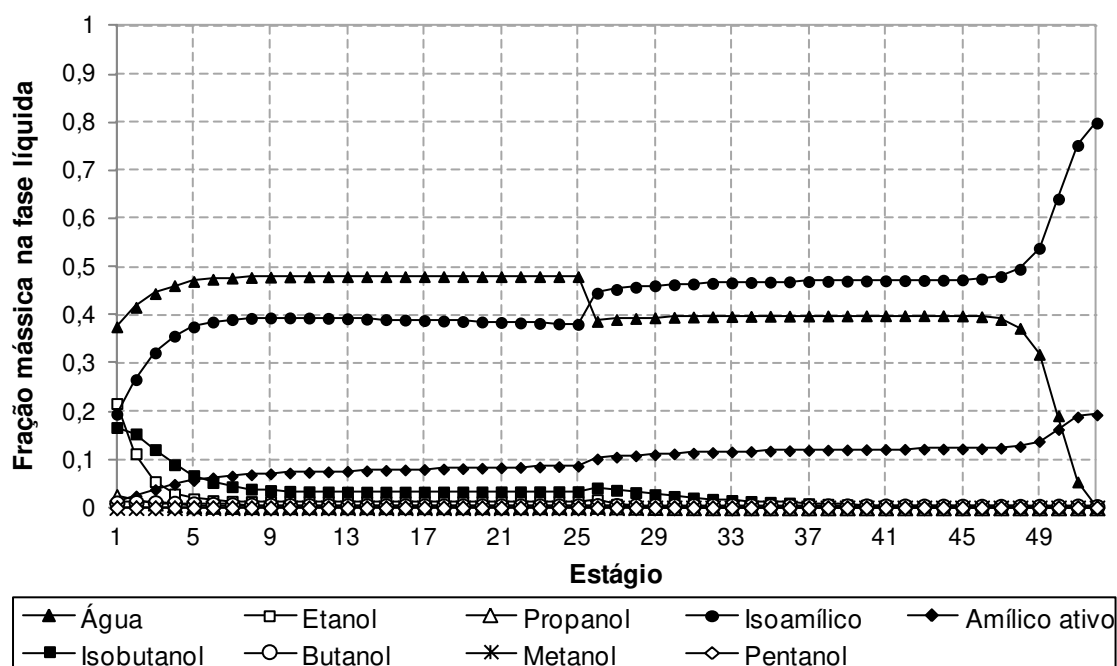


Figura 35. Perfil de composição da fase líquida para vazão de fundo de 60 kg/h – Perfil A.

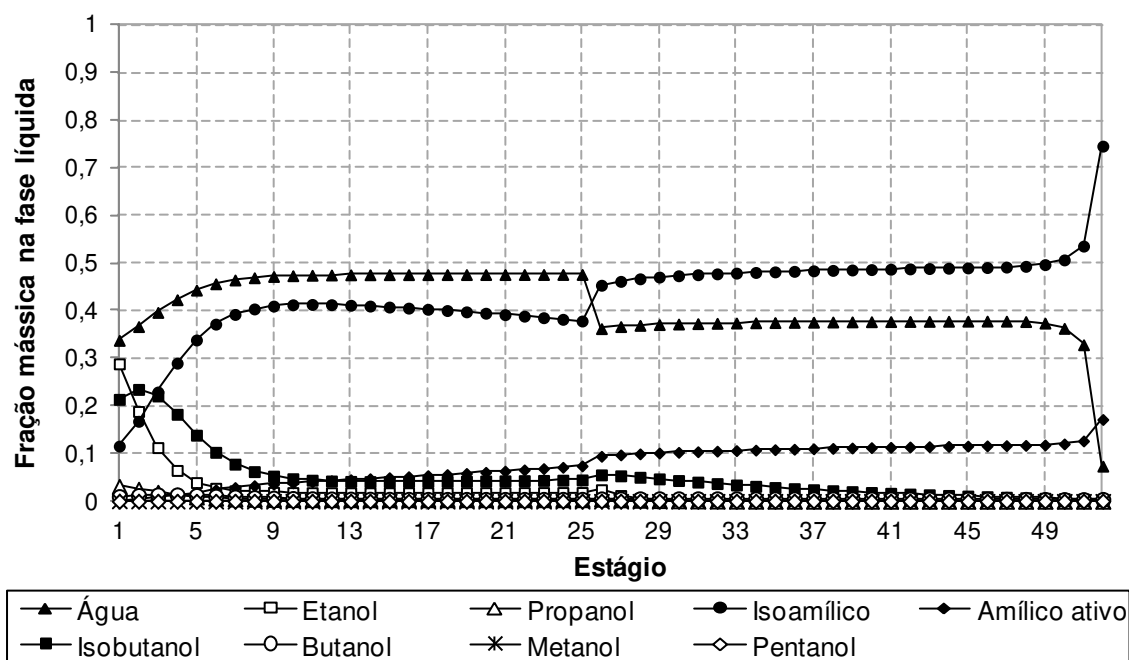


Figura 36. Perfil de composição da fase líquida para vazão de fundo de 70 kg/h – Perfil A.

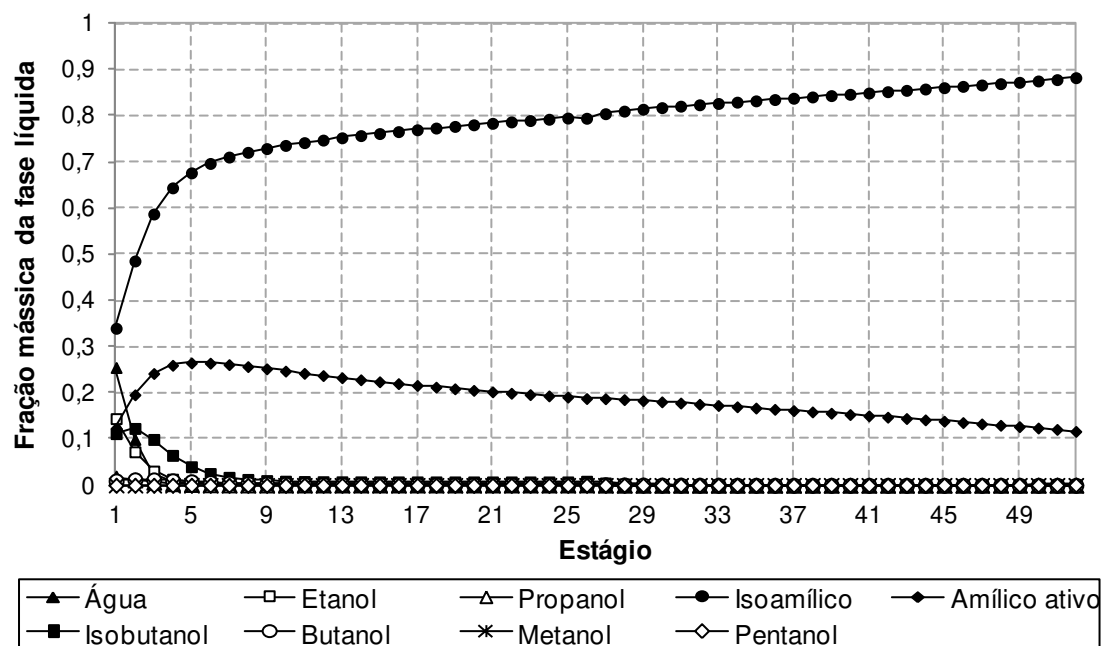


Figura 37. Perfil de composição da fase líquida para vazão de fundo de 40 kg/h – Perfil B.

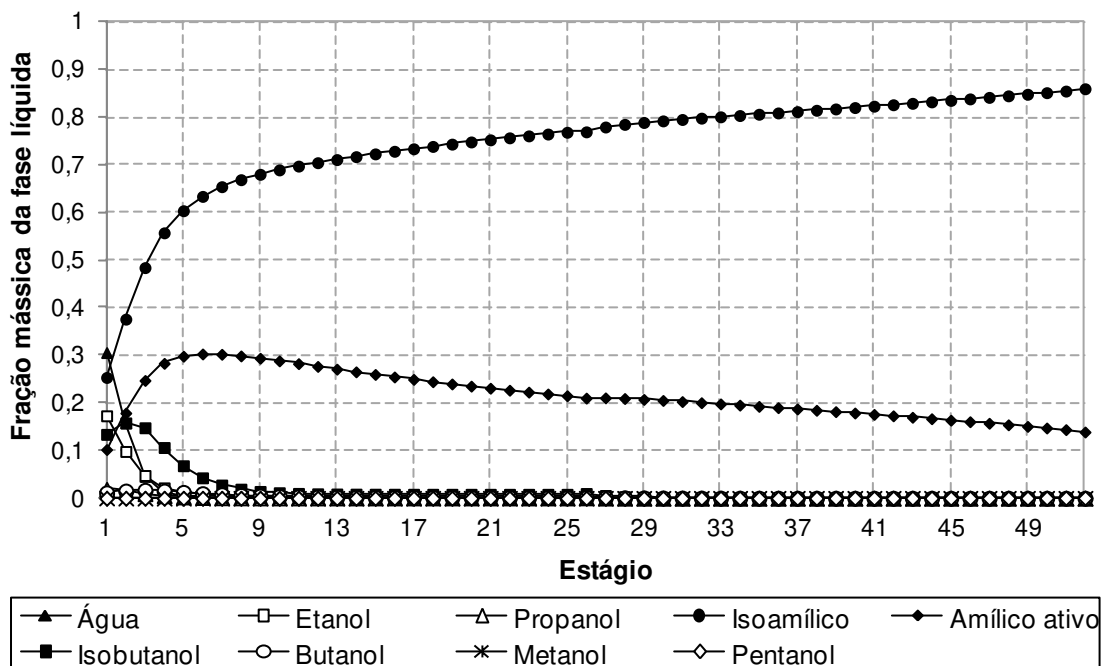


Figura 38. Perfil de composição da fase líquida para vazão de fundo de 50 kg/h – Perfil B.

O perfil A é encontrado para vazões de fundo iguais ou superiores a 60 kg/h. Nessa situação foi observado o surgimento de duas fases líquidas na coluna, com deslocamento de água para a corrente de fundo, impossibilitando a obtenção de álcool isoamílico com elevada

concentração. Uma alternativa para conseguir operar essa primeira coluna com vazões maiores de corrente de fundo será estudada a seguir em uma proposta que recebeu o nome de Configuração A.

O perfil B é obtido em situações onde a vazão de corrente de fundo é menor que 60 kg/h. Ressaltando que o valor de 60 kg/h está relacionado com a composição de alimentação utilizada. Nesses casos é possível obter uma corrente com elevada pureza de isoamílico, sendo que não é observada separação de fases líquidas na coluna. Porém, vazões muito baixas resulta em baixas recuperações, sendo necessário incluir outras operações unitárias no processo para obter uma recuperação mais elevada. Uma configuração onde esta primeira coluna opere com uma vazão de fundo menor que 60 kg/h foi nomeada de Configuração B e será discutida adiante.

4.7.1 Configuração A

Foi desenvolvida uma configuração para o processo de purificação do álcool isoamílico que consiste basicamente de uma coluna de destilação e um decantador. O objetivo da inclusão desta última operação foi diminuir a formação de duas fases líquidas na coluna que apresenta perfil A, uma vez que este fenômeno afeta significativamente o desempenho da destilação devido à formação de azeotropia heterogênea entre a água e o álcool isoamílico.

O fluxograma desse processo é o mesmo descrito na Figura 31 apresentada no item 4.6, no qual uma corrente lateral de líquido (Lateral) é retirada da coluna e dirigida para o decantador. Este decantador opera a 25 °C e a pressão atmosférica. A fase mais leve (Orgânica) rica em álcoois superiores retorna para a coluna, enquanto a fase pesada (Aquosa) é removida do processo. A corrente orgânica retornou à coluna de destilação em um prato abaixo da retirada. Esse retorno foi definido nesta bandeja com o intuito de manter a vazão de líquido na coluna.

A fim de analisar a influência do decantador no processo realizaram-se simulações utilizando as mesmas condições descritas na Tabela 11, na qual o valor da corrente de fundo foi fixado em 67,7 kg/h. Foram avaliadas saídas laterais de diferentes pratos: 8, 13, 18, 23, 28, 33, 38 e 43, sendo que para cada caso foram testadas vazões de retiradas laterais de 10, 20, 30 e 40 kg/h. A corrente orgânica obtida retornou para a coluna de destilação em um prato logo abaixo do prato de retirada.

Simulações com retiradas laterais em estágios acima da alimentação apresentaram maiores problemas de convergência quando comparadas com as retiradas nos pratos abaixo da

alimentação. Este comportamento era esperado uma vez que em estágios superiores à alimentação, a vazão total de líquido disponível na coluna é menor, sendo esgotada em baixas vazões de retirada lateral.

Os resultados para as principais correntes do processo são exibidos nas Figuras 39 e 40. Analisando-se as figuras, observou-se que um aumento da vazão de retirada lateral acarretou em um aumento da vazão de água na corrente aquosa, e consequentemente, em um aumento da pureza de isoamílico na corrente de fundo. A remoção de água da coluna de destilação evitou a formação de duas fases líquidas na coluna, não sendo constatando a presença de azeotropia heterogênea, permitindo assim a purificação do álcool isoamílico.

Porém, nota-se que a partir de um determinado valor de vazão lateral, a vazão de água na corrente aquosa e a pureza do álcool isoamílico na corrente de fundo não apresentam variações significantes, sendo que, por exemplo, na bandeja de retirada lateral 28, um aumento de retirada lateral de 30 para 40 kg/h aumenta a pureza de isoamílico de 0,8184 para 0,8198.

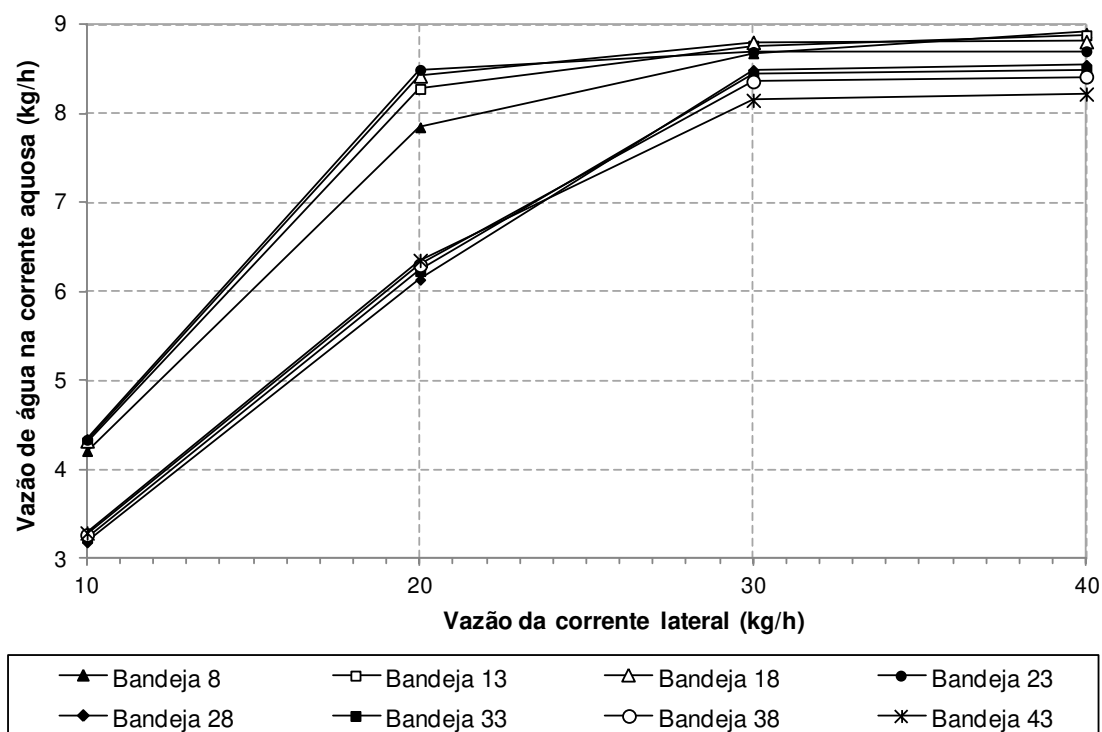


Figura 39. Gráfico da vazão de água na corrente aquosa versus a vazão de corrente lateral.

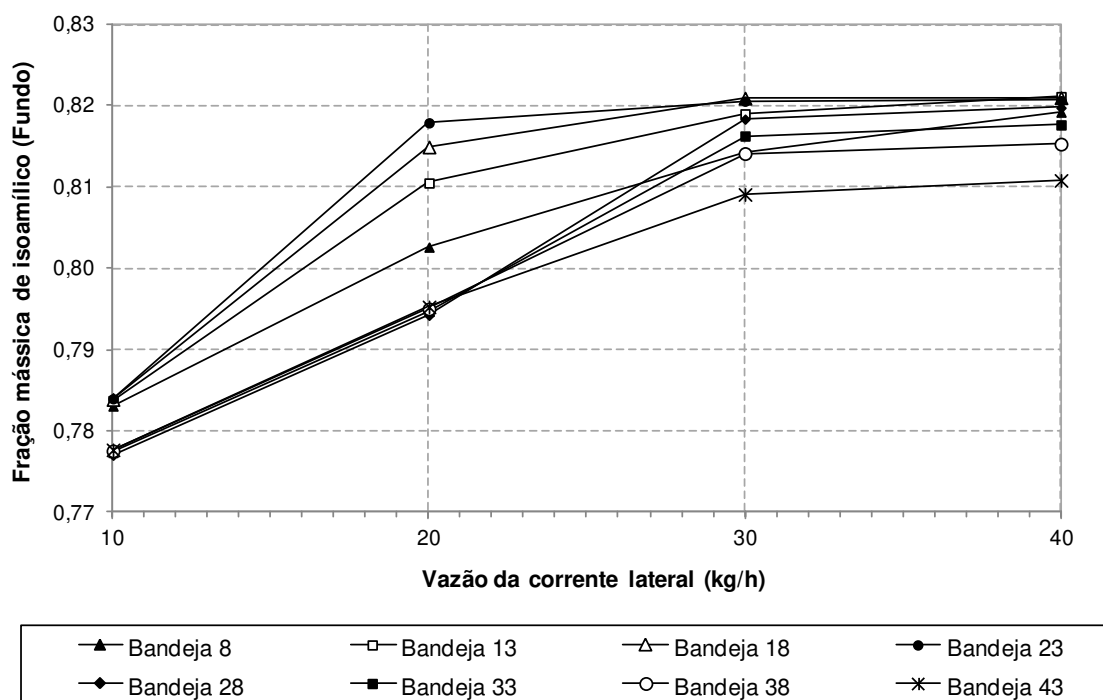


Figura 40. Gráfico da concentração de álcool isoamílico na corrente de fundo versus a vazão de corrente lateral.

Além disso, pode-se verificar que em todos os casos existe uma tendência da corrente de água na fase aquosa em se manter constante em um valor próximo de 8 kg/h. Para compreender melhor este comportamento, foram analisados detalhadamente os resultados obtidos da simulação com retirada no estágio 28 correntes para as vazões laterais de 40 kg/h e 70 kg/h.

O resultado das principais correntes obtidas para vazões laterais de 40 e 70 kg/h estão apresentadas nas Tabelas 27 e 28, respectivamente. Com um aumento de 30 kg/h de vazão lateral era esperado que fosse possível uma maior retirada de água do processo pela corrente aquosa do decantador, porém a vazão de água nessa corrente lateral aumentou somente de 8,55 kg/h para 8,56 kg/h.

Observa-se ainda que com esse aumento da vazão lateral ocorreu uma diminuição significativa na fração mássica de água neste estágio de 0,281 para 0,200, o que configura vazões de água nessas correntes de 11,25 kg/h e 13,99 kg/h, respectivamente. Observa-se também um aumento significativo na vazão de isoamílico de 17,58 kg/h para 32,39 kg/h (e na

sua composição de 0,44 para 0,463), sendo que esse aumento ocorre também para os demais álcoois superiores.

As correntes aquosa e orgânica são determinadas pelos balanços de massas usando as condições de Equilíbrio Líquido-Líquido a 25 °C. No Equilíbrio Líquido-Líquido pode ser ressaltado a baixa solubilidade dos álcoois superiores em água (Tabela 26), o que resultou, para essas simulações, frações mássicas de água de 0,972 e 0,970 na corrente aquosa.

A solubilidade de água em álcoois superiores é um pouco menos restrita (Tabela 26), porém o suficiente para que ela esteja presente na vazão da corrente orgânica. Como o aumento da vazão de retirada lateral reflete também no aumento da vazão de álcool isoamílico nesta corrente, ocorre maior transferência de água para a corrente orgânica, limitando portanto a quantidade de água que pode ser retirada do processo através da corrente aquosa desse decantador.

Foi realizado um planejamento como descrito a seguir com o objetivo de definir as melhores condições para o processo. Definiu-se a temperatura do decantador em 25 °C e a vazão lateral de 50 kg/h com base nesse estudo prévio.

Tabela 31. Dados das principais correntes para vazão de retirada lateral de 40 kg/h – Configuração A

	Alimentação		Topo		Fundo		Lateral		Aquoso		Organico	
	Fração mássica	Vazão (kg/h)	Fração mássica	Vazão (kg/h)	Fração mássica	Vazão (kg/h)	Fração mássica	Vazão (kg/h)	Fração mássica	Vazão (kg/h)	Fração mássica	Vazão (kg/h)
Água	0,153	15,30	0,287	6,75	1,8E-21	1,3E-19	0,281	11,25	0,972	8,55	0,087	2,70
Etanol	0,087	8,66	0,368	8,66	4,5E-13	3,1E-11	0,008	0,31	0,000	1,3E-03	0,010	0,31
Propanol	0,009	0,94	0,040	0,94	4,4E-10	3,0E-08	0,004	0,15	3,4E-04	2,9E-03	0,005	0,14
Isoamílico	0,557	55,70	0,004	0,09	0,820	55,50	0,440	17,58	0,012	0,11	0,560	17,47
Ativo	0,121	12,07	7,0E-09	1,7E-07	0,178	12,07	0,093	3,73	0,000	0,00	0,119	3,73
Isobutanol	0,067	6,71	0,280	6,59	8,6E-06	5,8E-04	0,113	4,52	0,013	0,12	0,141	4,40
Butanol	0,006	0,57	0,019	0,46	0,001	0,10	0,062	2,46	0,001	0,01	0,078	2,45
Metanol	2,0E-04	0,02	0,001	0,02	2,6E-22	1,8E-20	6,8E-06	2,7E-04	1,7E-05	1,5E-04	3,8E-06	1,2E-04
Pentanol	3,0E-04	0,03	2,4E-09	5,5E-08	4,4E-04	0,03	1,7E-04	0,01	3,3E-06	2,9E-05	2,1E-04	0,01

Tabela 32. Dados das principais correntes para vazão de retirada lateral de 70 kg/h – Configuração A

	Alimentação		Topo		Fundo		Lateral		Aquoso		Organico	
	Fração mássica	Vazão (kg/h)	Fração mássica	Vazão (kg/h)	Fração mássica	Vazão (kg/h)	Fração mássica	Vazão (kg/h)	Fração mássica	Vazão (kg/h)	Fração mássica	Vazão (kg/h)
Água	0,153	15,30	0,287	6,74	2,7E-22	1,9E-20	0,200	13,99	0,970	8,56	0,089	5,43
Etanol	0,087	8,66	0,369	8,66	2,8E-13	1,9E-11	0,009	0,64	1,3E-04	1,1E-03	0,010	0,64
Propanol	0,009	0,94	0,040	0,94	2,8E-10	1,9E-08	0,004	0,30	3,6E-04	3,1E-03	0,005	0,30
Isoamílico	0,557	55,70	0,003	0,07	0,820	55,52	0,463	32,39	0,012	0,11	0,528	32,28
Ativo	0,121	12,07	3,7E-09	8,7E-08	0,178	12,07	0,106	7,43	4,4E-05	3,9E-04	0,122	7,43
Isobutanol	0,067	6,71	0,280	6,58	5,6E-06	3,8E-04	0,133	9,28	0,015	0,13	0,149	9,14
Butanol	0,006	0,57	0,020	0,47	0,001	0,08	0,085	5,95	0,002	0,02	0,097	5,94
Metanol	2,0E-04	0,02	0,001	0,02	1,1E-22	7,5E-21	7,3E-06	5,1E-04	2,2E-05	1,9E-04	5,2E-06	3,2E-04
Pentanol	3,0E-04	0,03	1,6E-09	3,7E-08	4,4E-04	0,03	1,6E-04	0,01	2,8E-06	2,4E-05	1,8E-04	0,01

4.7.1.1 Planejamento Fatorial para a Configuração A

A estratégia seqüencial de planejamentos adotada neste item consistiu de 3 delineamentos. Primeiramente, foi realizado um planejamento fatorial fracionado para a análise do efeito das variáveis. Em seguida, foram realizados dois DCCR com o objetivo de encontrar as condições ótimas para o processo.

1ª Etapa: Planejamento fatorial fracionado 2^{6-2} .

Foi realizado primeiramente um planejamento fracionado para avaliar o efeito das 6 variáveis: número de pratos, razão de refluxo, vazão de produto de fundo (kg/h), bandeja de retirada lateral, vazão de retirada lateral (kg/h) e bandeja de alimentação nas respostas composição de álcool isoamílico na corrente de fundo (CI) (fração mássica), recuperação de isoamílico na corrente de fundo (RE) (%) e consumo específico de vapor (CEV) (kg vapor/kg produto).

Para os níveis das variáveis independentes bandeja de retirada lateral (BL) e bandeja de alimentação (A) foi considerada uma proporção em relação ao número de bandejas da coluna de destilação. Sendo assim, considerando-se uma coluna de destilação de 30 pratos, BL igual a 80 significa que a bandeja de retirada lateral será realizada em uma bandeja localizada a 80 % do topo desta coluna, logo, no prato 24, lembrando que o *Aspen Plus* faz a contagem do topo para a base. Definiu-se que a fase orgânica nesta configuração retornava à coluna de destilação uma bandeja abaixo da bandeja de retirada, logo em BL+1.

As Tabelas 33 e 34 apresentam os valores usados em cada nível das variáveis e a matriz do planejamento 2^{6-2} com as respostas CI, RE e CEV.

Tabela 33. Níveis utilizados no planejamento fatorial fracionado – Configuração A.

Variável	Sigla	-1	0	1
Número Pratos	N	30	50	70
Razão de Refluxo	RR	3,5	11,75	20
Vazão de fundo (kg/h)	B	62	64,885	67,77
Bandeja de retirada lateral	BL	20	50	80
Vazão de retirada lateral (kg/h)	VL	20	35	50
Bandeja de alimentação	A	30	50	70

Tabela 34. Matriz do planejamento fracionado 2^{6-2} e as respostas CI, RE e CEV – Configuração A.

Ensaio	N	RR	B	BL	VL	A	CI	RE (%)	CEV*
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0,8123	90,42	1,80
2	1	-1	-1	-1	1	-1	0,8115	90,32	1,86
3	-1	1	-1	-1	1	1	0,8165	90,88	7,30
4	1	1	-1	-1	-1	1	0,8264	91,99	7,46
5	-1	-1	1	-1	1	1	0,8181	99,54	1,13
6	1	-1	1	-1	-1	1	0,7986	97,16	1,14
7	-1	1	1	-1	-1	-1	0,8058	98,04	4,33
8	1	1	1	-1	1	-1	0,8215	99,95	3,99
9	-1	-1	-1	1	-1	1	0,8005	89,11	1,80
10	1	-1	-1	1	1	1	0,8044	89,53	1,83
11	-1	1	-1	1	1	-1	0,8101	90,18	7,17
12	1	1	-1	1	-1	-1	0,8107	90,24	7,12
13	-1	-1	1	1	1	-1	0,7836	95,34	1,24
14	1	-1	1	1	-1	-1	0,7750	94,30	1,26
15	-1	1	1	1	-1	1	0,8115	98,73	4,25
16	1	1	1	1	1	1	0,8201	99,79	4,13
17	0	0	0	0	0	0	0,8145	94,88	3,54

* kg vapor/kg produto.

As Tabelas 35, 36 e 37 apresentam os efeitos das variáveis sobre as respostas analisadas.

Tabela 35. Efeito das variáveis sobre a resposta CI – Configuração A.

Fatores	Efeito	Erro padrão	t(11)	p-valor
Média	0,808299	0,002073	389,9176	0,000000
N	0,001213	0,004274	0,2838	0,782321
RR	0,014823	0,004274	3,4685	0,006036
B	-0,007274	0,004274	-1,7021	0,119569
BL	-0,011817	0,004274	-2,7651	0,019954
VL	0,005611	0,004274	1,3130	0,218498
A	0,008195	0,004274	1,9176	0,084148

Tabela 36. Efeito das variáveis sobre a resposta RE – Configuração A.

Fatores	Efeito	Erro padrão	t(11)	p-valor
Média	94,14112	0,254578	369,7928	0,000000
N	0,13012	0,524826	0,2479	0,809201
RR	1,75812	0,524826	3,3499	0,007367
B	7,52186	0,524826	14,3321	0,000000
BL	-1,38480	0,524826	-2,6386	0,024794
VL	0,69249	0,524826	1,3195	0,216424
A	0,99302	0,524826	1,8921	0,087758

Tabela 37. Efeito das variáveis sobre a resposta CEV – Configuração A.

Fatores	Efeito	Erro padrão	t(11)	p-valor
Média	3,60809	0,190577	18,93245	0,000000
N	-0,02697	0,392885	-0,06866	0,946615
RR	4,20980	0,392885	10,71511	0,000001
B	-1,86203	0,392885	-4,73937	0,000793
BL	-0,02484	0,392885	-0,06322	0,950836
VL	-0,06269	0,392885	-0,15955	0,876411
A	0,03150	0,392885	0,08017	0,937682

Dentre as 6 variáveis estudadas apenas a variável RR foi estatisticamente significativa ($p < 0,10$) para todas as variáveis dependentes analisadas. As variáveis N e VL não foram estatisticamente significativas para nenhuma das respostas. Logo N foi fixado em 30 pratos, por se tratar do menor número de bandejas avaliado neste planejamento (uma coluna com menos pratos conduz a um menor custo construtivo) e VL em 50 kg/h, com base em estudos preliminares. A variável B apesar de significativa para a resposta RE e CEV, foi fixada em 67,77 kg/h, para obter maiores porcentagens de recuperação, sendo que RE não foi mais inserido como variável dependente, uma vez que, fixando a vazão de fundo essa resposta está relacionada diretamente apenas com a composição de isoamílico no produto de fundo. O valor de vazão de fundo foi de exatamente 67,77 kg/h pois este valor é a soma das vazões de álcool isoamílico (55,7 kg/h) e amílico ativo (12,07 kg/h) da alimentação. A vazão de amílico ativo foi incluída devido à dificuldade de separação deste álcool do álcool isoamílico.

2ª Etapa: Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2³.

As variáveis razão de refluxo, bandeja de retirada lateral e bandeja de alimentação foram selecionadas e estudadas através de um DCCR para as respostas composição de isoamílico e consumo específico de vapor. Como fixou-se o número de bandejas da coluna não foi necessário utilizar uma proporção para determinar as variáveis bandeja de retirada lateral e bandeja de alimentação, sendo que os valores mostrados na Tabela 38 indicam as bandejas da coluna. Para as variáveis BL e A os valores codificados para os pontos axiais, representados por $-\alpha$ e $+\alpha$, assumiram os valores de -1,57 e +1,57 para BL e -2 e +2.

Tabela 38. Níveis utilizados no primeiro DCCR- Configuração A.

Variável	Sigla	- α	-1	0	1	+ α
Razão de Refluxo	RR	6	7,82	10,5	13,18	15
Bandeja de retirada lateral	BL	4	8	15	22	26
Bandeja de alimentação	A	9	12	15	18	21

Na Tabela 39, encontramos a matriz utilizada no DCCR e os resultados obtidos para as respostas.

A Tabela 40 apresenta os coeficientes de regressão, erro padrão, o valor de t calc e o p-valor para a variável composição de isoamílico (CI). Verificou-se que os termos significativos para composição de álcool isoamílico a 5 % de significância ($p < 0,05$) foram RR, BL e A lineares e BL quadrático.

Tabela 39. Matriz do primeiro DCCR – Configuração A.

Ensaio	RR	BL	A	CI	CEV*
1	-1	-1	-1	0,8184	1,88
2	1	-1	-1	0,8192	2,80
3	-1	1	-1	0,8126	1,96
4	1	1	-1	0,8150	2,92
5	-1	-1	1	0,8192	1,88
6	1	-1	1	0,8196	2,80
7	-1	1	1	0,8153	1,95
8	1	1	1	0,8170	2,91
9	-1,68	0	0	0,8168	1,60
10	1,68	0	0	0,8185	3,20
11	0	-1,57	0	0,8183	2,26
12	0	1,57	0	0,8131	2,45
13	0	0	-2	0,8142	2,39
14	0	0	2	0,8187	2,40
15	0	0	0	0,8180	2,40

* kg vapor/kg produto.

Tabela 40. Coeficiente de regressão do primeiro DCCR para composição de isoamílico – Configuração A.

Fatores	Coef. regressao	Erro padrão	t(11)	p-valor
Média	0,818007	0,000625	1309,154	0,000000
RR (L)	0,000596	0,000169	3,521	0,016903
RR (Q)	-0,000027	0,000260	-0,104	0,921514
BL (L)	-0,001899	0,000174	-10,928	0,000112
BL (Q)	-0,000799	0,000295	-2,711	0,042201
A (L)	0,000936	0,000156	5,989	0,001861
A (Q)	-0,000335	0,000187	-1,788	0,133777
RR X BL	0,000375	0,000221	1,696	0,150696
RR X A	-0,000138	0,000221	-0,626	0,558859
BL X A	0,000427	0,000221	1,931	0,111355

A ANOVA para a resposta composição de isoamílico considerando somente os termos significativos está apresentada na Tabela 41. Pode-se observar que a porcentagem de variação

explicada (R^2) é de 91,097 % e o teste F foi significativo (p -valor $< 0,0001$), podendo concluir que o modelo ajusta bem aos dados experimentais. O modelo com as variáveis codificadas que representa a composição de álcool isoamílico em função da razão de refluxo, da bandeja de retirada lateral e da bandeja de alimentação está demonstrado abaixo.

$$CI = 0,817429 + 0,000596*RR - 0,001899*BL - 0,000572*BL^2 + 0,000936*A$$

Tabela 41. ANOVA para a resposta CI – Configuração A..

Fonte de Variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calc	p-valor
Regressão	0,0001	4	1,71E-05	25,58	<0,0001
Resíduo	0,000007	10	6,69E-07		
Total	0,000075	14			
% de variação explicada (R²) = 91,097; F _{4; 10; 0,05} = 5,96					

Como o modelo foi altamente significativo foi possível construir superfície de resposta e as curvas de contorno da composição de álcool isoamílico em função da bandeja de alimentação (A) e bandeja de retirada lateral (BL) como apresentado nas Figuras 41 e 42. É possível verificar que a máxima composição de álcool isoamílico está localizada nos pontos nos quais a alimentação é realizada entre as bandejas 15 e 21 da coluna de destilação e a retirada lateral é efetuada entre as bandejas 4 e 15. Observado este fato, foi realizado um novo DCCR determinando novos níveis para a variável BL e A de modo a se obter uma maior pureza de produto de fundo.

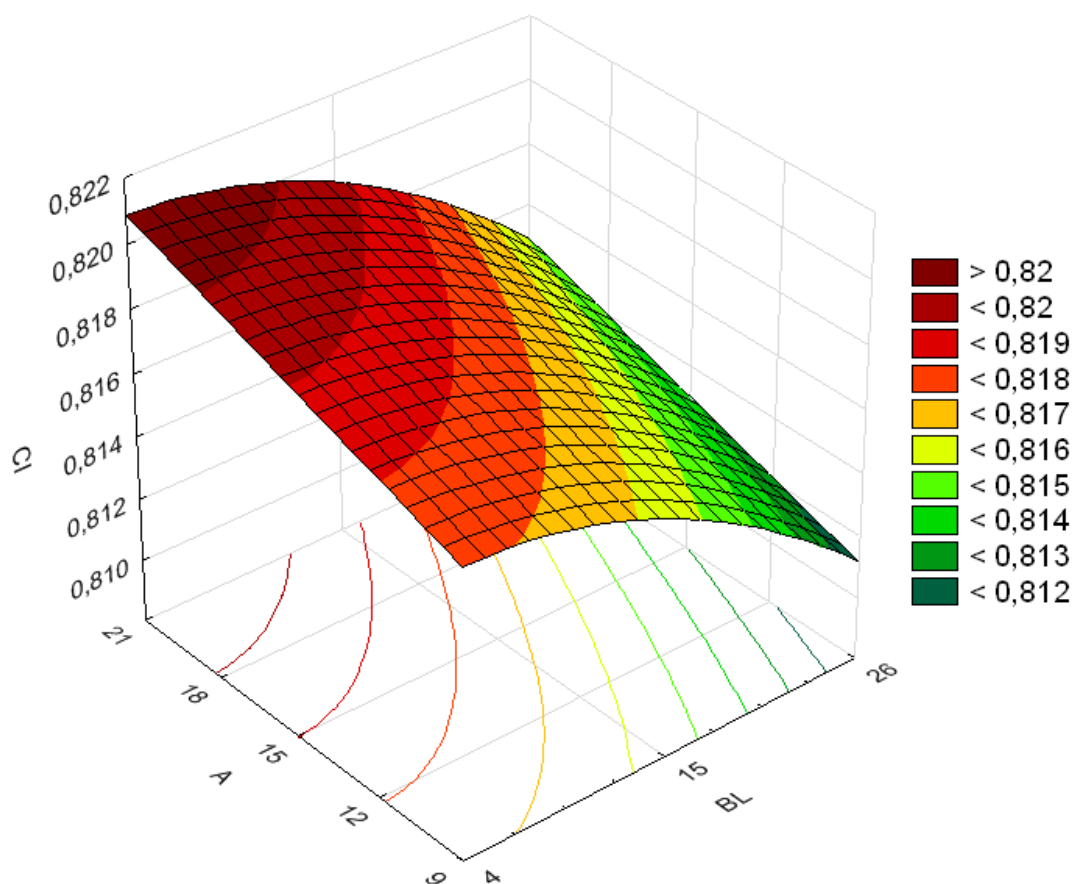


Figura 41. Superfície de resposta para CI em função de A e BL – Configuração A

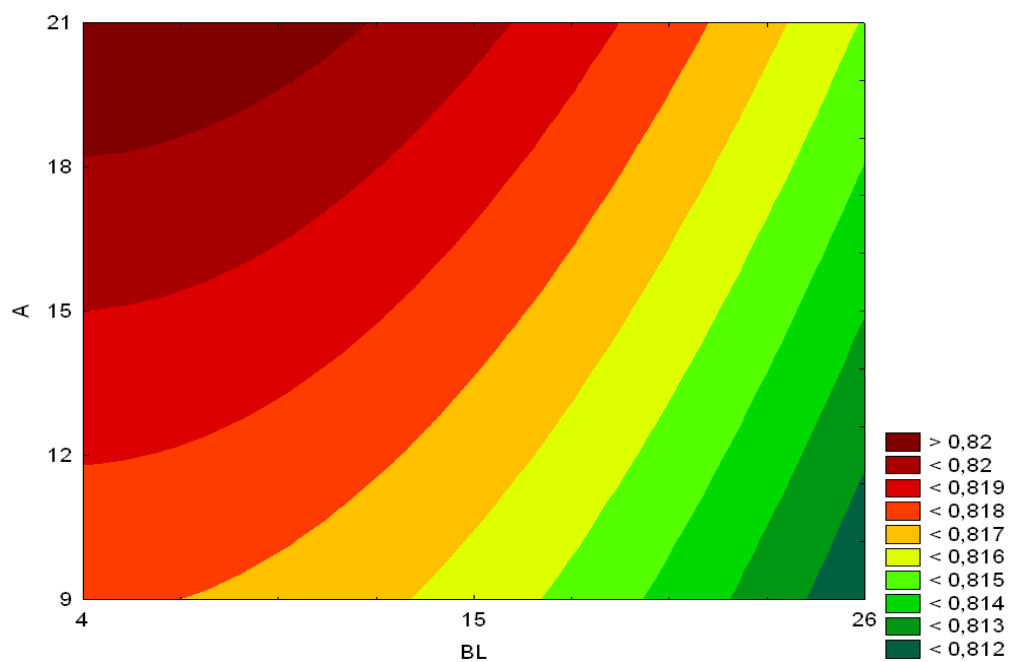


Figura 42. Curvas de contorno para CI em função de A e BL – Configuração A.

3ª Etapa: Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2³.

A partir dos novos níveis para a variável BL e A foi realizado um segundo DCCR no qual os valores para cada nível está apresentado na Tabela 42. Os ensaios com as respostas para composição de álcool isoamílico (CI) e consumo específico de vapor encontram-se na Tabela 43.

Tabela 42. Níveis das variáveis independentes utilizadas no segundo DCCR – Configuração A.

Variável	Sigla	- α	-1	0	1	+ α
Razão de Refluxo	RR	6	7,82	10,5	13,18	15
Bandeja de retirada lateral	BL	5	7	10	13	15
Bandeja de alimentação	A	15	16	18	20	21

Tabela 43. Matriz do planejamento para o segundo DCCR – Configuração A.

Ensaio	RR	BL	A	CI	CEV*
1	-1	-1	-1	0,8192	1,86
2	1	-1	-1	0,8197	2,78
3	-1	1	-1	0,8183	1,90
4	1	1	-1	0,8189	2,83
5	-1	-1	1	0,8194	1,86
6	1	-1	1	0,8198	2,77
7	-1	1	1	0,8187	1,90
8	1	1	1	0,8191	2,83
9	-1,68	0	0	0,8186	1,57
10	1,68	0	0	0,8195	3,12
11	0	-1,67	0	0,8197	2,28
12	0	1,67	0	0,8185	2,38
13	0	0	-1,5	0,8190	2,35
14	0	0	1,5	0,8191	2,32
15	0	0	0	0,8193	2,35

* kg vapor/kg produto.

Análise sobre o fator composição de Álcool isoamílico (CI)

As respostas mostraram que, independentemente das condições simuladas, a composição de álcool isoamílico é sempre em torno de 0,81, variando apenas na terceira casa decimal, sendo que o menor valor obtido foi de 0,8183. Em todos os ensaios, a composição do álcool amílico ativo manteve-se constante em 0,178 em fração mássica, o que garante uma pureza de álcool isoamílico e amílico ativo no produto final de no mínimo 99,6 % utilizando qualquer uma das condições simuladas. Apesar do produto de maior interesse nesse estudo ser o álcool isoamílico, essa soma das porcentagens mássicas do álcool isoamílico e do álcool amílico ativo foi realizada, pois álcool isoamílico comercial consiste de uma mistura destes dois álcoois, como verificado pela análise cromatográfica de uma amostra de álcool isoamílico comercial apresentada no item 4.2.

Analisando-se os coeficientes de regressão (Tabela 44) observa-se que as variáveis RR, BL e A lineares foram estatisticamente significativas ($p < 0,05$). Abaixo, está o modelo matemático representativo da resposta composição de álcool isoamílico, para os níveis codificados considerando apenas os termos significativos.

$$CI = 0,819116 + 0,000257*RR - 0,000365*BL + 0,000084*A$$

Tabela 44. Coeficiente de regressão do segundo DCCR para composição de isoamílico – Configuração A.

Fatores	Coef. regressao	Erro padrão	t(11)	p-valor
Média	0,819230	0,000102	8041,097	0,000000
RR(L)	0,000257	0,000029	8,992	0,000284
RR(Q)	-0,000043	0,000041	-1,047	0,342971
BL(L)	-0,000365	0,000029	-12,768	0,000052
BL(Q)	-0,000028	0,000041	-0,687	0,522360
A (L)	0,000084	0,000030	2,823	0,036994
A (Q)	-0,000059	0,000050	-1,184	0,289782
RR X BL	0,000021	0,000037	0,569	0,594107
RR X A	-0,000030	0,000037	-0,816	0,451525
BL X A	0,000027	0,000037	0,713	0,507621

A ANOVA (Tabela 45) para a resposta CI mostra que os resultados estão bem explicados pela regressão ($R^2 = 96,87$) e o F_{calc} altamente significativo, sendo possível a construção da superfície de resposta e curvas de contorno (Figuras 43 e 44).

Tabela 45. ANOVA para a resposta CI – Configuração A.

Fonte de Variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calc	p-valor
Regressão	0,00000280	3	0,00000093	113,55	<0,0001
Resíduo	0,00000009	11	0,00000001		
Total	0,000003	14			

% de variação explicada (R^2) = 96,87; $F_{3; 11; 0,05} = 8,77$

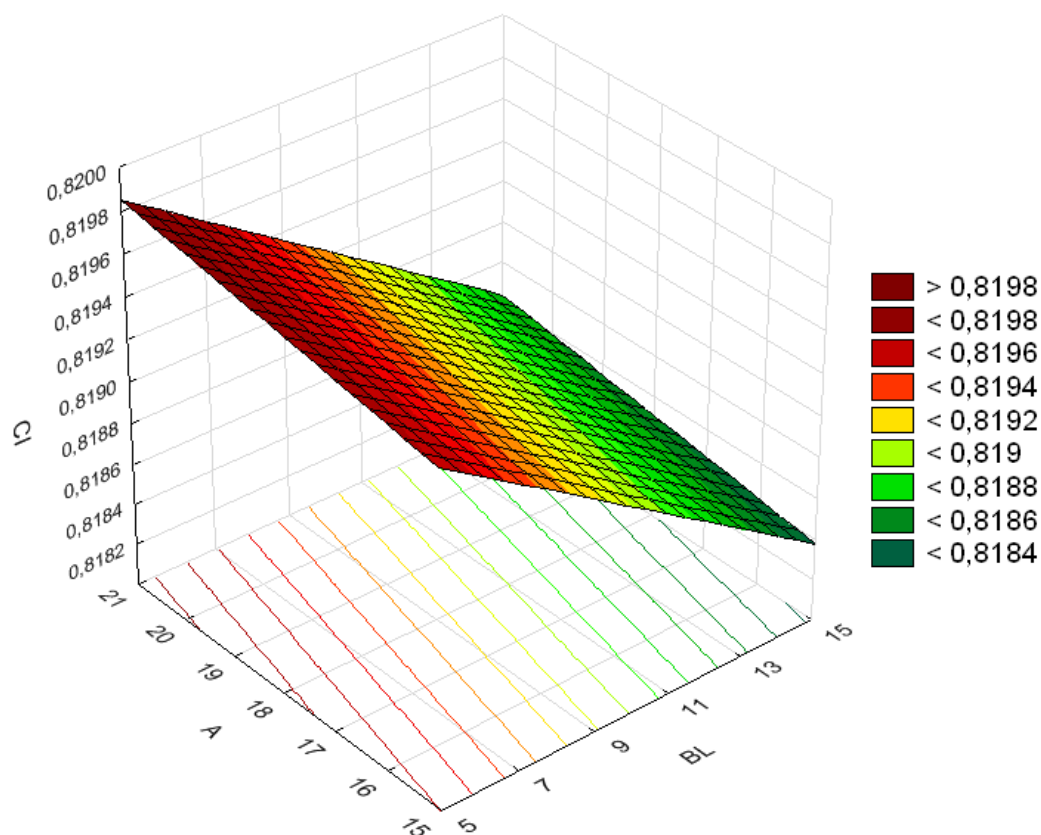


Figura 43. Superfície de resposta para CI em função de A e BL – Configuração A.

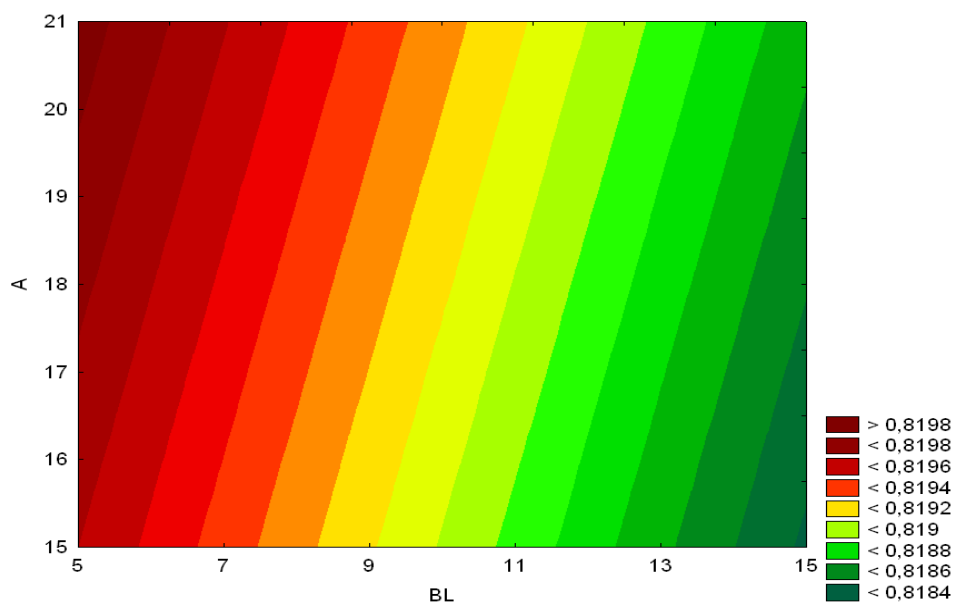


Figura 44. Curvas de contorno para CI em função de A e BL – Configuração A.

Análise sobre o fator consumo específico de vapor (CEV)

O modelo com as variáveis codificadas considerando-se os coeficientes de regressão (Tabela 46) estatisticamente significativos a $p < 0,05$ para CEV:

$$\text{CEV} = 2,339311 + 0,461517 \cdot \text{RR} + 0,026832 \cdot \text{BL}$$

Pode-se observar que a razão de refluxo (RR) tem uma forte influência na resposta CEV, sendo seu efeito muito maior quando comparado com a variável BL.

Tabela 46. Coeficiente de regressão do DCCR para CEV – Configuração A.

Fatores	Coef. regressao	Erro padrão	t(11)	p-valor
Média	2,342911	0,009674	242,1929	0,000000
RR (L)	0,461517	0,002710	170,3235	0,000000
RR (Q)	0,001253	0,003888	0,3223	0,760245
BL(L)	0,026832	0,002716	9,8781	0,000181
BL(Q)	-0,003255	0,003929	-0,8286	0,445068
A (L)	-0,003306	0,002831	-1,1678	0,295544
A (Q)	-0,002152	0,004700	-0,4578	0,666290
RR X BL	0,003863	0,003539	1,0917	0,324773
RR X A	-0,000807	0,003539	-0,2280	0,828685
BL X A	-0,000039	0,003539	-0,0109	0,991713

Pelos resultados obtidos na ANOVA (Tabela 47), tem-se que o modelo ajustado para CEV em função de RR e BL é altamente significativo (p-valor <0,0001) com % de variação explicada igual a 99,96.

Tabela 47. ANOVA para a resposta CEV – Configuração A.

Fonte de Variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calc	p-valor
Regressão	2,9161	2	1,46	18562,77	<0,0001
Resíduo	0,000943	12	0,00		
Total	2,917037	14			

% de variação explicada (R^2) = 99,96; $F_{2; 12; 0,05} = 19,41$

Analisando a superfície de resposta e curvas de contorno geradas pelo modelo (Figuras 45 e 46) observa-se que altas razões de refluxo conduzem a um alto consumo de vapor.

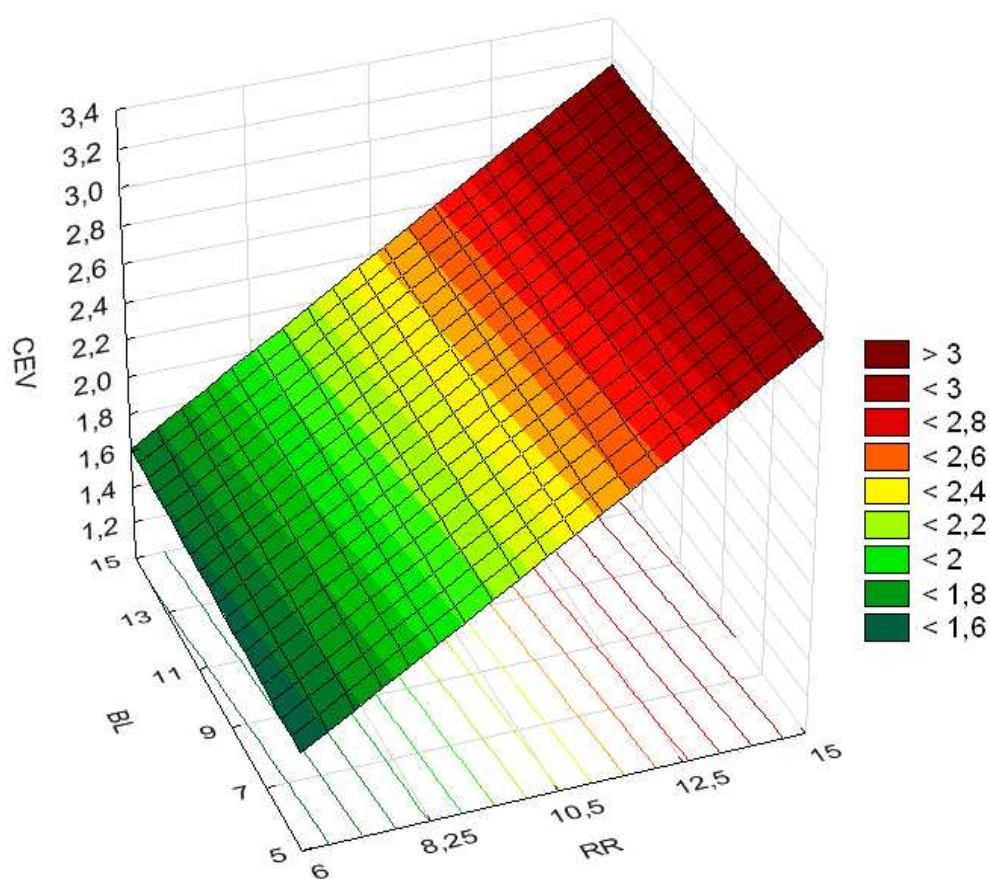


Figura 45. Superfície de resposta para CEV em função de BL e RR – Configuração A.

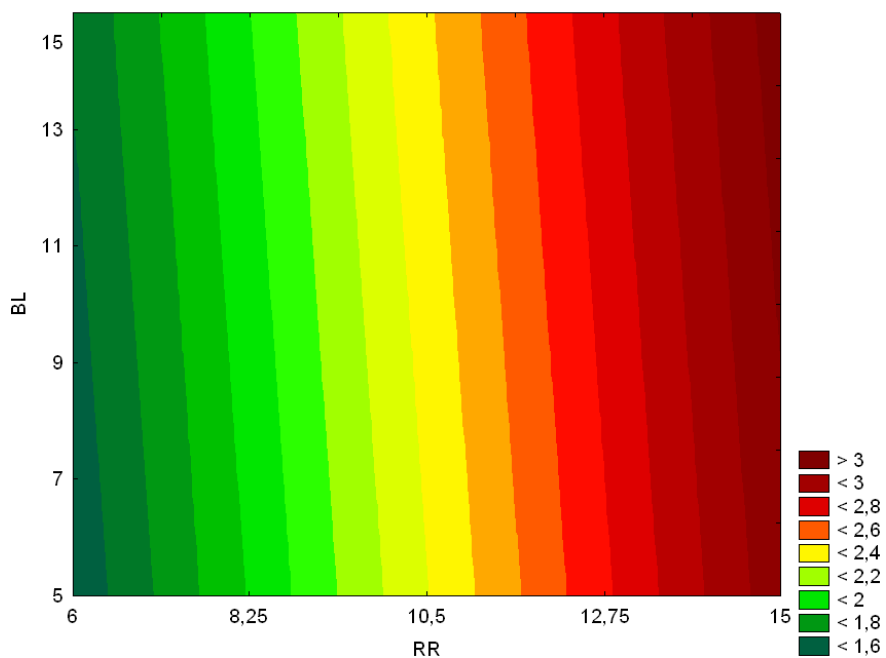


Figura 46. Curvas de contorno para CEV em função de RR e BL – Configuração A.

Como todos os ensaios levaram a uma condição desejável de pureza de produto de fundo definiu-se como ponto ótimo deste processo a menor razão de refluxo ($RR=6$), pois essa conduz a um menor gasto energético.

Com as condições ótimas determinadas (Tabela 48) através da análise das superfícies de respostas, realizou-se uma simulação nesse ponto a fim de verificar os valores para as respostas estudadas.

Tabela 48. Condição ótima de trabalho para a Configuração A

Variável Independente	Sigla	Valor
Número Pratos	N	30
Razão de Refluxo	RR	6
Vazão de fundo (kg/h)	B	67,77
Bandeja de retirada lateral	BL	5
Vazão de retirada lateral (kg/h)	VL	50
Bandeja de alimentação	A	21

As Tabelas 49 e 50 mostram os resultados obtidos na simulação e as Figuras 47 e 48 apresentam os perfis de temperatura e composição da fase líquida respectivamente, lembrando que o primeiro estágio representa o condensador e o último estágio o *reboiler*.

Tabela 49. Resultados ótimos para as respostas estudadas – Configuração A.

Resposta	Valor
Composição de Álcool Isoamílico (CI) (fração mássica)	0,8192
Recuperação de álcool Isoamílico (RE) (%)	99,68
Consumo específico de vapor (CEV) (kg vapor/kg produto)	1,5254

Tabela 50. Composição do produto final na condição ótima – Configuração A.

Componentes	Fração mássica
Água	1,75E-12
Isoamílico	0,8192
Amílico ativo	0,1781
Isobutanol	0,0002
Etanol	1,63E-07
Butanol	0,0020
Pentanol	0,0004
Propanol	8,17E-07
Metanol	2,35E-13

A composição de álcool isoamílico e amílico ativo (CIA) é de 0,9973 em fração mássica.

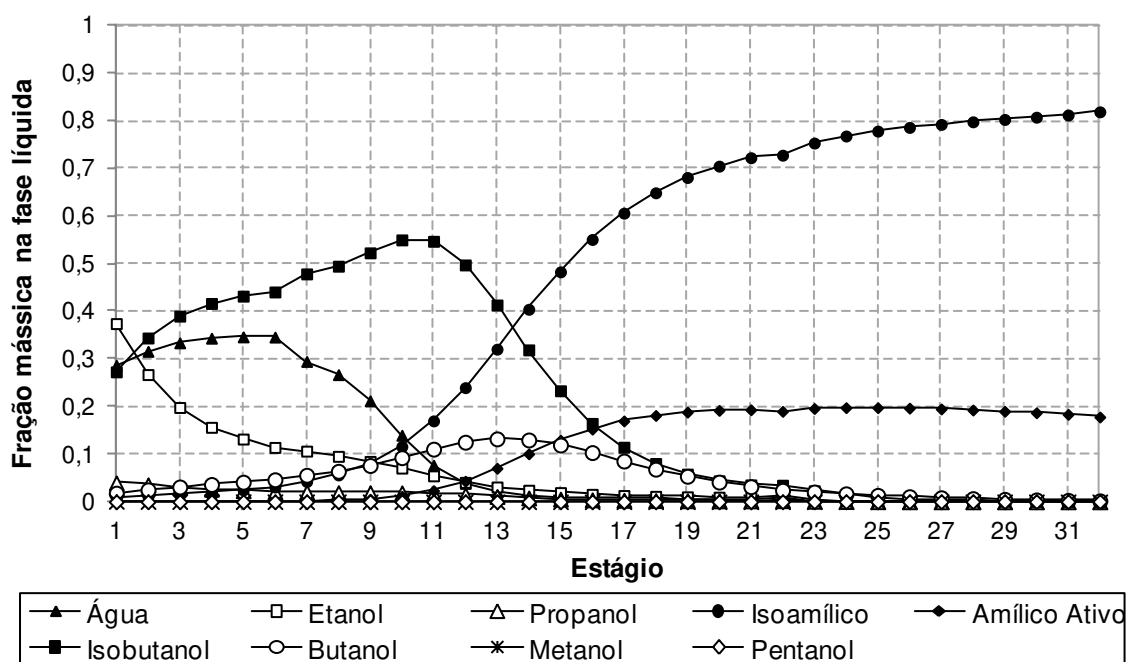


Figura 47. Perfil de composição da fase líquida da coluna - Configuração A.

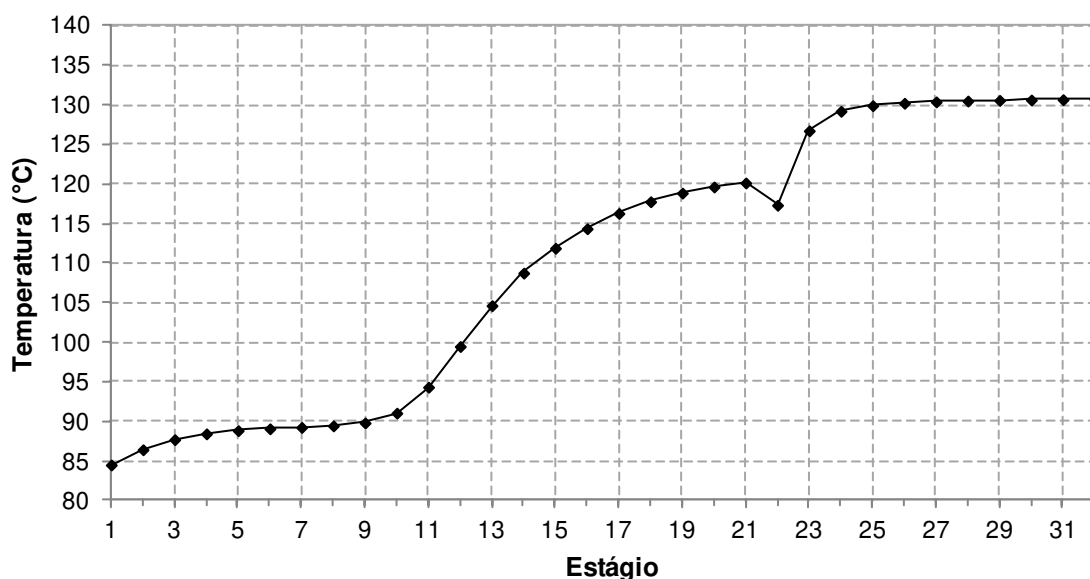


Figura 48. Perfil de temperatura da coluna - Configuração A.

4.7.2 Configuração B

Como mencionado anteriormente, é possível atingir uma elevada pureza de álcool isoamílico quando se utilizam baixas vazões em um processo que consiste de apenas uma coluna de destilação, como visualizado nos perfis B obtidos nas Figuras 37 e 38. Este sistema mostra-se pouco eficiente, uma vez que são atingidas baixas recuperações, devido à grande perda desse álcool pela corrente de topo da coluna.

Foi proposto um esquema incluindo uma segunda coluna de destilação com o intuito de recuperar o álcool isoamílico remanescente nessa corrente. Testes preliminares foram realizados e constatou-se que a corrente proveniente desta primeira coluna de destilação apresentava separação de fases a 25 °C, logo optou-se pela inclusão de um decantador para promover a remoção de parte da água presente nessa corrente, facilitando o processo de destilação da segunda coluna. Um esquema para esta proposta de configuração, denominada Configuração B é apresentada na Figura 49.

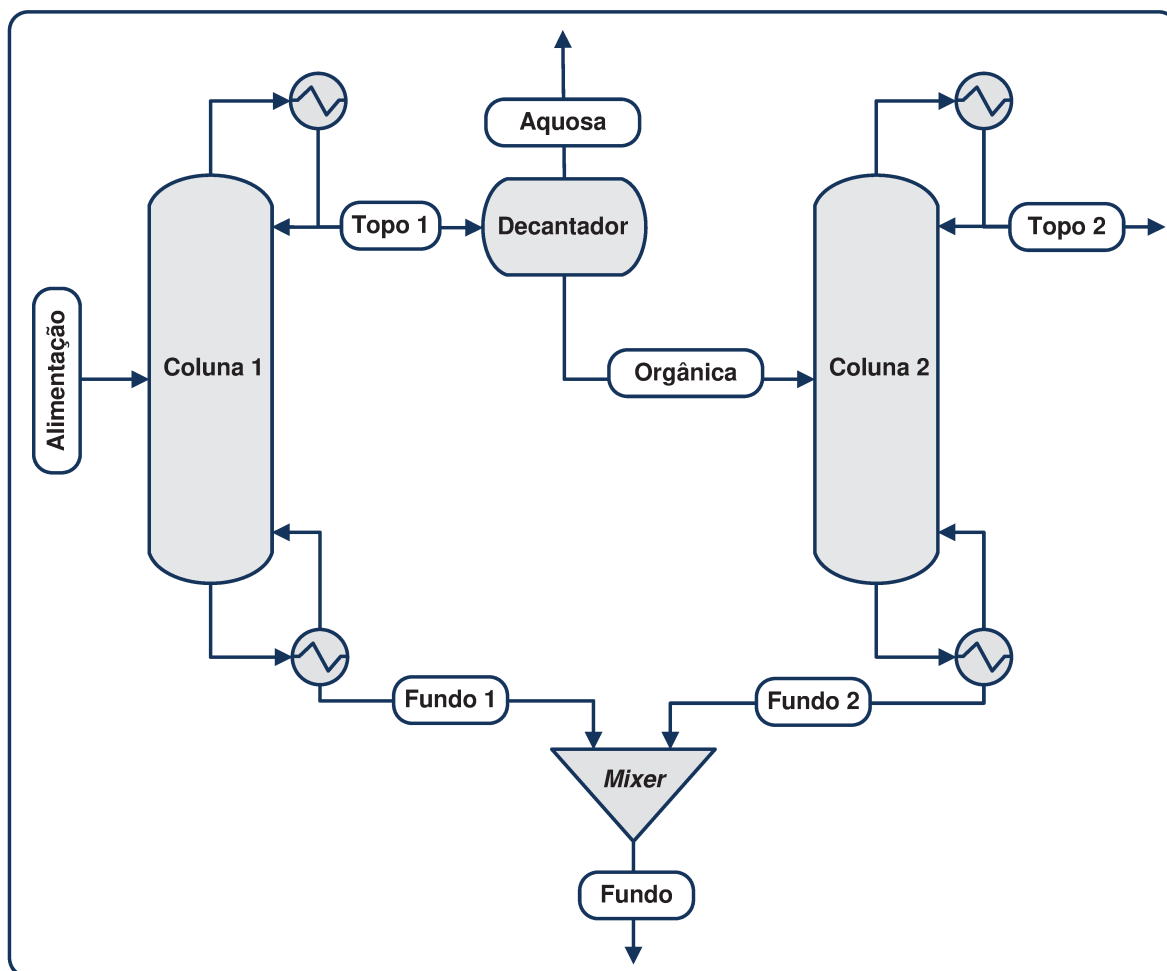


Figura 49. Fluxograma da Configuração B

Nessa configuração, a corrente de alimentação é inserida na Coluna 1, onde a corrente de fundo (Fundo 1) é rica em álcool isoamílico e a corrente de topo (Topo 1) é direcionada para um decantador, onde ocorre a formação de uma fase orgânica e uma aquosa. A segunda coluna recebe como alimentação a corrente orgânica (Orgânica), sendo que esta coluna tem por objetivo concentrar o restante de álcool isoamílico, que sai pelo fundo da mesma (Fundo 2). O produto final (Fundo) é obtido através da junção das correntes de fundo de cada coluna (Fundo 1 e Fundo 2).

Para definir as condições estruturais dessa configuração que possibilite a purificação do álcool isoamílico foi realizado um planejamento fatorial como descrito a seguir

4.7.2.1 Planejamento Fatorial para Configuração B

Para essa configuração, realizou-se, primeiramente, um delineamento fatorial fracionado para avaliar os efeitos das variáveis independentes, seguido de um DCCR para determinar as condições ótimas do processo.

1ª Etapa: Planejamento fatorial fracionado 2^{5-1} .

Foi utilizado um planejamento fracionado para avaliar o efeito de 6 variáveis: número de bandejas da coluna 1, razão de refluxo da coluna 1, vazão de fundo da coluna 1, número de estágios da coluna 2 e razão de refluxo da coluna 2. . A alimentação não foi avaliada nesse caso devido ao grande número de variáveis em questão, sendo que em ambas as colunas a alimentação foi realizada no meio das mesmas em todos os planejamentos descritos a seguir. O fato de não se avaliar a posição de alimentação pode não levar a uma configuração ótima, porém essa condição foi adotada com o objetivo de simplificar as análises. As condições de operação do decantador foram: pressão a 1 atm e temperatura igual a 25 °C.

As Tabelas 51 e 52 apresentam os valores usados em cada nível das variáveis e a matriz do planejamento 2^{5-1} com as respostas CI, RE e CEV. A vazão de fundo da segunda coluna (Coluna 2) foi definida como sendo a vazão total de álcool isoamílico e amílico ativo na alimentação do processo (67,77 kg/h) subtraída da vazão de produto de fundo da primeira coluna (Coluna 1).

Tabela 51. Valores utilizados no planejamento fatorial fracionado – Configuração B.

Variável	Sigla	-1	0	1
Numero estágios-coluna 1	N1	10	20	30
Razão de Refluxo-coluna 1	RR1	1	5,5	10
Vazão de fundo-coluna 1 (kg/h)	B	40	49,5	59
Numero estágios-coluna 2	N2	10	20	30
Razão de Refluxo-coluna 2	RR2	1	5,5	10

Tabela 52. Matriz do planejamento fracionado 2^{6-2} e as respostas CI, RE e CEV – Configuração B.

Ensaio	N	RR1	B	N2	RR2	CI	CEV*	RE (%)
1	-1	-1	-1	-1	1	0,8059	2,72	98,05
2	1	-1	-1	-1	-1	0,7967	1,50	96,94
3	-1	1	-1	-1	-1	0,7965	5,37	96,91
4	1	1	-1	-1	1	0,8071	6,59	98,20
5	-1	-1	1	-1	-1	0,8034	1,27	97,74
6	1	-1	1	-1	1	0,8119	2,37	98,78
7	-1	1	1	-1	1	0,8100	5,51	98,55
8	1	1	1	-1	-1	0,8090	4,42	98,43
9	-1	-1	-1	1	-1	0,8167	1,49	99,36
10	1	-1	-1	1	1	0,8196	2,71	99,72
11	-1	1	-1	1	1	0,8194	6,59	99,69
12	1	1	-1	1	-1	0,8176	5,39	99,48
13	-1	-1	1	1	1	0,8107	2,36	98,63
14	1	-1	1	1	-1	0,8186	1,28	99,60
15	-1	1	1	1	-1	0,8166	4,41	99,35
16	1	1	1	1	1	0,8196	5,48	99,72
17	0	0	0	0	0	0,8178	3,71	99,51

* kg vapor/kg produto.

As Tabelas 53, 54 e 55 apresentam os efeitos das variáveis sobre as respostas analisadas.

Tabela 53. Efeito das variáveis sobre a resposta CI – Configuração B.

Fatores	Efeito	Erro padrão	t(11)	p-valor
Média	0,811584	0,001096	740,4862	0,000000
N	0,002634	0,002259	1,1656	0,268420
RR1	0,001542	0,002259	0,6824	0,509100
B	0,002522	0,002259	1,1162	0,288128
N2	0,012285	0,002259	5,4370	0,000205
RR2	0,003630	0,002259	1,6068	0,136406

Tabela 54. Efeito das variáveis sobre a resposta RE – Configuração B.

Fatores	Efeito	Erro padrão	t(11)	p-valor
Média	98,74515	0,133352	740,4862	0,000000
N	0,32044	0,274912	1,1656	0,268420
RR1	0,18760	0,274912	0,6824	0,509100
B	0,30686	0,274912	1,1162	0,288128
N2	1,49469	0,274912	5,4370	0,000205
RR2	0,44172	0,274912	1,6068	0,136406

Tabela 55. Efeito das variáveis sobre a resposta CEV – Configuração B.

Fatores	Efeito	Erro padrão	t(11)	p-valor
Média	3,715520	0,055428	67,03330	0,000000
N	0,000379	0,114268	0,00332	0,997412
RR1	3,508728	0,114268	30,70621	0,000000
B	-0,656372	0,114268	-5,74416	0,000129
N2	-0,005230	0,114268	-0,04577	0,964313
RR2	1,147650	0,114268	10,04352	0,000001

Para as respostas CI e RE, apenas a variável número de bandejas da coluna 2 (N2) foi estatisticamente significativa ($p < 0,1$), apresentando um efeito positivo indicando que um aumento do número de bandejas desta coluna causa um aumento na composição de álcool isoamílico no produto de fundo (CI). Logo, o nível inferior desta variável foi deslocado para 20 no planejamento seguinte a fim de garantir a pureza desejada. Como a variável N1 não foi estatisticamente significativa para nenhuma das respostas foi fixada no ponto central ($N1=20$). Esta variável poderia ter sido fixada no seu nível inferior ($N1=10$) em função de diminuir custos construtivos, porém como objetivo de garantir uma maior pureza optou-se por não utilizar uma coluna com um número tão restrito de bandejas.

A variável vazão de fundo da coluna 1 (B), apesar de significativa para a resposta CEV foi fixada. Isto foi feito pois verificou-se um efeito muito pequeno desta variável frente ao efeito da variável razão de refluxo na resposta CEV, sendo então fixada, o que implicou na remoção da resposta RE do próximo planejamento, pois esta resposta estará diretamente relacionada com a composição de álcool isoamílico.

Para definir o valor da variável B, realizou-se uma série de simulações considerando um processo com apenas a coluna 1 e mantendo a razão de refluxo no ponto central. O objetivo foi encontrar o maior valor de vazão de fundo que possibilita um produto com alta pureza de álcool isoamílico nessa corrente, sem que ocorra formação de duas fases líquidas na coluna, visto que nesta situação a separação dos componentes é altamente prejudicada. Notou-se que a melhor opção é manter uma vazão de produto de fundo elevada para a coluna 1. Isso deve-se ao fato de a coluna 2 possuir como alimentação uma corrente com uma concentração de álcoois superiores muito elevada, que conduz a um processo de destilação mais complicado. Assim, garantindo uma vazão de produto de fundo maior na coluna 1 é possível obter um produto final com uma menor concentração de impurezas. Foi verificado que o máximo valor de vazão de fundo sem formação de duas fases na coluna foi 59 kg/h. Logo, B foi fixado neste valor e a vazão de fundo da coluna 2 foi fixado em 8,77 kg/h, sendo que a soma dessas duas vazões representam a vazão total de álcool isoamílico e amílico ativo da corrente de alimentação do processo.

As variáveis razão de refluxo da coluna 1 (RR1) e da coluna 2 (RR2) foram fixadas na condição inferior cujo valor é 5, com o objetivo de obter ensaios com menores consumos específicos de vapor, pois verificou-se neste planejamento que era possível obter a pureza desejada com razões de refluxo menores.

2ª Etapa: Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2³.

Com os níveis das variáveis definidos como explicados anteriormente e apresentados na Tabela 56, foi empregado um DCCR 2³ com 6 ensaios nos pontos axiais e um no ponto central totalizando 15 ensaios

Na Tabela 57, encontra-se os matriz utilizada bem como os resultados obtidos para as respostas CI e CEV.

Tabela 56. Valores utilizados no DCCR – Configuração B.

Variável	Sigla	- α	-1	0	1	+ α
Numero Estagios coluna 2	N2	20	22	25	28	30
Razão de Refluxo coluna 1	RR1	1	1,81	3	4,19	5
Razão de Refluxo coluna 2	RR2	1	1,81	3	4,19	5

Tabela 57. Matriz do DCCR – Configuração B.

Ensaio	N2	RR1	RR2	CI	CEV*
1	-1	-1	-1	0,8178	1,66
2	1	-1	-1	0,8186	1,66
3	-1	1	-1	0,8180	2,49
4	1	1	-1	0,8187	2,49
5	-1	-1	1	0,8182	1,95
6	1	-1	1	0,8188	1,95
7	-1	1	1	0,8183	2,78
8	1	1	1	0,8189	2,78
9	-1,67	0	0	0,8177	2,22
10	1,67	0	0	0,8189	2,22
11	0	-1,68	0	0,8184	1,52
12	0	1,68	0	0,8187	2,92
13	0	0	-1,68	0,8182	1,98
14	0	0	1,68	0,8188	2,46
15	0	0	0	0,8187	2,22

* kg vapor/kg produto.

Análise sobre o fator composição de isoamílico (CI)

A Tabela 58 apresenta os resultados para os coeficientes de regressão para a variável CI. Nesse caso, as variáveis significativas ($p < 0,05$) foram N2, RR1 e RR2. O modelo com as variáveis codificadas considerando-se apenas os termos significativos é:

$$CI = 0,818587 + 0,000340 \cdot N2 - 0,000099 N2^2 + 0,00007 \cdot RR1 + 0,000146 \cdot RR2 - 0,000058 \cdot RR2^2$$

Tabela 58. Coeficiente de regressão do DCCR para CI – Configuração B.

Fatores	Coef. de Regressão	Erro padrão	t(5)	p-valor
Média	0,818681	0,000068	12080,03	0,000000
N2 (L)	0,000340	0,000019	18,35	0,000009
N2 (Q)	-0,000128	0,000028	-4,58	0,005935
RR1 (L)	0,000070	0,000018	3,77	0,013072
RR1 (Q)	-0,000046	0,000028	-1,67	0,156683
RR2 (L)	0,000146	0,000018	7,93	0,000514
RR2 (Q)	-0,000087	0,000028	-3,14	0,025650
N2 X RR1	-0,000009	0,000024	-0,38	0,720531
N2 X RR2	-0,000043	0,000024	-1,77	0,136308
RR1 X RR2	-0,000015	0,000024	-0,60	0,572121

Abaixo tem-se a Tabela 59 que apresenta a análise de variância para o modelo acima.

Tabela 59. ANOVA para CI – Configuração B

Fonte de Variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calc	p-valor
Regressao	0,00000203	5	4,06E-07	68,57	<0,0001
Residuo	0,00000005	9	5,92E-09		
Total	0,000002	14			

% de variação explicada (R^2) = 97,44; $F_{5; 9; 0,05} = 4,77$

Pela análise da ANOVA, pode-se verificar que o modelo é satisfatório, possuindo um F_{calc} maior que o F_{tabelado} , além de uma boa porcentagem de variação explicada ($R^2=97,44$). As Figuras 50 e 51 foram construídas a partir do modelo apresentado. Nota-se pela análise das figuras que um maior número de bandejas para a coluna 2 e uma maior razão de refluxo para essa coluna conduzem à uma maior concentração de álcool isoamílico.

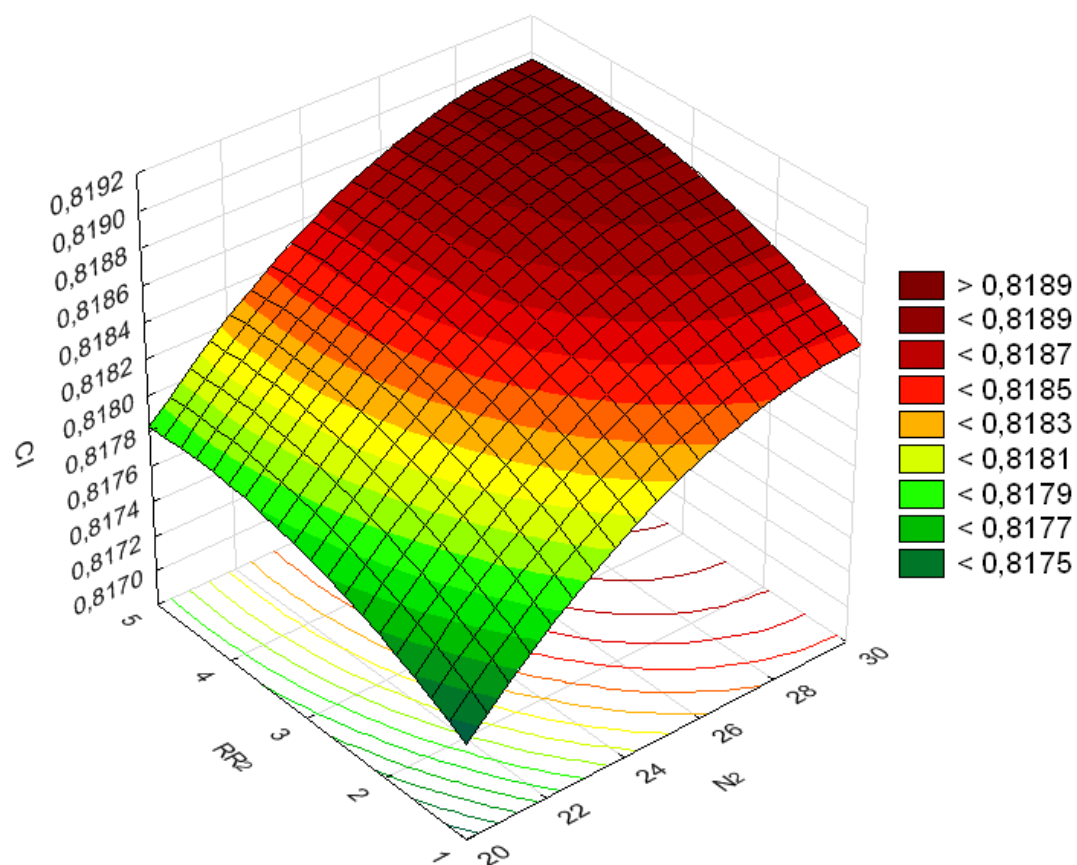


Figura 50. Superfície de respostas para CI em função de RR2 e N2.

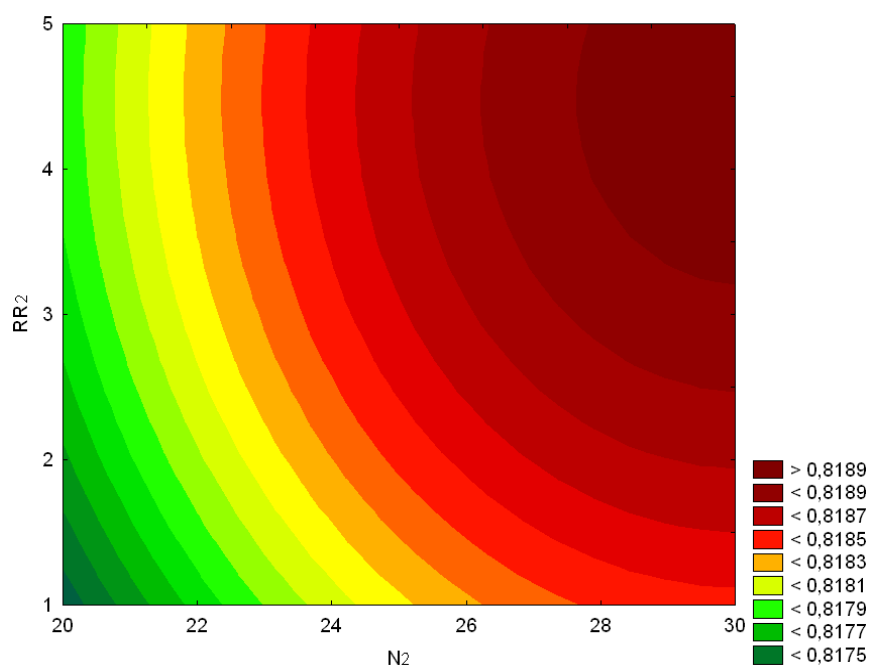


Figura 51. Curvas de contorno para CI em função de RR2 e N2.

Análise sobre o fator consumo específico de vapor (CEV)

Analisando-se os coeficientes de regressão (Tabela 60) para a variável CEV, observa-se que apenas as variáveis RR1 e RR2 foram estatisticamente significativas. O modelo com as variáveis codificadas incluindo somente os termos estatisticamente significativos ($p < 0,05$) é expresso por:

$$\text{CEV} = 2,219276 + 0,414429 \cdot \text{RR1} + 0,143997 \cdot \text{RR2} - 0,000281 \cdot \text{RR1} \cdot \text{RR2}$$

Tabela 60. Coeficientes de regressão para a resposta CEV — Configuração B.

Fatores	Coef. de Regressão	Erro padrão	t(5)	p-valor
Média	2,219198	0,000118	18732,97	0,000000
N2 (L)	0,000006	0,000032	0,19	0,859360
N2 (Q)	0,000000	0,000049	-0,01	0,992478
RR1 (L)	0,414429	0,000032	12830,80	0,000000
RR1 (Q)	0,000087	0,000048	1,81	0,130691
RR2 (L)	0,143997	0,000032	4458,18	0,000000
RR2 (Q)	-0,000001	0,000048	-0,02	0,985134
N2 X RR1	-0,000001	0,000042	-0,02	0,984400
N2 X RR2	-0,000007	0,000042	-0,17	0,874238
RR1 X RR 2	-0,000281	0,000042	-6,65	0,001157

Pode-se observar que a variável RR1 possui um maior efeito sobre a resposta CEV que a variável RR2. Isso se deve ao fato de que as vazões presentes na coluna 1 são bem maiores do que na coluna 2, portanto é necessário uma maior quantidade de energia para manter a taxa de evaporação do *reboiler*.

A ANOVA (Tabela 61) apresenta uma variação explicada de 100 % e F calculado altamente significativo ($p < 0,0001$), assim é possível construir as superfícies de resposta e curvas de contorno do CEV em função de RR1 e RR2 (Figuras 52 e 53).

Tabela 61. ANOVA para CEV - – Configuração B.

Fonte de Variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calc	p-valor
Regressao	2,6264	3	8,75E-01	59676161,63	<0,0001
Resíduo	0,0000002	11	1,47E-08		
Total	2,626448	14			

% de variação explicada (R^2) = 100; $F_{3; 11; 0,05} = 5,94$

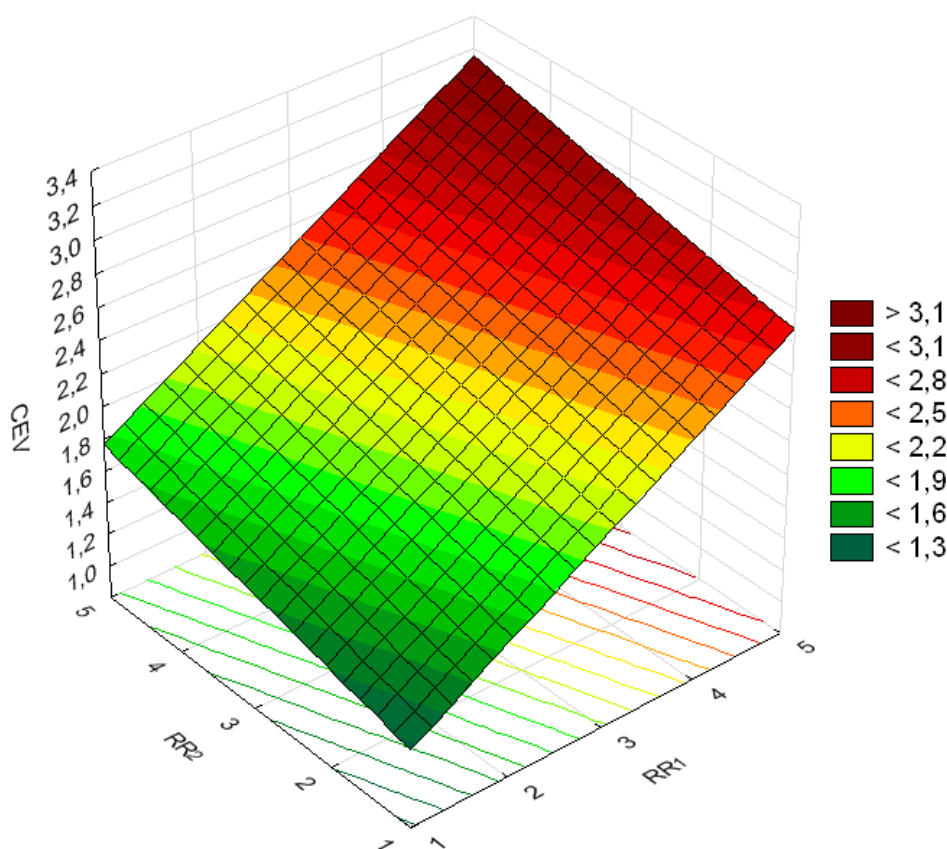


Figura 52. Superfície de resposta para CEV em função de RR1 e RR2.

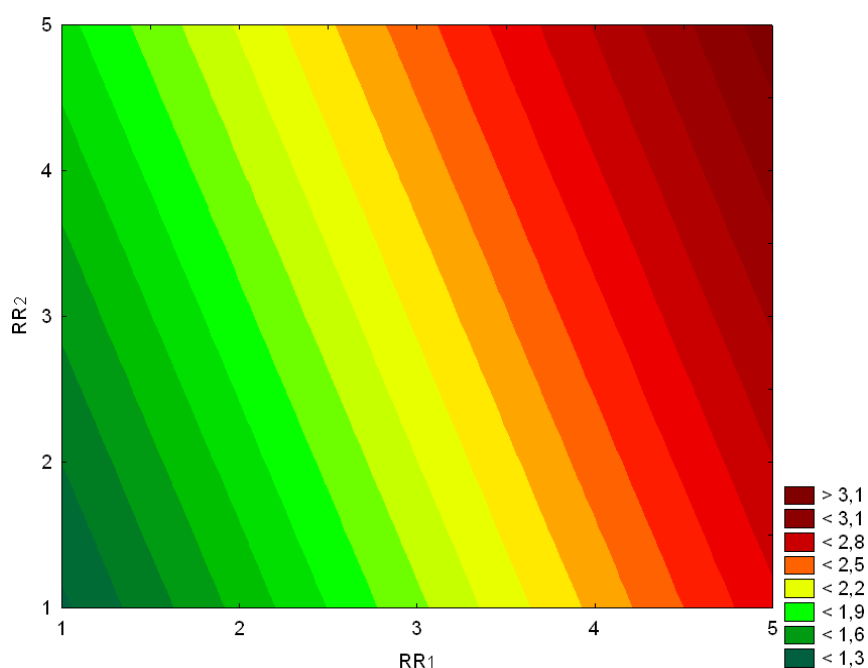


Figura 53. Curvas de contorno para CEV em função de RR1 e RR2

Analisando as superfícies de resposta para as duas variáveis estudadas, conclui-se que para atingir uma alta pureza com baixo consumo de vapor é necessário um número de bandejas para a coluna 2 igual a 28, uma razão de refluxo na coluna 2 igual a 2 e na coluna 1 igual a 1.

Com as condições ótimas determinadas (Tabela 62) através da análise das respostas, realizou-se uma simulação nesse ponto a fim de verificar os valores para as respostas estudadas.

Tabela 62. Condição ótima de trabalho para a Configuração B.

Variável Independente	Sigla	Valor
Numero Estagios coluna 1	N1	20
Razão de Refluxo coluna 1	RR1	1
Vazão de fundo coluna 1 (kg/h)	B	59
Numero Estagios coluna 2	N2	28
Razão de Refluxo coluna 2	RR2	2

As Tabelas 63 e 64 mostram os resultados obtidos na simulação e as Figuras 54, 55, 56 e 57 apresentam os perfis de temperatura e composição da fase líquida respectivamente, recordando que o primeiro estágio representa o condensador e o ultimo estágio o *reboiler*.

Tabela 63. Resultados ótimos para as respostas estudadas – Configuração B.

Resposta	Valor
Composição de Álcool Isoamílico (CI) (fração mássica)	0,8185
Recuperação de álcool Isoamílico (RE) (%)	99,59
Consumo específico de vapor (CEV) (kg vapor/kg produto)	1,3861

Tabela 64. Composição do produto de final na condição ótima – Configuração B.

Componentes	Fração mássica
Água	1,41E-12
Isoamílico	0,8185
Amílico ativo	0,1781
Isobutanol	0,0005
Etanol	2,57E-07
Butanol	0,0024
Pentanol	0,0004
Propanol	1,59E-06
Metanol	2,59E-13

A composição considerando os dois isômeros (álcool isoamílico e amílico ativo) é de 0,9966 em fração mássica.

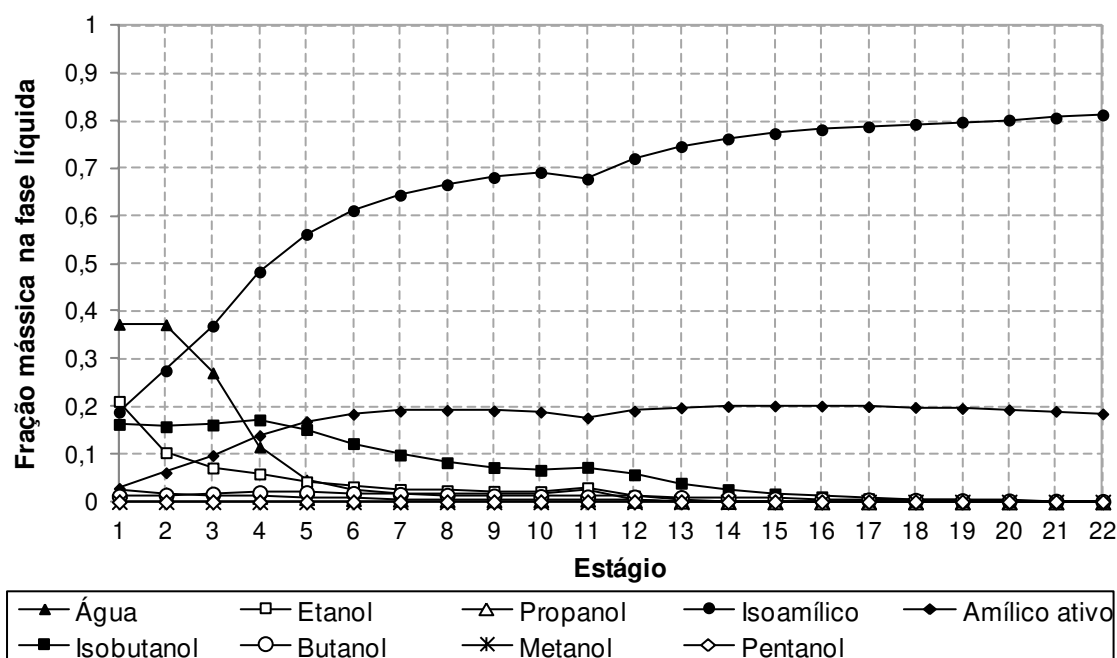


Figura 54. Composição da fase líquida da coluna1 - Configuração B.

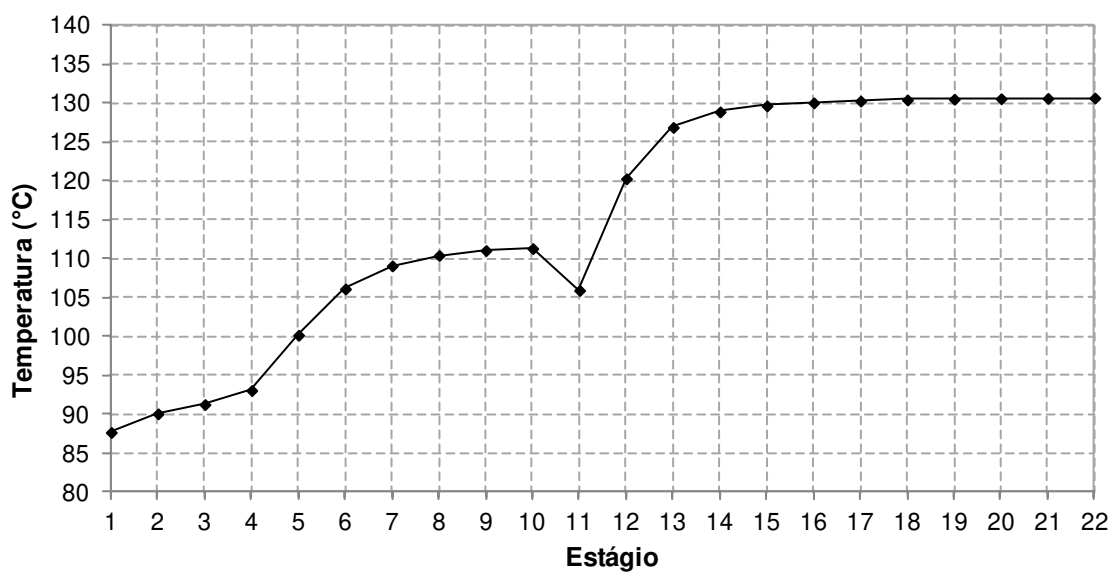


Figura 55. Perfil de temperatura da coluna 1 - Configuração B.

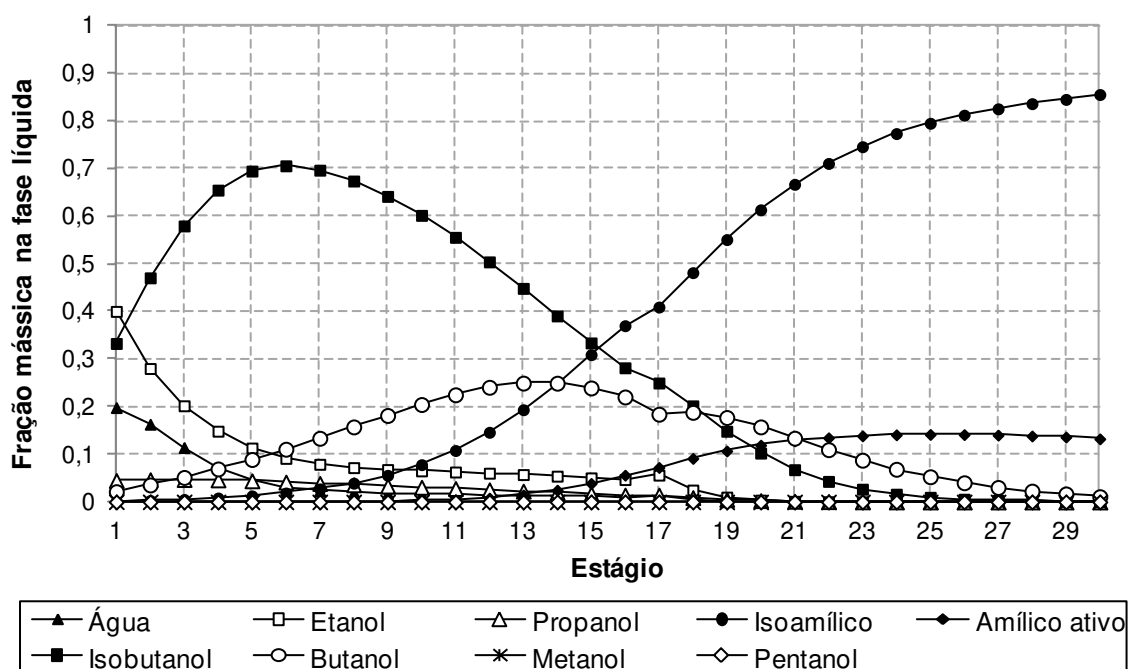


Figura 56. Composição da fase líquida para coluna 2 - Configuração B

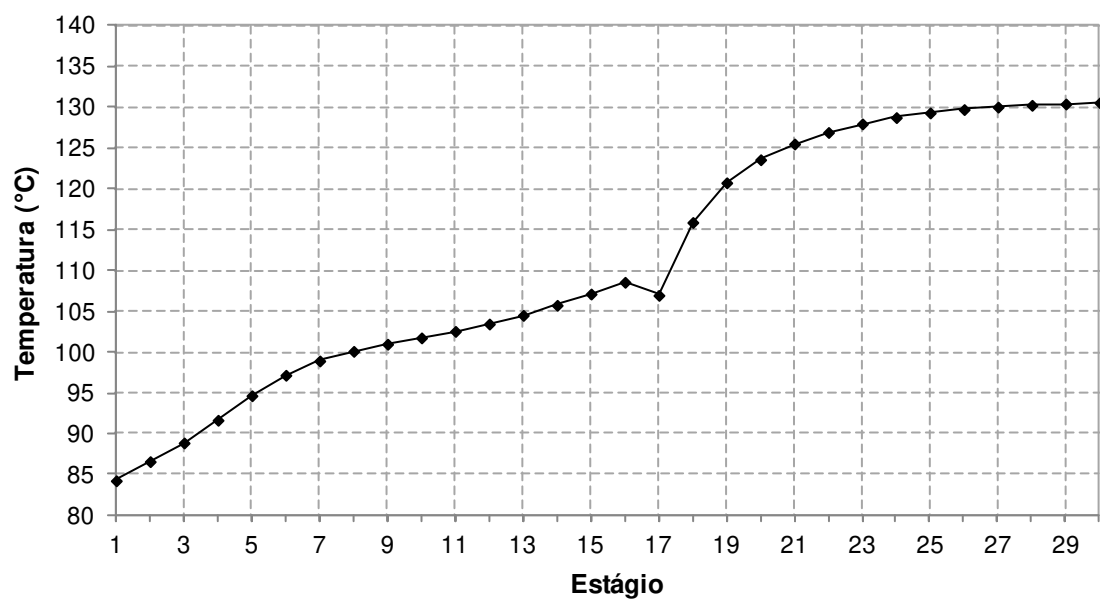


Figura 57. Perfil de temperatura da coluna 2 - Configuração B.

4.7.3 Padronização da composição da corrente de produto final

Para tornar possível a comparação das duas configurações propostas, foi realizado uma padronização da composição do álcool isoamílico e álcool amílico ativo na corrente de produto final. Adotou-se um critério onde a soma das composições de álcool isoamílico e amílico ativo (CIA) nessa corrente deveria ser superior a 0,996. Para isso, realizou-se modificações nas razões de refluxo das colunas de destilação de ambas as configurações partindo das simulações do ponto ótimo do planejamento de cada uma.

Para a Configuração A, que dispunha de apenas uma coluna de destilação, foi necessário diminuir a razão de refluxo, uma vez que no ponto ótimo o valor de CIA era de 0,9973 em fração mássica. O valor da razão de refluxo foi reduzido de 6 para 3,7.

Já para a Configuração B, como possuía duas colunas de destilação, foi utilizado uma ferramenta de análise de sensibilidade do simulador *Aspen Plus* para determinar a razão de refluxo de ambas as colunas. As razões de refluxo foram variadas no intervalo de 0,05 a 2 com incrementos de 0,1. Essa ferramenta realiza a simulação de todas as combinações possíveis, onde foram especificadas como resposta as concentrações de álcool isoamílico e álcool amílico ativo na corrente de produto final, além do consumo energético do *reboiler* de cada coluna. Foram, primeiramente, selecionadas apenas as combinações de Razão de Refluxo que resultaram em CIA maior que 0,996. Dentre essas, foi escolhida a combinação que implicou em um menor consumo energético, encontrando-se valores de 0,7 para a razão de refluxo 1 e 1,05 para a Razão de Refluxo 2. As Tabelas 65 e 66 apresentam os resultados para ambas as configurações e a composição do produto final, respectivamente.

Tabela 65. Respostas para padronização das correntes de produto final.

Resposta	Configuração A	Configuração B
Composição de Isoamílico + Amílico ativo (CIA)	0,996	0,996
Composição de Álcool isoamílico (CI)	0,8179	0,8179
Composição de Álcool amílico ativo (CA)	0,1781	0,1781
Recuperação de álcool Isoamílico (RE) (%)	99,50	99,50
Consumo específico de vapor (CEV) (kg vapor/kg produto)	1,136	1,165

Tabela 66. Composição da corrente de produto final após padronização

Componentes	Configuração A	Configuração B
Água	7,59E-12	4,12E-12
Álcool isoamílico	0,8179	0,8179
Álcool amílico ativo	0,1781	0,1781
Isobutanol	0,0007	0,0010
Etanol	5,17E-07	5,47E-07
Butanol	0,0028	0,0026
Pentanol	0,0004	0,0004
Propanol	2,51E-06	3,19E-06
Metanol	9,88E-13	7,07E-13

Observa-se que os resultados obtidos para ambas as configurações são bem próximos, com exceção do resultado encontrado para CEV, cujo valor encontrado para a Configuração B foi um pouco superior que o da Configuração A.

4.7.4 Integrações Térmicas

Nos estudos efetuados anteriormente, foi especificada a temperatura dos decantadores de ambas as configurações em 25 °C. Na prática, deve-se resfriar a corrente que será encaminhada para o decantador, uma vez que ela está a uma temperatura mais elevada. Com este objetivo, foram realizadas simulações inserindo um trocador de calor em ambas as configurações propostas, sendo que neste primeiro caso não foi efetuada nenhuma integração térmica. Os resultados obtidos dessas simulações foram nomeados de Referência A e Referência B, relacionados à Configuração A e Configuração B, respectivamente, e serão apresentados em seguida.

Foram identificadas possibilidades de integração térmica em algumas correntes de ambas as configurações. Essa integração tem por objetivo reduzir o consumo energético do processo através da implantação de trocadores de calor.

Em todos os processos a seguir foi utilizado o trocador de calor tipo casco e tubo. Nas simulações foi especificada a temperatura de saída de uma das correntes, obtendo como resultado a temperatura de saída da outra corrente, o calor trocado e a área necessária para promover essa troca.

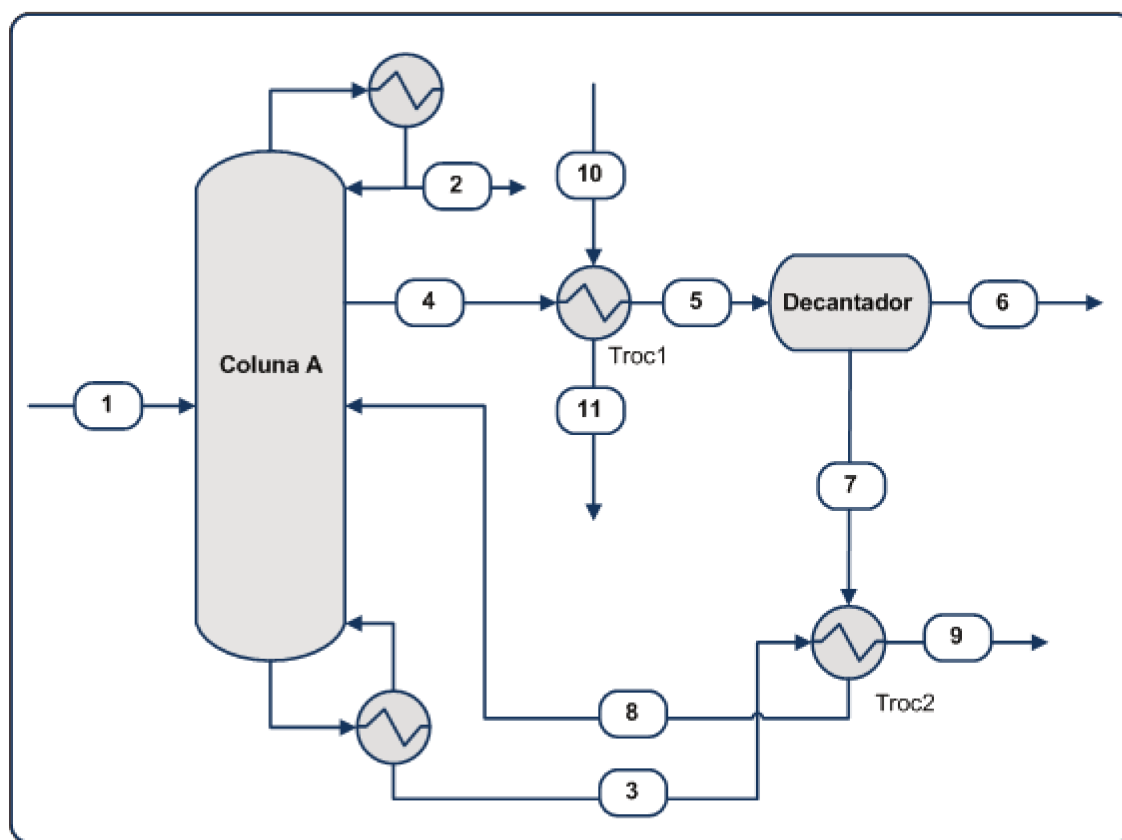
Para cada configuração, foram realizadas 2 propostas de integração térmica: uma para recuperar a energia contida nas correntes de produto de fundo, e uma segunda, que além de englobar a proposta anterior, tem por finalidade regenerar o calor entre as correntes de entrada e saída do decantador.

Configuração A

Para a Configuração A, foi definido que o decantador operasse a 25 °C, logo, é necessário que a corrente de retirada lateral seja resfriada até essa temperatura. Para resfriar esta corrente foi sugerida a implantação de um único trocador de calor (Troc 1), este processo foi nomeado de Referência A. Água a uma temperatura de 20 °C foi utilizada como fluido de resfriamento. Como a corrente de saída lateral possui uma vazão de 50 kg/h, foi utilizada uma vazão de entrada de fluido de resfriamento duas vezes maior (100 kg/h). Foi especificada na simulação a temperatura de saída do fluido quente (25 °C).

A primeira proposta (Proposta 1A) baseou-se na idéia de aproveitar parte da energia contida na corrente de fundo, que se encontra em uma temperatura mais elevada, para aquecer a corrente orgânica que retorna à coluna. Um esquema desta proposta de configuração está apresentado na Figura 58. O trocador de calor 1 (Troc1) permaneceu com as mesmas especificações da Referência A. Para o trocador de calor 2 (Troc 2) foi especificado que a temperatura da corrente 8 deveria ser próxima à temperatura da bandeja (87 °C).

Para regenerar o calor entre as correntes de entrada e saída do decantador foi indicada uma segunda proposta (Proposta 2A) cujos detalhes da configuração encontram-se na Figura 59. As especificações dos trocadores de calor 1 e 2 mantiveram-se as mesmas explicadas anteriormente. Para o trocador de calor 3 (Troc 3) a condição especificada foi que a corrente 13' fosse resfriada até 30 °C. Este valor foi determinado para garantir uma diferença de temperatura de 5 °C entre os fluidos na entrada do trocador de calor.



Legenda:

1 – Alimentação

2 – Produto de topo

3 – Produto de fundo

4 – Retirada lateral

5 – Retirada lateral resfriada

6 – Corrente aquosa

7 – Corrente orgânica

8 – Corrente orgânica aquecida

9 – Produto de fundo resfriado

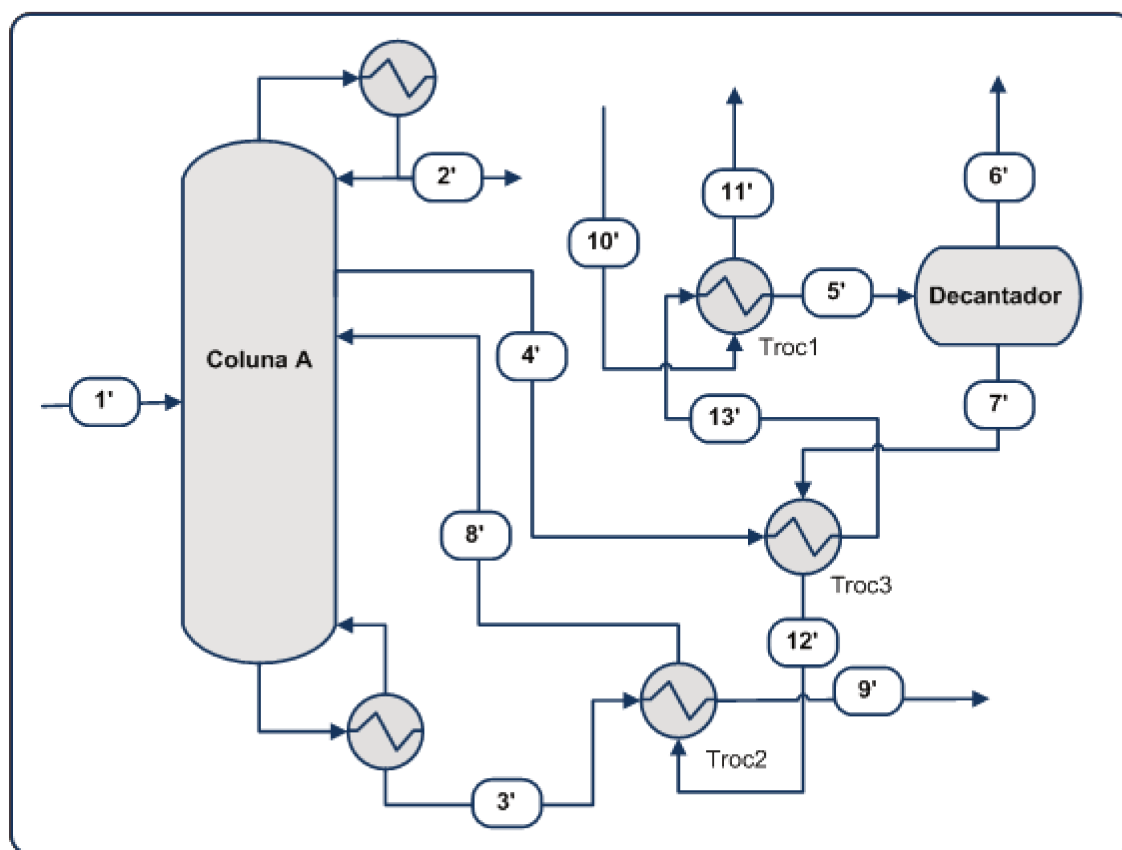
10 – Entrada de água de resfriamento

11 – Saída de água de resfriamento

Troc 1 – Trocador de calor 1

Troc 2 – Trocador de calor 2

Figura 58. Fluxograma da Proposta 1A- Configuração A

**Legenda:**

1' – Alimentação
 2' – Produto de topo
 3' – Produto de fundo
 4' – Retirada lateral
 5' – Retirada lateral resfriada
 6' – Corrente aquosa
 7' – Corrente orgânica
 8' – Corrente orgânica aquecida

9' – Produto de fundo resfriado
 10' – Entrada de água de resfriamento
 11' – Saída de água de resfriamento
 12' – Corrente orgânica pré-aquecida
 13' – Retirada lateral pré-resfriada
 Troc 1 – Trocador de calor 1
 Troc 2 – Trocador de calor 2
 Troc 3 – Trocador de calor 3

Figura 59. Fluxograma da Proposta 2A – Configuração A

Os resultados obtidos para a Referência e para as 2 propostas estão apresentados na Tabela 67, onde T_e e T_s são as temperaturas das correntes de entrada e saída do trocador de calor; Q_{trocador} é a energia relacionada aos trocadores de calor; Q_{reboiler} é a energia gasta no reboiler e A refere-se à área de troca calculada pelo simulador.

A utilização de integração térmica referente à Proposta 1A possibilitou uma redução de 9 % no consumo específico de vapor do processo em relação à Referência A.

A Proposta 2A resultou em um mesmo valor de CEV obtido para a Proposta 1A. A vantagem da inclusão desse terceiro trocador de calor (Troc 3) é a obtenção de um fluido de resfriamento de saída com uma temperatura não muito elevada (22,9 °C), inferior a temperatura encontrada para a Proposta 1A (55,9 °C). Neste caso, o consumo de energia para resfriar a água que recircularia no processo seria menor.

Tabela 67. Dados da integração térmica para a Configuração A.

Trocador de Calor	Corrente Quente				Corrente Fria				Q _{Trocador} (kcal/h)	Q _{Reboiler} (kcal/h)	CEV*	A (m²)
	T _{q,e} (°C)	N° da corrente	T _{q,s} (°C)	N° da corrente	T _{f,e} (°C)	N° da corrente	T _{f,s} (°C)	N° da corrente				
Referência A												
Troc1	88,9		25		20		56		3289,4	40734,3	1,1358	0,3038
Proposta 1A												
Troc1	88,9	4	25	5	20	10	55,9	11	3284,2	37071,9	1,0337	0,3029
Troc2	130,7	3	56,1	9	25	7	87	8	3675,9			0,1357
Proposta 2A												
Troc1	30	13'	25	5'	20	10'	22,9	11'	260,2			0,0594
Troc2	130,7	3'	118,1	9'	72,7	12'	87	8'	651,8	37071,9	1,0337	0,02
Troc3	88,9	4'	30	13'	25	7'	72,7	12'	3024,1			0,4333

* kg vapor/kg produto.

Configuração B

Um procedimento idêntico ao adotado anteriormente foi utilizado para propor opções de integração térmica para a Configuração B, exceto por algumas modificações.

Para a Referência B, foi especificado a vazão de água fria do trocador de calor 1 (Troc1) igual a 82 kg/h que corresponde ao dobro da vazão da corrente de topo.

Um esquema da configuração da Proposta 1B está apresentado na Figura 60. Para o trocador de calor 2, foi estabelecido que a corrente de alimentação da coluna 2 (corrente 7) atingisse a temperatura de 95 °C, valor encontrado para a temperatura da bandeja de alimentação em uma simulação preliminar. Neste processo, utilizou a misturas das correntes de fundo de ambas as colunas como corrente de entrada do trocador 2.

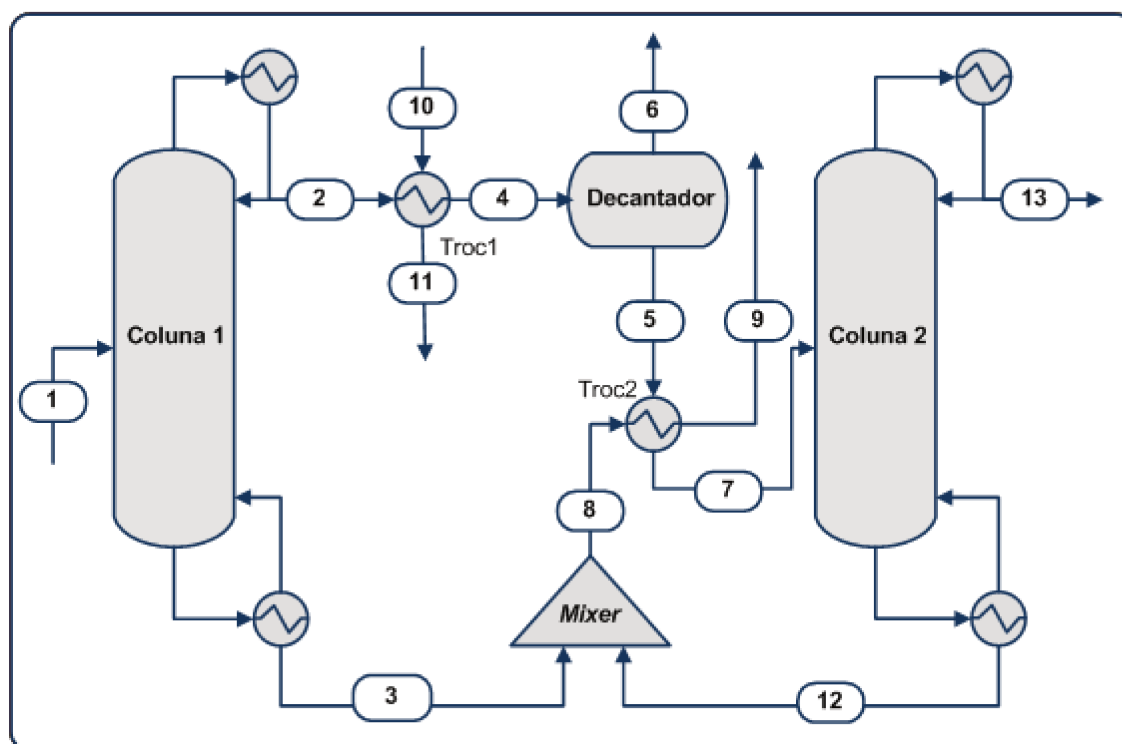
Para a Proposta 2B, foram mantidas as mesmas especificações dos trocadores de calor da Proposta 1B, onde o esquema encontra-se na Figura 61. Nota-se a inclusão do trocador de calor 3 (Troc 3), que também tem por finalidade regenerar o calor entre as correntes de entrada e saída do decantador.

Na Tabela 68 estão apresentados os resultados para cada proposta analisada e para a Referência B. Os valores das composições das correntes também não sofreram nenhuma alteração.

As mesmas conclusões obtidas para o processo de integração térmica da Configuração A são válidas para a Configuração B, onde é possível observar o mesmo valor de CEV para a Proposta 1B e para a Proposta 2B, onde a Proposta 2B tem a mesma finalidade explicada anteriormente.

Nesse caso, observou-se uma diminuição de 11,9 % no consumo específico de vapor da Proposta 1B em relação à Referência B.

Uma comparação mais detalhada sobre as configurações será realizada posteriormente.



Legenda:

1 – Alimentação

2 – Produto de topo1

3 – Produto de fundo1

4 – Produto de topo1 resfriado

5 – Corrente orgânica

6 – Corrente aquosa

7 – Corrente orgânica aquecida

8 – Produto de fundo total (Fundo1+Fundo2)

9 – Produto de fundo total resfriado

10 – Entrada de água de resfriamento

11 – Saída de água de resfriamento

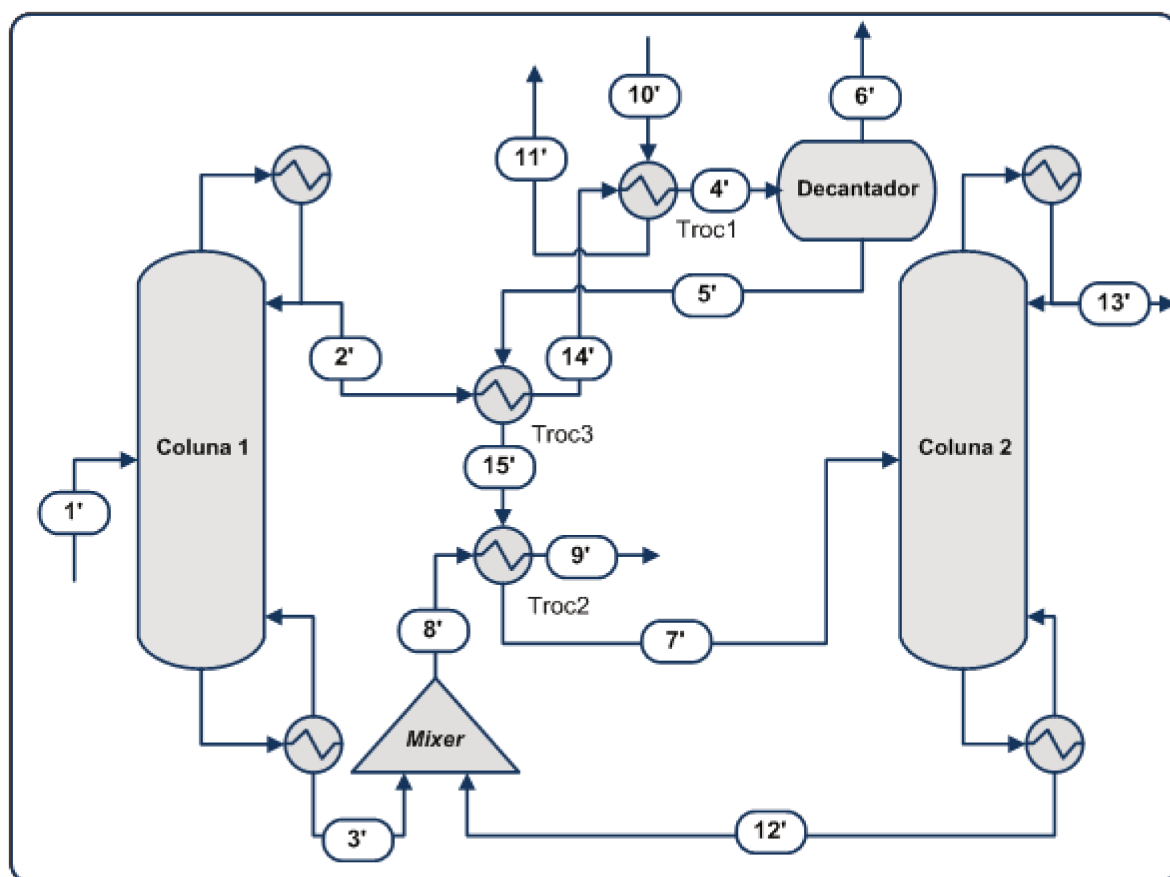
12 – Produto de fundo2

13 – Produto de topo2

Troc 1 – Trocador de calor 1

Troc 2 – Trocador de calor 2

Figura 60. Fluxograma da Proposta 1B – Configuração B

**Legenda:**

1' – Alimentação

2' – Produto de topo1

3' – Produto de fundo1

4' – Produto de topo1 resfriado

5' – Corrente orgânica

6' – Corrente aquosa

7' – Corrente orgânica aquecida

8' – Produto de fundo total (Fundo1+Fundo2)

9' – Produto de fundo total resfriado

10' – Entrada de água de resfriamento

11' – Saída de água de resfriamento

12' – Produto de fundo2

13' – Produto de topo2

14' – Produto de topo1 pré-resfriado

15' – Corrente orgânica pré-aquecida

Troc 1 – Trocador de calor 1

Troc 2 – Trocador de calor 2

Troc 3 – Trocador de calor 3

Figura 61. Fluxograma Proposta 2B – Configuração B.

Tabela 68. Dados da integração térmica para a Configuração B.

Trocador de Calor	Corrente Quente				Corrente Fria				Q _{Trocador} (kcal/h)	Q _{Reboiler1} (kcal/h)	Q _{Reboiler2} (kcal/h)	CEV*	A (m²)
	T _{q,e} (°C)	Nº da corrente	T _{q,s} (°C)	Nº da corrente	T _{f,e} (°C)	Nº da corrente	T _{f,s} (°C)	Nº da corrente					
Referência B													
Troc1	87,7		25		20		54,8		2602,2	30735,6	11056,6	1,1653	0,2403
Proposta 1B													
Troc1	87,7	2	25	4	20	10	54,8	11	2602,2	30735,6	6076,4	1,0264	0,2403
Troc2	130,7	8	28	9	25	5	94,5	7	4979,4				1,2598
Proposta 2B													
Troc1	30	14'	25	4'	20	10'	22,9	11'	209,8				0,048
Troc2	130,7	8'	79,1	9'	70,6	15'	94,5	7'	2586,9	30735,6	6076,4	1,0264	0,3191
Troc3	87,7	2'	30	14'	25	5'	70,6	15'	2392,4				0,3324

* kg vapor/kg produto.

4.7.5 Perturbação da Alimentação

A finalidade de avaliar perturbações na alimentação deve-se ao fato do óleo fúsel não ser uma mistura com composição padrão, podendo sofrer oscilações na sua composição.

Com o objetivo de verificar a flexibilidade das configurações A e B, foram efetuadas simulações com alimentações de óleo fúsel de diferentes composições. A alimentação utilizada para desenvolver as propostas anteriores foi nomeada de alimentação padrão, e foram testadas adicionalmente mais duas composições de alimentação, intituladas de perturbação da alimentação 1 e perturbação da alimentação 2.

Partiu-se das simulações com integração térmica sugerida na Proposta 2 para ambas as configurações, utilizando-se as mesmas condições construtivas e ajustando as condições operacionais para cada equipamento. As áreas calculadas pelo simulador para os trocadores de calor no item anterior foram utilizadas na especificação dessa operação nos itens a seguir.

4.7.5.1 Perturbação da alimentação 1

Com base em simulações de processos de destilação alcoólica de etanol combustível desenvolvida pelo grupo de pesquisa em trabalhos anteriores, foi obtida uma composição para a corrente de óleo fúsel, cujos valores estão descritos na Tabela 69.

Tabela 69. Composição da perturbação da alimentação 1

Componente	Fração mássica
Álcool isoamílico	0,4169
Álcool amílico ativo	0,0886
Isobutanol	0,1336
Butanol	0,0044
Pentanol	0
Propanol	0,0058
Etanol	0,1966
Metanol	3,84E-06
Água	0,1542

Para a Configuração A, a vazão de fundo utilizada para especificar a coluna de destilação foi de 50,55 kg/h, que corresponde ao total de álcool isoamílico e álcool amílico ativo

na corrente de alimentação. Foi verificada a possibilidade de diminuir a vazão da corrente lateral para 20 kg/h, reduzindo assim a vazão de fluido de resfriamento no primeiro trocador de calor para 12 kg/h. A menor razão de refluxo que permitiu recuperação de um produto de fundo com pureza de álcool isoamílico e amílico ativo superior a 0,996 em fração mássica foi 2.

No caso da Configuração B, realizou-se um estudo prévio para determinar a máxima vazão da corrente de fundo da coluna 1 onde não é visualizada a separação de fases no interior coluna, encontrando uma vazão de 43 kg/h. Dessa forma, a vazão da segunda coluna ficou estabelecida como 7,55 kg/h. Para determinar a razão de refluxo foi efetuada uma análise de sensibilidade seguindo o mesmo procedimento explicado no item 4.7.3, encontrando-se valores de 0,9 para a razão de refluxo da coluna 1 e de 1,3 para a coluna 2. Foi constatado que a área especificada para o trocador 1 não foi suficiente para resfriar para 25 °C a corrente encaminhada para o decantador. Testou-se a possibilidade de elevar a vazão da corrente de água fria, porém essa alternativa tornou-se inviável devido à necessidade de se utilizar elevadas vazões de fluido de resfriamento. Logo, a opção foi aumentar a área de troca desse trocador de calor para 0,05 m² (0,01 m² além do calculado anteriormente).

As respostas para ambas as configurações estão mostradas na Tabela 70, e os perfis são apresentados nas Figuras 62 e 63.

Tabela 70. Respostas para a perturbação da alimentação 1.

Resposta	Configuração A	Configuração B
Composição de Isoamílico + Amílico ativo (CIA)	0,9962	0,9960
Composição de Álcool isoamílico (CI)	0,8209	0,8207
Composição de Álcool amílico ativo (CA)	0,1753	0,1753
Recuperação de álcool isoamílico (RE) (%)	99,53	99,50
Consumo específico de vapor (CEV) (kg vapor/kg produto)	1,7435	2,3854

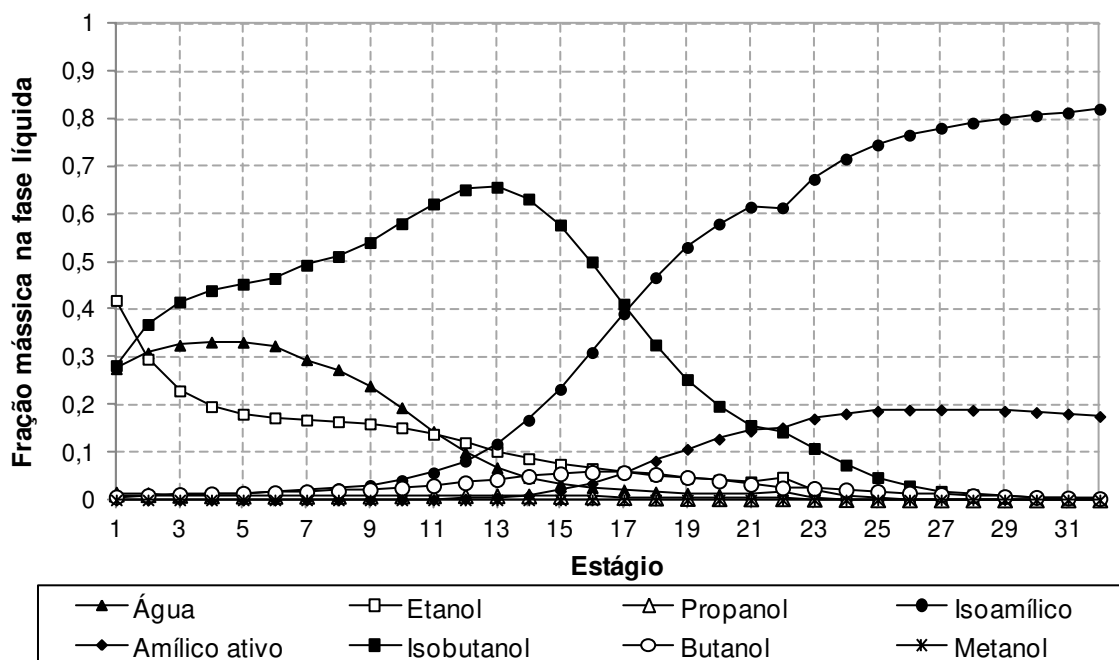
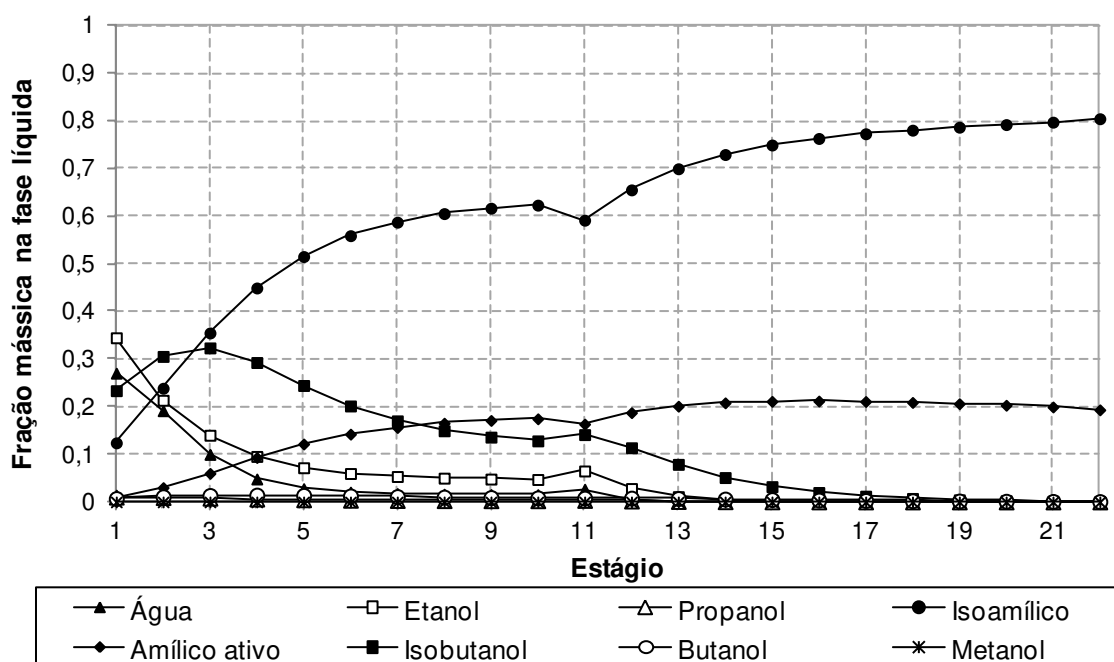
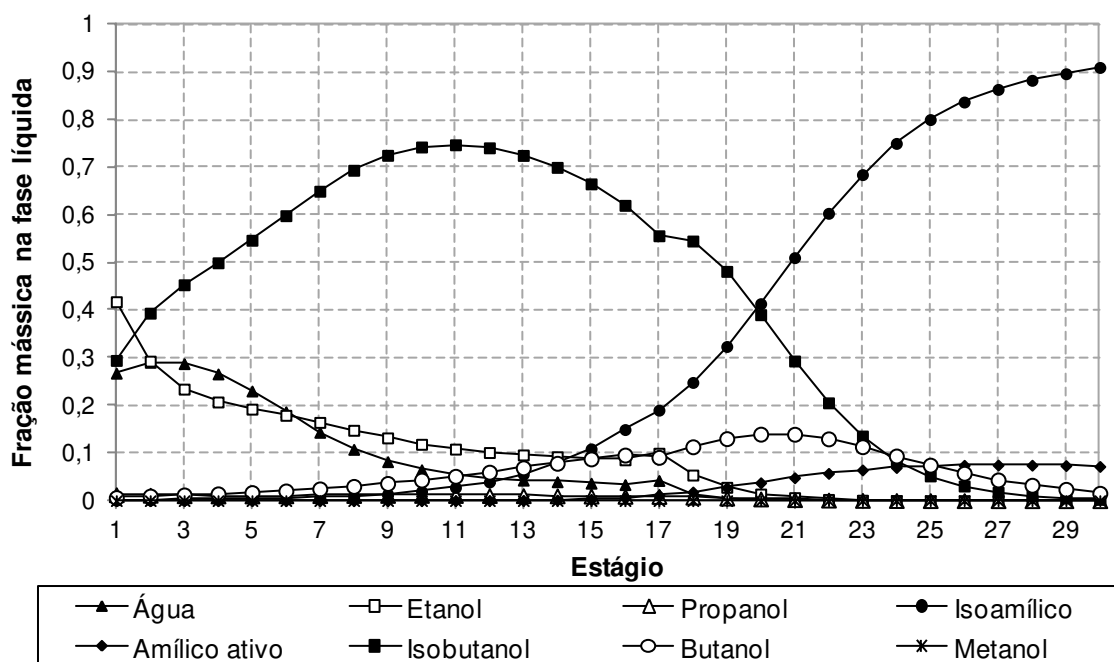


Figura 62. Perfil de composição da fase líquida Configuração A – Perturbação 1

Para a Configuração A, o perfil obtido é bem semelhante ao encontrado para a alimentação padrão (Figura 47), exceto o perfil de isobutanol. Devido a uma maior composição desse álcool na alimentação, foi visualizada uma maior concentração deste no interior da coluna, atingindo valores de 0,65 em fração mássica. Essa concentração de isobutanol também pode ser percebida na proposta de Configuração B, onde, para a coluna 2, a composição de isobutanol no líquido atinge o valor de 0,75 em fração mássica.



(a)



(b)

Figura 63. Composição na fase líquida Configuração B – Perturbação 1- (a) coluna 1; (b) coluna 2.

Valores maiores de CEV foram encontrados para essa perturbação em relação à alimentação padrão para ambas as configurações. Para essa perturbação, foi utilizada uma corrente de produto final de 50,55 kg/h, inferior à definida na simulação com a alimentação padrão (67,77 kg/h). Isso foi realizado, pois foi estabelecido que essa corrente representasse o total de álcool isoamílico e amílico ativo que é processado, garantindo dessa forma recuperações mais altas. Logo, como a variável CEV é inversamente proporcional à vazão de produto final, foi encontrado um valor mais alto na análise dessa composição. Além disso, nessa alimentação havia uma maior concentração de compostos voláteis sendo necessário portanto mais vapor para evaporá-los.

Mesmo com concentrações mais baixas de isoamílico na corrente a ser processada, ambos os casos promoveram uma purificação eficaz, atingindo elevada pureza e recuperação. Porém, a Configuração A mostrou-se mais atrativa, pois além do fato de conter menos operações unitárias, o que leva a um menor investimento inicial, também conduz a um menor gasto operacional, uma vez que levou a um menor consumo de vapor por kg de produto.

Para a Configuração A, não foi necessária nenhuma modificação construtiva, o que mostra a flexibilidade dessa proposta frente a diferentes alimentações. Apesar de alterações nas vazões e temperaturas das correntes foi possível atingir as condições pré-estabelecidas em todos os trocadores de calor, garantido a integração térmica desejada, indicando que o dimensionamento efetuado com base na alimentação padrão foi adequado.

4.7.5.2 Perturbação da alimentação 2

Uma segunda perturbação foi efetuada utilizando a composição de óleo fúsel da amostra AM1 obtida pelas análises cromatográficas (Tabela 18). Essa composição não foi considerada no desenvolvimento das configurações anteriores pelo fato da sua composição destoar das outras amostras analisadas, uma vez que apresentou um baixo teor de álcool isoamílico.

Para essa amostra não foi possível a identificação de 6,9 % dos compostos, logo procedeu-se com a normalização desta composição.

Verificou-se por simulação, que com essa composição de alimentação ocorria a separação de fases a 25 °C. Como não foi visualizado a separação na amostra analisada, atribui-se esse fato à normalização realizada.

Mesmo não se tratando de um caso real, essa composição estaria bem próxima da composição legítima, logo foram realizadas simulações utilizando essa alimentação de óleo fúsel para analisar os processos de destilação propostos.

Elaborou-se uma proposta incluindo um decantador no início do processo para promover a separação de fases da corrente de alimentação. Dados das correntes de alimentação, aquosa e orgânica obtidas no decantador estão apresentadas na Tabela 71.

Tabela 71. Dados das correntes da perturbação da alimentação 2.

	Alimentação	Fase aquosa	Fase orgânica
Componentes	Composição em fração mássica		
Isoamílico	0,4293	0,0121	0,5043
Amílico ativo	0,0877	4,30E-06	0,1035
Isobutanol	0,0715	0,0082	0,0829
Butanol	0,0055	1,28E-05	0,0065
Pentanol	0	0	0
Propanol	0,0049	0,0009	0,0056
Etanol	0,1893	0,0288	0,2182
Metanol	0,0005	0,0017	0,0003
Água	0,2111	0,9484	0,0787
Vazão total (kg/h)			
	100	15,22	84,78

A corrente orgânica originada do decantador segue para uma coluna de destilação com as mesmas condições físicas propostas para a Configuração A. Em relação às condições operacionais, definiu-se a vazão de produto de fundo em 51,53 kg/h, que corresponde à vazão total de álcool isoamílico e amílico ativo presentes na corrente orgânica que alimenta a coluna. A razão de refluxo foi ajustada até obter um produto final com 0,966 de composição em álcool isoamílico e amílico ativo (CIA).

A implantação de um decantador em uma etapa anterior à destilação fez com que a fração mássica de água caísse de 0,2111 na corrente de alimentação para 0,0787 na corrente orgânica que alimenta a coluna. A alimentação da coluna com uma corrente com baixo teor de água, facilita o processo de destilação, uma vez que não foi verificado separação de fases nas simulações, não sendo mais necessária a retirada de uma corrente lateral.

Os resultados para esse processo encontram-se na Tabela 72. Pode-se perceber que foi atingido a pureza desejada, utilizando a configuração proposta, obtendo um baixo valor de CEV. Porém a recuperação foi inferior às demais recuperações encontradas devido à perda de álcool isoamílico pela corrente aquosa.

A Figura 64 apresenta o perfil de composição líquida obtido para a perturbação na alimentação 2.

Tabela 72. Respostas para a perturbação da alimentação 2.

Resposta	Valor
Composição de Isoamílico + Amílico ativo (CIA)	0,9962
Composição de Álcool isoamílico (CI)	0,8260
Composição de Álcool amílico ativo (CA)	0,1702
Recuperação de álcool Isoamílico (RE) (%)	99,13
Consumo específico de vapor (CEV) (kg vapor/ kg produto)	0,9721

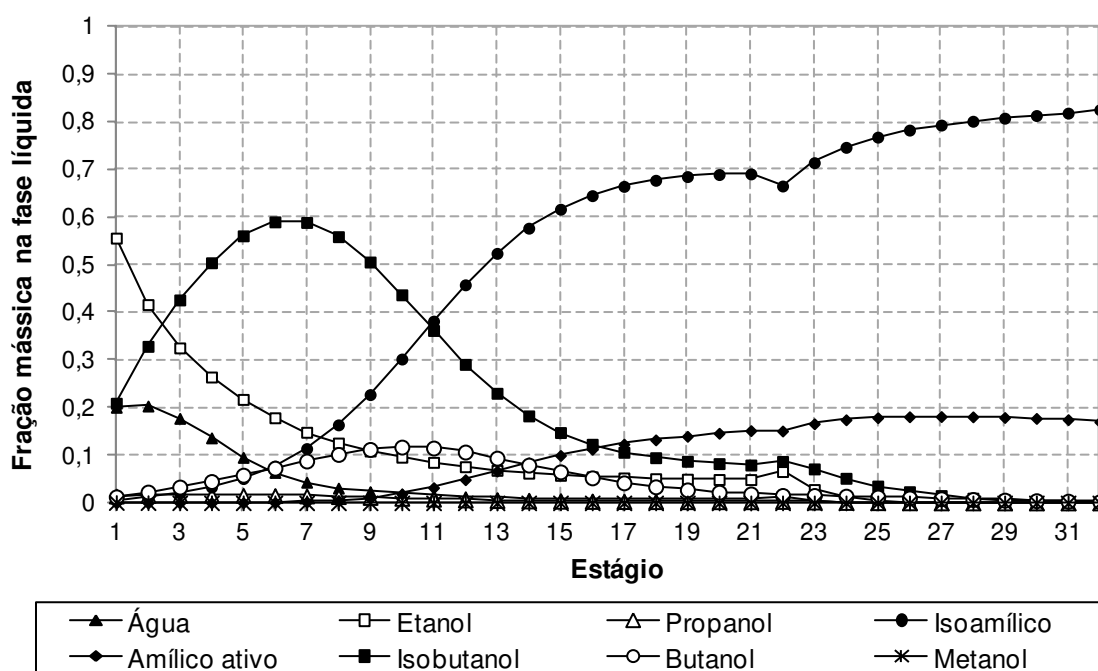


Figura 64. Perfil de composição da fase líquida - Perturbação 2.

A simulação mostrou que, partindo de uma corrente de alimentação com baixa concentração de água é possível obter um processo de purificação de álcool isoamílico com apenas uma coluna de destilação, alcançando uma elevada pureza e recuperação. A água é um fator limitante nesse processo de destilação devido à formação de azeotropia heterogênea com vários compostos presentes no óleo fúsel, logo a redução deste componente facilita o fracionamento da solução. Essa observação auxiliou na construção de uma nova configuração denominada Configuração C, descrita no item a seguir.

4.7.6 Proposta de Configuração C.

A corrente de álcoois superiores retirada da coluna de retificação do processo de destilação de etanol combustível passa por um processo de lavagem para recuperação de parte do etanol contido, no qual a corrente aquosa retorna para o processo e a orgânica é comercializada como óleo fúsel (Figura 4). Logo, a solução de óleo fúsel obtido das usinas encontra-se no limite de solubilidade, sendo que a adição de uma pequena quantidade de água é suficiente para promover a separação de fases.

A adição de água no óleo fúsel irá induzir a formação de duas fases líquidas, uma fase aquosa composta basicamente de água com baixa concentração de orgânicos, e uma fase orgânica rica em álcool isoamílico e com um reduzido teor de água. Para que a adição de água no processo não acarrete na perda de álcool superior pela corrente aquosa, deverá ter uma operação unitária para recuperá-los.

A proposta para a Configuração C é ilustrada na Figura 65. A mesma composição média de alimentação utilizada para desenvolver as propostas anteriores, descrita na Tabela 19, foi utilizada nesta configuração. Essa composição possui 15,31 %m/m de água. Foi utilizado um decantador, com temperatura fixada em 25 °C, recebendo a corrente de 100 kg/h de óleo fúsel e uma corrente de 1 kg/h de água a 25 °C. A corrente orgânica segue para uma coluna de destilação. Para a recuperação dos alcoóis presentes na corrente aquosa foi sugerido o uso de um esgotador de orgânicos. Esta coluna opera como um *stripping*, portanto a corrente aquosa proveniente do decantador é dirigida para primeiro prato da coluna. Os álcoois superiores estão a diluição infinita nessa solução, situação em que atrações repulsivas prevalecem, acarretando em um aumento acentuado da volatilidade desses compostos. Dessa forma os álcoois superiores se concentraram na fase vapor, permitindo, portanto, a obtenção de uma corrente rica em álcoois superiores pelo topo da coluna e uma corrente praticamente isenta de orgânicos pelo fundo.

O esgotador de orgânicos foi inserido nessa proposta com o objetivo de aumentar a recuperação de álcool isoamílico do processo. No caso de uma unidade de destilação de óleo fúsel em conjunto com um planta de etanol carburante, uma alternativa seria retornar a corrente aquosa obtida no primeiro decantador para a coluna de destilação de etanol combustível, porém a elevada concentração de água na corrente aquosa poderia inviabilizar esta proposta de recuperação.

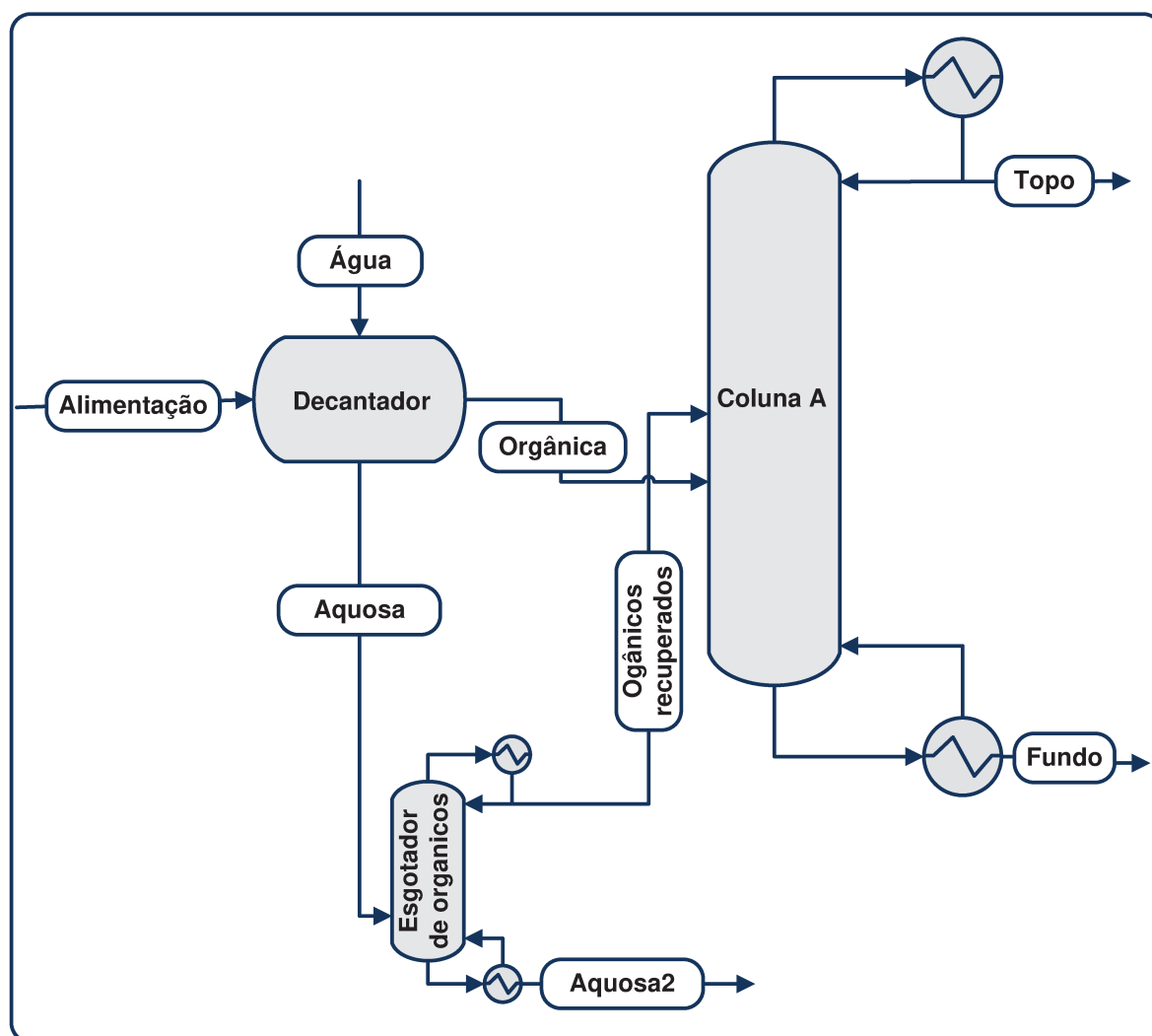


Figura 65. Fluxograma da Configuração C.

As condições utilizadas para o esgotador de orgânicos estão descritas na Tabela 73. A vazão de destilado foi variada de forma a obter uma elevada recuperação de álcool isoamílico nessa corrente, assumindo o valor de 0,5 kg/h nessa simulação que resultou em 99,26 % de recuperação de álcool isoamílico.

Tabela 73. Condições do esgotador de orgânicos.

Número de Pratos da coluna	3
Eficiência de Murphree	0,7
Pressão da coluna	1 atm
Razão de Refluxo	1

As condições construtivas e operacionais utilizadas para a coluna de destilação foram idênticas às obtidas para a Configuração A, descritas na Tabela 48, exceto pela razão de refluxo, cujo valor utilizado foi de 2,4 (valor mínimo necessário para atingir 0,996 de CIA na corrente de produto). A corrente de orgânicos recuperados foi inserida no meio da coluna principal (estágio 16).

A Tabela 74 mostra o resultado para as correntes de entrada e saída do decantador. Partindo-se de uma alimentação contendo 0,1530 em fração mássica de água, e através do processo de decantação proposto, foi possível obter uma corrente de alimentação da coluna com composição de água de 0,0726. Observou-se também que aconteceu uma pré-concentração de álcool isoamílico, cuja fração mássica foi elevada de 0,5570 para 0,6102.

Tabela 74. Dados das correntes para a Configuração C

	Alimentação	Fase aquosa	Fase organica
Componentes	Composição em fração mássica		
Isoamílico	0,5570	0,0123	0,6102
Amílico ativo	0,1207	5,30E-05	0,1325
Isobutanol	0,0671	0,0049	0,0731
Butanol	0,0057	9,64E-06	0,0063
Pentanol	0,0003	6,80E-06	0,0003
Propanol	0,0094	0,0010	0,0102
Etanol	0,0866	0,0048	0,0946
Metanol	0,0002	0,0008	1,28E-04
Água	0,1530	0,9762	0,0726
Vazão total (kg/h)			
	100	9,92	91,08

A Tabela 75 apresenta os resultados obtidos da simulação da Configuração C. A partir desta configuração, atingiu-se a pureza e a recuperação estabelecida, onde a composição de produto de fundo pode ser visualizada na Tabela 76.

Vale ressaltar o baixo valor encontrado para o consumo específico de vapor ($CEV = 0,8311$). Isso deve-se principalmente ao fato da coluna operar com uma vazão líquida total menor, quando comparado com as outras configurações, devido à prévia remoção de uma corrente aquosa no decantador. Logo, se faz necessário uma menor taxa de evaporação no *reboiler*, reduzindo o gasto energético.

Tabela 75. Respostas para a Configuração C.

Resposta	Valor
Composição de Isoamílico + Amílico ativo (CIA)	0,9961
Composição de Álcool isoamílico (CI)	0,8180
Composição de Álcool amílico ativo (CA)	0,1781
Recuperação de álcool Isoamílico (RE) (%)	99,52
Consumo específico de vapor (CEV) (kg vapor/ kg produto)	0,8311

Os perfis de composição da fase líquida na coluna e no esgotador de orgânicos se encontram nas Figuras 66 e 67, respectivamente. Nota-se, pelo perfil da coluna, um adequado fracionamento do óleo fúsel, resultando na recuperação de isoamílico e amílico ativo pelo fundo da coluna e dos demais componentes pelo topo.

Analisando os resultados obtidos, pode-se concluir que o esgotador de orgânicos tem papel fundamental na recuperação de álcool isoamílico, onde um número reduzido de bandejas foi o suficiente para recuperar os álcoois superiores pelo topo desta coluna.

Tabela 76. Composição da corrente de fundo – Configuração C

Componentes	Fração mássica
Água	6,04E-12
Isoamílico	0,8180
Amílico ativo	0,1781
Isobutanol	0,0009
Etanol	1,05E-06
Butanol	0,0025
Pentanol	0,0004
Propanol	4,57E-06
Metanol	1,22E-12

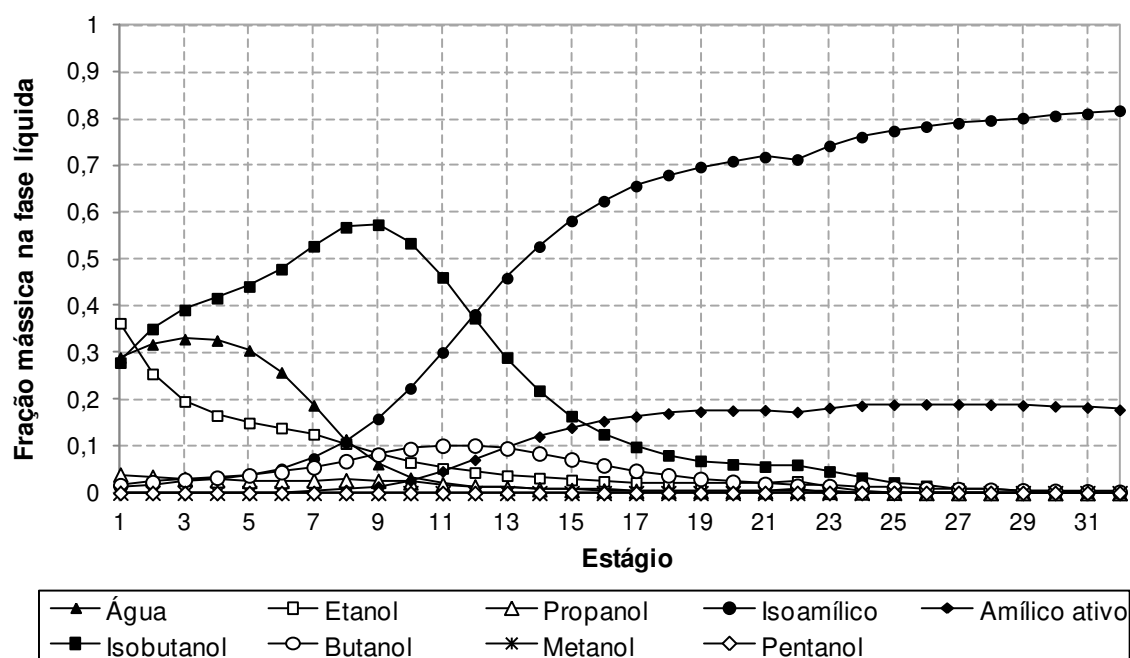


Figura 66. Perfil de composição da fase líquida da coluna - Configuração C.

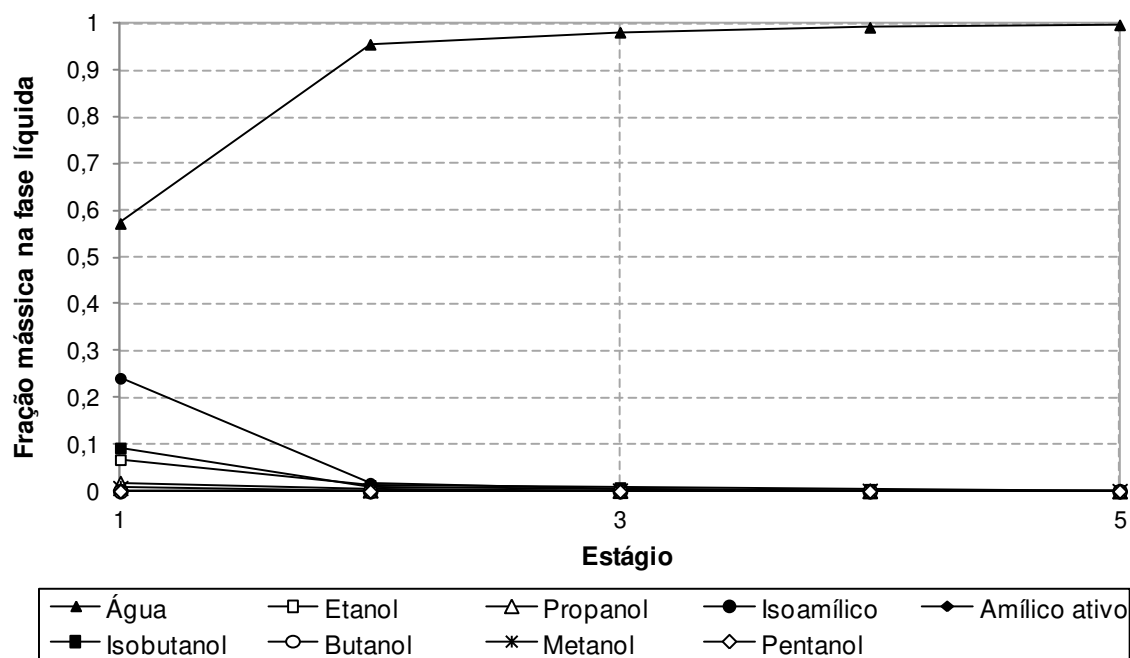


Figura 67. Perfil de composição da fase líquida no esgotador de orgânicos.

4.7.6.1 Perturbações da alimentação para Configuração C

Com o intuito de analisar a compatibilidade desta configuração frente a alimentações com outras composições, procedeu-se com a análise utilizando as mesmas perturbações 1 e 2 descritas anteriormente.

Perturbação na alimentação 1

A mesma alimentação descrita no item 4.7.5.1 foi testada para análise da Configuração C. As especificações usadas para especificar as operações unitárias dessa simulação foram idênticas as relatadas acima, porém alguns ajustes foram necessários. A vazão de produto de fundo foi alterada para 50,55 kg/h (vazão total de CIA na alimentação); razão de refluxo assumiu o valor de 1,4 (necessário para obter 0,966 de CIA na corrente e fundo) e a vazão de destilado do esgotador de orgânicos foi ajustada para 1 kg/h.

Um perfil semelhante ao encontrado para a composição padrão foi obtido para essa primeira perturbação, como ilustrado na Figura 68. A condição instituída para a pureza foi alcançada (Tabela 77), com uma elevada recuperação, resultando em um CEV de 1,2028, esse por sua vez significativamente inferior ao menor CEV anterior resultante da Configuração A, que admitiu um valor igual a 1,7435.

Tabela 77. Respostas para a perturbação 1 – Configuração C

Resposta	Valor
Concentração de Isoamílico + Amílico ativo (CIA)	0,9963
Concentração de Álcool isoamílico (CI)	0,8210
Concentração de Álcool amílico ativo (CA)	0,1753
Recuperação de álcool Isoamílico (RE) (%)	99,54
Consumo específico de vapor (CEV) (kg vapor/kg produto)	1,2028

Com o uso do esgotador de orgânicos, recuperou-se 99,67 % do álcool isoamílico presente na corrente aquosa.

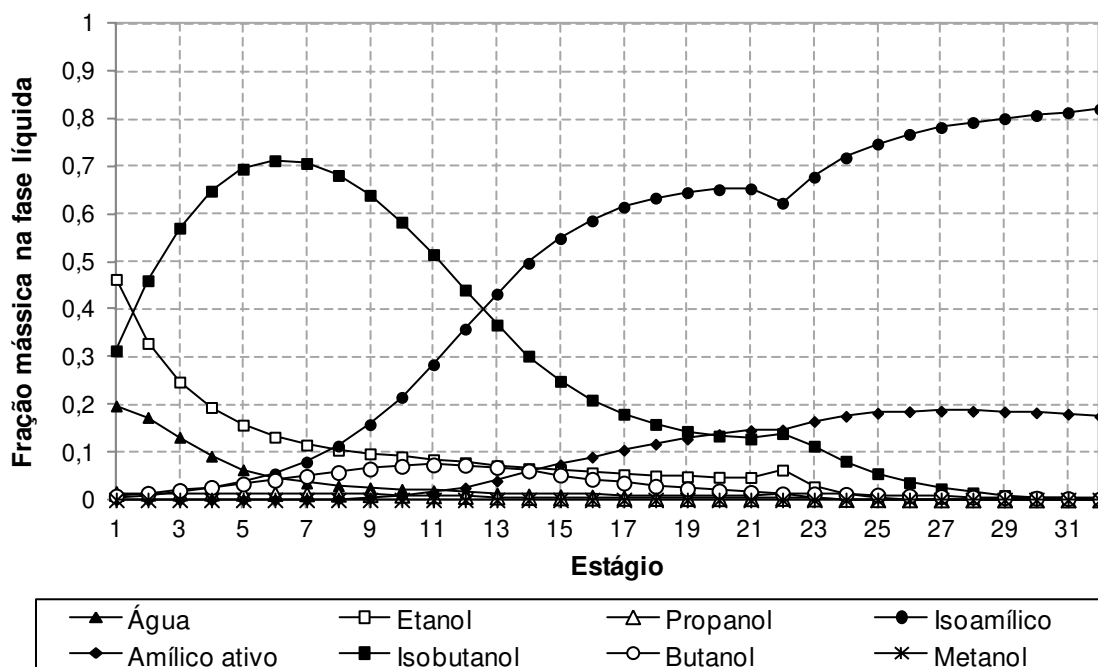


Figura 68. Perfil de composição da fase líquida - Perturbação 1 – Configuração C.

Perturbação na alimentação 2

Foi realizada uma segunda perturbação do sistema utilizando uma alimentação idêntica à apresentada no item 4.7.5.2. As mesmas considerações feitas para os ajustes realizados na perturbação 1 são válidas para essa alimentação, encontrando valores de razão de refluxo igual a 1,4; vazão de produto de fundo de 51,7 kg/h e uma vazão de destilado do esgotador de orgânicos de 1 kg/h. Os resultados obtidos para essa alimentação estão apresentados na Tabela 78, onde o perfil é exibido na Figura 69.

Tabela 78. Respostas para a perturbação 2 – Configuração C

Resposta	Valor
Concentração de Isoamílico + Amílico ativo (CIA)	0,9962
Concentração de Álcool isoamílico (CI)	0,8265
Concentração de Álcool amílico ativo (CA)	0,1697
Recuperação de álcool Isoamílico (RE) (%)	99,52
Consumo específico de vapor (CEV) (kg vapor/kg produto)	1,0271

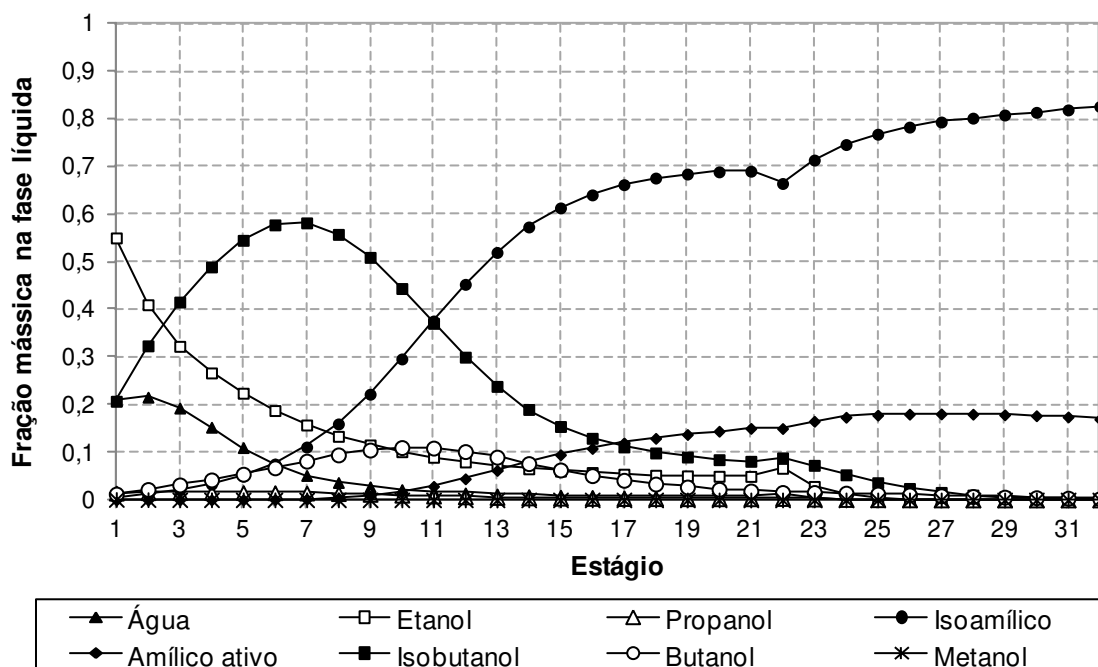


Figura 69. Perfil de composição da fase líquida - Perturbação 2 – Configuração C.

Como essa alimentação apresentou separação de fases a 25 °C, a proposta sugerida anteriormente já dispunha de um decantador no início do processamento. Logo, a diferença entre a configuração anterior e a Configuração C é a coluna para recuperação de orgânicos.

A inclusão de um esgotador de orgânicos levou a um aumento de 0,39 % na recuperação de isoamílico. Também notou-se um aumento de 0,055 na resposta CEV, este fato é devido ao aumento de vazão líquida na coluna, originado da alimentação adicional proveniente do esgotador.

Nota-se, que a Configuração C é adequada para o processo de purificação do álcool isoamílico, observando boa flexibilidade quando utilizada diferentes composições de álcoois superiores no óleo fúsel que alimenta o processo.

4.8 Comparação entre as Configurações A, B e C

Para efeito de comparação, os dados apresentados na Tabela 79 referem-se aos resultados das simulações efetuadas para as propostas de Configuração A, B e C, com a mesma composição de alimentação do óleo fúsel (composição média descrita na Tabela 19) e para uma mesma vazão de produto final de 67,77 kg/h. Nesta tabela também estão dispostos

os equipamentos envolvidos em cada proposta, sendo que para as configurações A e B estão apresentadas as Propostas 2A e 2B referentes aos processos com integração térmica.

Tabela 79. Comparação entre as Configurações propostas

	Configuração A	Configuração B	Configuração C
Número de colunas	1	2	2
Número de pratos	30	20 (coluna 1) 28 (coluna 2)	30 (coluna principal) 3 (esgotador de org.)
Número de decantadores	1	1	1
Número de trocadores de calor	3	3	0
Composição de Isoamílico + amílico ativo (CIA) (fração mássica)	0,9960	0,9960	0,9961
Composição de álcool isoamílico (CI) (fração mássica)	0,8179	0,8179	0,8180
Composição de álcool amílico ativo (CA) (fração mássica)	0,1781	0,1781	0,1781
Recuperação de álcool isoamílico (%)	99,50	99,50	99,52
Consumo específico de vapor (CEV) (kg vapor/ kg produto)	1,0337	1,0264	0,8311

Pode-se notar que para as 3 Configurações a composição de álcool amílico ativo no produto final é semelhante, o que garante produtos com a mesma proporção dos isômeros álcool isoamílico e álcool amílico ativo. O álcool amílico ativo é recuperado praticamente todo pela corrente de fundo, apresentando recuperação acima de 99,99 % para as 3 propostas.

A Configuração C destaca-se como a proposta energeticamente mais eficiente. Em relação ao número de equipamentos esta proposta também parece ser a mais viável, pois atinge um consumo menor de energia sem necessitar do uso de trocadores de calor.

4.9 Processo de separação do álcool isoamílico e do álcool amílico ativo

Como em todos os casos analisados foi identificada a dificuldade de separação do álcool isoamílico e do amílico ativo, decidiu-se estudar o processo de purificação destes álcoois por destilação.

O que impede o fracionamento do álcool isoamílico e do ativo é a proximidade do ponto de ebulição destes, com diferença de 2,5 °C apenas, o que leva a volatilidade relativa próxima de 1, como visualizado na Figura 24. Portanto, optou-se por utilizar um elevado número de bandejas e alta razão de refluxo para promover a separação dessa mistura de isômeros.

Foi sugerida uma configuração com apenas uma coluna de destilação, sendo que as condições iniciais para a corrente de alimentação e dados para a simulação da coluna estão apresentados na Tabela 80.

Tabela 80. Condições para a coluna de destilação de álcool isoamílico e amílico ativo.

Composição da alimentação (fração mássica)	
Álcool Isoamílico	0,822
Álcool Amílico Ativo	0,178
Condições operacionais	
Condições da alimentação	25 °C e 1 atm
Número de Pratos da coluna	200
Eficiência de Murphree	1
Pressão da coluna	1 atm
Razão de Refluxo	200

Considerou-se uma vazão de 100 kg/h para a alimentação da coluna. A vazão de destilado foi ajustada até obter um produto com alta pureza do álcool amílico ativo pela corrente de destilado, assumindo um valor de 13 kg/h.

Nesse processo, o produto de maior interesse é o álcool amílico ativo, que é obtido pelo topo da coluna. Esse interesse deve-se ao alto valor agregado desse composto, possuindo aplicações em síntese de compostos quirais (LIU et al., 2011).

A Tabela 81 mostra os resultados para as respostas obtidas e a Figura 70 o perfil de concentração da fase líquida.

Observa-se que foi possível obter uma corrente com elevada pureza de álcool amílico ativo. Porém é inviável a implantação dessa proposta conceitual para purificação desses álcoois, devido à complexidade da construção de uma coluna de destilação com número excessivo de pratos e ao custo operacional decorrente de uma vazão de refluxo muito alta.

Uma alternativa para esse processo de destilação é o uso de colunas com recheio. O uso de recheio acarreta em um aumento da área interfacial, conduzindo a uma maior transferência de massa, reduzindo consideravelmente o tamanho da coluna de destilação. Liu et al. (2011) desenvolveram um tipo de recheio estruturado para coluna de destilação visando a separação destes dois isômeros. Atingiram com este processo álcool amílico ativo com 99 % de pureza e um rendimento de 80 %.

Tabela 81. Respostas para a coluna de destilação de álcool isoamílico e amílico ativo.

Resposta	Corrente topo	Corrente de fundo
Composição de Álcool isoamílico (CI)	0,0091	0,9435
Composição de Álcool amílico ativo (CA)	0,9909	0,0565
Recuperação (RE) (%)	72,4	99,9
Consumo específico de vapor (CEV) (kg vapor/kg produto)	45,7	

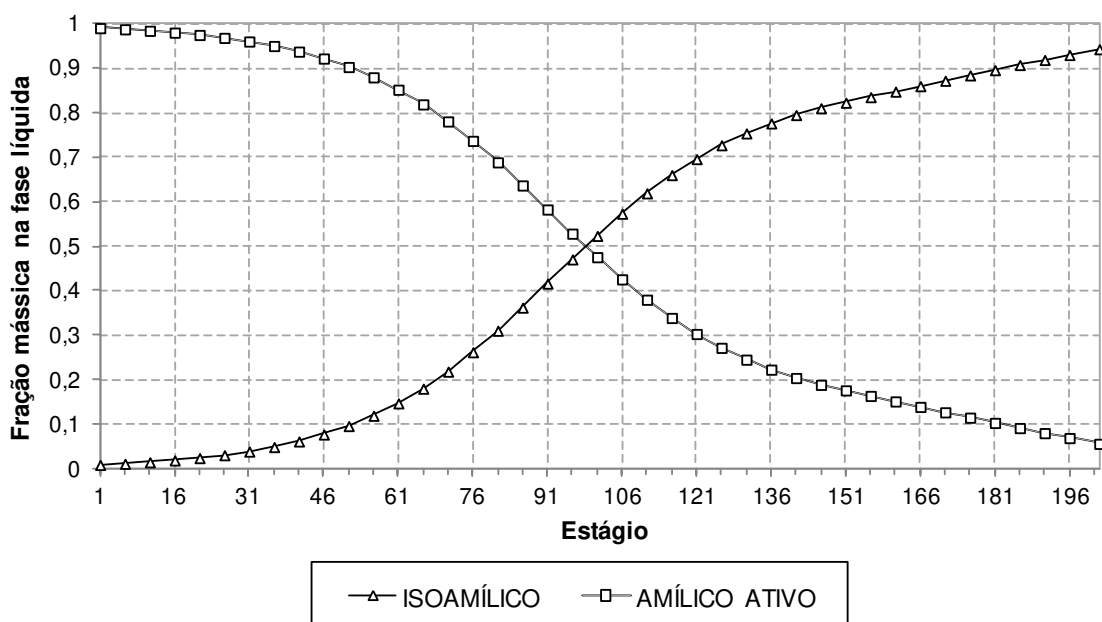


Figura 70. Perfil de composição da fase líquida da coluna de separação de álcool amílico ativo e álcool isoamílico.

A separação dos isômeros álcool isoamílico e álcool amílico ativo trata-se de um processo complexo, sendo inviável a separação por coluna de destilação convencional, demonstrando a necessidade de novos estudos de outros processos de separação para essa mistura.

CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

Neste estudo foi abordado, através de simulações, o fracionamento do óleo fúsel para a obtenção de álcool isoamílico. O processo de recuperação deste álcool presente no óleo fúsel é de extrema importância, pois trata-se do aproveitamento de um subproduto da destilação alcoólica para produção de etanol, diminuindo a geração de resíduos deste processo, que é um assunto muito discutido atualmente.

A comparação dos perfis de temperatura e concentração, obtidos em uma planta piloto de destilação para o sistema Etanol/Água com os resultados obtidos na simulação computacional indicou que o simulador representa adequadamente o comportamento do sistema, sendo uma ferramenta eficaz para o estudo dos processos de destilação.

Após, realizou-se uma caracterização do óleo fúsel, mostrando que os 9 componentes selecionados representaram satisfatoriamente a mistura a ser estudada, uma vez que a porcentagem de componentes não identificados foi bem reduzida.

Para simulações que envolvem equilíbrio de fases, uma boa caracterização termodinâmica do sistema é essencial para a representação adequada do processo. Depois de comparar os dados experimentais de Equilíbrio Líquido-Vapor e Equilíbrio Líquido-Líquido com os resultados do simulador *Aspen Plus*, foi possível notar que os parâmetros presentes no banco de dados do simulador descrevem satisfatoriamente o equilíbrio de fases desses componentes, necessitando apenas de poucos ajustes. O novo banco de dados de parâmetros obtido permitiu a realização de simulações mais precisas.

Em seguida, foram realizadas simulações em estado estacionário para o sistema binário Água / Álcool Isoamílico e para o sistema ternário Água / Álcool Isoamílico / Etanol. Esses estudos contribuíram para um maior entendimento do processo de destilação com azeotropia heterogênea, indicando suas dificuldades, além de auxiliar no desenvolvimento de propostas de configuração para o processo de fracionamento do óleo fúsel.

Uma vez definidas as configurações para o processo de purificação da mistura multicomponente, a metodologia de planejamento fatorial foi aplicada, verificando a influência de diversas variáveis no processo de destilação, seguida de uma otimização do processo. As duas configurações propostas, Configuração A e Configuração B, mostraram-se eficientes, alcançando o objetivo desejado. Comparando as duas configurações, observou-se que o consumo energético da Configuração B é maior do que o da Configuração A. Como a proposta de Configuração B possui um número maior de operações unitárias, esta mostrou-se menos

vantajosa, pois além de possuir um custo operacional maior, também necessita de um maior investimento inicial.

Notou-se também que propostas de integrações térmicas são vantajosas nesse processo, podendo diminuir o consumo energético do processo.

Além disso, o estudo das Configurações A e B com outras alimentações permitiu concluir que os processos sugeridos são flexíveis a diferentes composições de óleo fúsel. Esta observação é importante porque, por se tratar de um subproduto, as destilarias não têm interesse na padronização do óleo fúsel, e, portanto sua composição oscila bastante. Este estudo também possibilitou o desenvolvimento da proposta de uma nova configuração, Configuração C, que, em relação ao consumo energético, alcançou os menores valores entre todos os casos estudados.

O produto obtido nos processos de purificação do óleo fúsel é uma mistura dos isômeros álcool isoamílico e amílico ativo. Ao analisar a separação destes componentes, verificou-se que se trata de um processo complexo e oneroso.

Por fim, para todas as configurações estudadas, um aumento da razão de refluxo conduziu a um significativo aumento da pureza do álcool isoamílico. Logo, pode ser obtido álcool isoamílico com diferentes purezas, sendo destinados a mercados diversos. Álcool isoamílico produzido com uma pureza inferior pode ser utilizado como solvente para a produção de ésteres, e aquele com pureza mais elevada, atende aos requisitos de indústrias de aromas, farmacêuticas e plastificantes.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Para trabalhos futuros, ficam as seguintes sugestões:

- Estudo experimental do Equilíbrio Líquido-Líquido para os principais sistemas ternários presentes no óleo fúsel e modelagem termodinâmica desses sistemas;
- Identificação e quantificação dos componentes mais pesados presentes no óleo fúsel. Simulações das configurações sugeridas nesse trabalho inserindo esses novos componentes e avaliando a melhor localização da retirada de álcool isoamílico, um vez que esses novos compostos concentrarão no fundo da coluna;

- Dimensionamento da planta de purificação de álcool isoamílico com base na configuração proposta e análise dinâmica do processo;
- Experimentos de destilação com uma amostra de óleo fúsel comercial;
- Análise mais criteriosa do processo de purificação do álcool amílico ativo e do álcool isoamílico, estudando a possibilidade de se utilizar uma coluna de recheio;
- A partir dos processos de purificação de álcool isoamílico propostos foi obtida uma corrente de topo rica em isobutanol. Uma opção é estudar se é possível ajustar o processo utilizado para produção do álcool isoamílico para também recuperar este outro álcool.
- Avaliação energética das correntes de água de resfriamento utilizadas na planta de destilação de óleo fúsel.
- Estudo da ferramenta de otimização de processos SQP (Sequential Quadratic Programming Method) do simulador *Aspen Plus*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMAZAN, O.; GONZALEZ, L.; GALVEZ, L. **The sugar cane, its by-products and co-products**. Réduit, Food and Agricultural Research Council. 1998. p.13-25.

ASPEN TECHNOLOGY. **Aspen Plus 12.1 User Guide**. Estados Unidos, Cambridge, MA. 2003.

AUCEJO, A.; BURGUET, M.C.; MONTÓN, J.B.; MUÑOZ, R.; SANCHOTELLO, M.; VÁZQUEZ, M.I. Vapor-Liquid-Equilibria for Systems of 1-Butanol with 2-Methyl-1-butanol, 3-Methyl-1-butanol, 2-Methyl-2-butanol, and 3-Methyl-2-butanol at 30 and 100 Kpa. **Journal Of Chemical And Engineering Data**, v. 39, n. 2, p. 271-274, 1994a.

AUCEJO, A.; BURGUET, M.C.; MONTÓN, J.B.; MUÑOZ, R.; SANCHOTELLO, M.; VÁZQUEZ, M.I. Isothermal Vapor-Liquid-Equilibria Of 1-Pentanol with 2-Methyl-1-butanol, 2-Methyl-2-butanol, and 3-Methyl-2-butanol. **Journal Of Chemical And Engineering Data**, v. 39, n. 3, p. 578-580, 1994b.

AZANIA, A.A.P.M. **Influência de subprodutos da indústria alcooleira nos atributos químicos do solo e em plantas de cana-de-açúcar, guanxuma e capimbraquiária**. 2003. 81f. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2003.

AZANIA, A. A. P. M. **Potencialidade herbicídica do óleo fúsel**. 2007. 81f. Tese (Doutorado em Produção Vegetal) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2007.

BANDRES, M.; CARO, P.; THIEBAUD-ROUX, S.; BORREDON, M.E. Green syntheses of biobased solvents. **Comptes Rendus Chimie**, v. 14, n. 7-8, p. 636-646, 2011.

BASTOS, V. **Etanol, Alcoolquímica e Biorrefinarias**. Rio de Janeiro: BNDES Setorial, 2007. 38 p.

BATISTA, E.; RODRIGUES, M. I.; MEIRELLES, A. J. Optimization os a secondary reflux and vaporization (SRV) distillation process using surface response analysis. **Computer & Chemical Engineering**, v. 22, suppl., p. S737-S740, 1998.

BATISTA, E.; MEIRELLES, A. J. A; WOLF MACIEL, M. R. **Simulation of the deacidification of vegetable oil by liquido-liquid extraction**. Trabalho publicado nos anais da 2nd Conference on Process Integration, Modeling and Optimization for Energy Saving and Pollution Reduction, p. 163-165, 1999.

BATISTA, F. R. M. **Estudo do processo de destilação alcoólica contínua: simulação de plantas industriais de produção de álcool hidratado, álcool neutro e cachaça**. 180 f. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G. e HUNTER, J. S. **Statistics for experiments: An introduction designs, data analysis and model building**. Wiley. New York, 1978.

BRUNJES, A.S.; BOGART, M.J.P. Vapor-Liquid Equilibria for Commercially Important Systems of Organic Solvents: The Binary Systems Ethanol-n-Butanol, Acetone-Water and Isopropanol-Water. **Industrial And Engineering Chemistry**, v. 35, n. 2, p. 255-260, 1943.

CEPAGRI - Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas à Agricultura. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: <<http://www.cepagri.unicamp.br/>>. Acesso em: julho/2011.

CHO, T.H.; OCHI, K.; KOJIMA, K. Isobaric Vapor-Liquid-Equilibria for binary S-Systems With Limited Miscibility, Water-Normal-Amyl Alcohol and Water-Isoamyl Alcohol. **Kagaku Kogaku Ronbunshu**, v. 10, n. 2, p. 181-183, 1984.

DE CASTRO, H.F.; MORIYA, R.Y.; OLIVEIRA, P.C.; SOARES, C.M.F. Fusel oil as precursor for aroma generation by biotransformation using lipase: scientific note. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 79, p. 817-826, 1999.

DECHEMA - Society for Chemical Engineering and Biotechnology. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: <http://www.dechema.de/en/start_en.html>. Acesso em: junho/2011.

DECLoux, M.; COUSTEL, J. Simulation of a neutral spirit production plant using beer distillation. **International Sugar Journal**, v. 107, p. 628-643, 2005.

DOHERTY, M.F.; MALONE, M.F. **Conceptual Design of Distillation Systems**, New York: McGraw-Hill, 2001.

DÖRMÖ, N.; BÉLAFI-BAKÓ, K.; BARTHA, L.; EHRENSTEIN, U.; GUBICZA, L. Manufacture of an Environmental-safe Biolubricant from Fusel Oil by Enzymatic Esterification in Solvent-free System. **Biochemical Engineering Journal**, v. 21, p. 229-234, 2004.

GARCIA, V. **Subproduto de destilaria de óleo fúsel: Caracterização da composição química e estudo de sua aplicação industrial**. 2008. 98 f. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia Mauá, Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, 2008.

GHIZELLAOUI, S.; COQUELET, C.; RICHON, D.; MENIAI, A.H. Liquid–liquid equilibrium of (water + 1-propanol + 1-pentanol) system at 298.15 and 323.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 296, n. 1, p. 42-45, 2010.

GMEHLING, J.; ONKEN, U. **Vapor-liquid equilibrium data collection**. Frankfurt: Dechema, 1981.

GOMIS-YAGÜES, V.; RUÍZ-BEVIÀ, F.; RAMOS-NOFENTES, M.; FERNÁNDEZ-TORRES, M.J. The influence of the temperature on the liquid–liquid equilibrium of the ternary system 1-butanol–1-propanol–water. **Fluid Phase Equilibria**, v. 149, n. 1-2, p. 139-145, 1998.

GÜVENÇ, A.; KAPUCU, N.; KAPUCU, H.; AYDOGAN, O.; MEHMETOGLU, U. Enzymatic esterification of isoamyl alcohol obtained from fusel oil: Optimization by response surface methodology. **Enzyme and Microbial Technology**, v.40, p. 778-785, 2007.

HAYDEN, J. G. and O'CONNELL, J. P. A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v 14, n. 3, p. 209-216, 1975.

HELLWIG, L.R.; WINKLE, M.V. Vapor-Liquid Equilibria for Ethyl Alcohol Binary Systems. **Industrial And Engineering Chemistry**, v. 45, n. 3, p. 624-629, 1953.

HIGLER, A.; CHANDE, R.; TAYLOR, R.; BAUR, R.; KRISHNA, R. Nonequilibrium modeling of three-phase distillation. **Computers & Chemical Engineering**, v.28, n. 10, p. 2021-2036, 2004.

HILL, W.D.; WINKLE, M.V. Vapor-Liquid Equilibria in Methanol Binary Systems: Methanol-Propanol, Methanol-Butanol, and Methanol-Pentanol. **Industrial And Engineering Chemistry**, v. 44, n. 1, p. 205-210, 1952.

HORSLEY, L.H., Azeotropic Data III. **Adv. Chem. Ser.**, v. 116, 1973.

JACQUES, K.A.; LYONS, T.P.; KELSALL, D.R. **The alcohol textbook**, 4 ed.; Nottingham: Nottingham University Press, 2003.

KADIR, S.; DECLOUX, M.; GIAMPAOLI, P.; JOULIA, X. Liquid-liquid equilibria of the ternary systems 3-methyl-1-butanol + ethanol plus water and 2-methyl-1-propanol + ethanol + water at 293.15 K. **Journal Of Chemical And Engineering Data**, v. 53, n. 4, p. 910-912, 2008.

KARAOŞMANOĞLU, F.; İSİGİGÜR, A.; AKSOY, H.A. (1996). Effects of a new blending agent on ethanol-gasoline fuels. **Energy & Fuels**, v.10, p. 816–820.

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

KÜÇÜK, Z.; CEYLAN, K. Potential utilization of fusel oil: A kinetic approach for production of fusel oil esters through chemical reaction. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 22, p. 289-300, 1998.

KURIHARA, K.; NAKAMICHI, M.; KOJIMA, K. Isobaric vapor-liquid equilibria for methanol + ethanol + water and the three constituent binary systems. **Journal Of Chemical And Engineering Data**, v. 38, n. 3, p. 446-449, 1993.

LIU, Y.; GAO, H.; SUN, J.; WANG, Y.; WU, P.; LIU, Y. E JI, Y. Novel packing-enhanced distillation separation of isoamyl alcohol isomer: Experimental and pilot scale study. **AIChE Journal**, v. 57, n. 9, p. 3037-3041, 2011.

LLADOSA, E.; MONTÓN, J. B.; BURGUET, M.C.; MUÑOZ, R. Vapor-liquid equilibria in the ternary system dipropyl ether plus 1-propanol plus 1-pentanol and the binary systems dipropyl ether plus 1-pentanol, 1-propanol plus 1-pentanol at 101.3 kPa. **Fluid Phase Equilibria**, v. 247, n. 1-2, p. 175-181, 2006.

LOPES, D. O.; LONGHI, C.; HIRAYAMA, T.; ROSSI, L.F.S.; COSTA NETO, P.R. Estudo de misturas envolvendo Biodisel, óleo fúsel, óleo diesel e álcool anidro. Levantamento de propriedades e aplicação em motores de combustão interna. II Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada-CBTERMO. 2004.

LUYBEN, W.L. Distillation **Design and Control Using Aspen Simulation**. Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.

LUYBEN, W.L. Control of the Heterogeneous Azeotropic n-Butanol/Water Distillation System. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 6, p. 4249-4258, 2008.

LUYBEN, W.L e CHIEN, I.L. **Design and Control of Distillation Systems for Separating Azeotropes**, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, USA, 2010.

MACEDO, G.; PASTORE, G.M. Lipases microbianas na produção de ésteres formadores de aroma. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 17, n. 2, p. 115-119, 1997.

MAPA – Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/>>. Acesso em: 21/11/2011.

MARQUINI, M.F.; MARIANI, D.C.; MEIRELLES, A.J.A.; ANDREO, O.A.; JORGE, L.M.M. Simulação e análise de um sistema industrial de colunas de destilação de etanol. *Acta Scientiarum*, v. 29, n.1, p. 23-38, 2007.

MODELL, M.; REID, R.C. **Thermodynamics and its applications**. 2. ed. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 450p, 1983.

MOHSEN-NIA, M.; MEMARZADEH, M. R. Isobaric (vapour plus liquid) equilibria for the (1-propanol+1-butanol) binary mixture at (53.3 and 91.3) kPa. **Journal Of Chemical Thermodynamics**, v. 42, n. 6, p. 792-796, 2010.

NEMESTÓTHY, N.; GUBICZA, L.; FEHÉR, E.; BÉLAFI-BAKÓ, K. Biotechnological Utilisation of Fusel Oil, A Food Industry By-Product A Kinetic Model on Enzymatic Esterification of i-Amyl Alcohol and Oleic Acid by *Candida antarctica* Lipase B. **Food Technology and Biotechnology**, v. 46, n.1, p. 44–50, 2008.

ÖZGÜLSÜN, A.; KARAOSMANOĞLU, F.; TÜTER, M. Esterification reaction of oleic acid with a fusel oil fraction for production of lubricating oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 1, p. 105-109, 2000.

PATIL, A.G.; KOOLWAL, S. M.; BUTALA, H.D. Fusel oil: composition, removal and potential utilization. **International Sugar Journal**, v. 104, n. 1238, p. 51-63, 2002.

PELLEGRINI F. I. OXITENO s/a Indústria e comércio. Processo aperfeiçoado de fracionamento contínuo de uma corrente de sub-produtos de destilaria de álcool. **Patente Brasileira** - 8505255. Instituto Nacional da Propriedade Industrial, 1985.

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

PETROM. Petroquímica Mogi das Cruzes. **Ficha de informação de segurança de produto químico**. Disponível em: < <http://petrom.weebly.com/produtos.html>>. Acesso em: 27 agosto 2010.

QUILTER, M.G.; HURLEY, J.C.; LYNCH, F.J.; MURPHY, M.G. The production of isoamyl acetate from amyl alcohol by *Saccharomyces cerevisiae*. **Journal of the Institute of Brewing**, v.109, n. 1, p. 34–40, 2003.

REID, R.C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B.E. **The Properties of Gases & Liquids**. 4^o Ed. United States: McGraw-Hill, Inc, 1987. 741 p.

RESA, J.M.; GONZÁLEZ, C.; MORADILLO, B.; RUIZ, A. Isobaric vapor-liquid equilibria of 3-methyl-1-butanol with methanol and vinyl acetate at 101.3 kPa. **Fluid Phase Equilibria**, v. 132, n. 1-2, p. 205-213, 1997.

RESA, J.M.; GONZÁLEZ, C.; GOENAGA, J.M.; IGLESIAS, M. Density, refractive index, and speed of sound at 298.15 K and vapor-liquid equilibria at 101.3 kPa for binary mixtures of ethyl acetate+1-pentanol and ethanol+2-methyl-1-propanol. **Journal Of Chemical And Engineering Data**, v. 49, n. 4, p. 804-808, 2004.

RESA, J.M.; GONZÁLEZ, C.; GOENAGA, J.M. Density, refractive index, speed of sound at 298.15 K, and vapor-liquid equilibria at 101.3 kPa for binary mixtures of methanol plus 2-methyl-1-butanol and ethanol plus 2-methyl-1-butanol. **Journal Of Chemical And Engineering Data**, v.50, n. 5, p. 1570-1575, 2005.

RESA, J.M.; GOENAGA, J.M.; IGLESIAS, M. Vapor-liquid equilibria at 101.3 kPa for binary mixtures containing 2-methyl-1-propanol+2-methyl-1-butanol, 2-methyl-1-propanol+3-methyl-1-butanol, and 2-methyl-1-propanol+1-pentanol. **Journal Of Chemical And Engineering Data**, v. 51, n. 5, p. 1892-1895, 2006.

RESA, J.M.; GONZÁLEZ, C.; GOENAGA, J.M. Density, refractive index, speed of sound at 298.15 K, and vapor-liquid equilibria at 101.3 kPa for binary mixtures of propanol+2-methyl-1-butanol and propanol+3-methyl-1-butanol. **Journal Of Chemical And Engineering Data**, v. 51, n. 1, p. 73-78, 2006.

SANDLER, S. I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. 3^a. Ed. Nova York, USA: John Wiley & Sons, 1999.

SCANAVINI, H.F.A.; CERIAE, R.; MEIRELLES, A.J.A.; CASSINI, C.E.B.; MAUGERI FILHO, F. **Computer Simulation of a Batch Still for Cachaça Production**. Trabalho publicado nos anais da 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, Costa Verde, Rio de Janeiro, 2005.

SCHICKTANZ, S.T.; ETIENNE, A.D.; STEELE, W.I. Analysis of Fusel Oil by Azeotropic Distillation. **Industrial & Engineering Chemistry Analytical**, v. 11, n. 8, p. 420-422, 1939.

SOARES, C. **Avaliação experimental dos coeficientes de transferência de massa e calor em uma coluna com pratos perfurados**. 290 f. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

SOLOMONS, T.W.G.; FRYHLE, C.B. **Química Orgânica 1**. 8. ed. Rio de Janeiro, RJ: Livros Técnicos e Científicos, 2005.

SORENSEN, J.M.; ARLT, W. **Liquid-liquid equilibrium data collection**. Frankfurt: Dechema, 1980.

TAMIR, A.; WISNIAK, J. Binary Vapor-Liquid Equilibria of some Amyl Alcohols. **Journal Of Chemical And Engineering Data**, v. 21, n. 2, p. 182-185, 1976.

THIEDE, S.; HORSTMANN, S.; MEISEL, T.; SINNEMA, J.; GMEHLING, J. Experimental Determination of Vapor-Liquid Equilibria and Excess Enthalpy Data for the Binary System 2-Methyl-1-butanol+3-Methyl-1-butanol as a Test Mixture for Distillation Columns. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 4, p. 1844-1847, 2010.

VAUCLAIR, C.; TARJUS, H.; SCHAETZEL, P. Permselective properties of PVA-PAAblended membrane used for dehydration of fusel oil by pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v. 125, p. 293-301, 1997.

WEBB, A.D.; INGRAHAM, J.L. Fusel oil. *Applied Microbiology*. Volume 5. New York. 1963. p-317-353.

WISNIAK, J.; TAMIR, A. Association Effects in the Methanol-1-Pentanol System. **Journal Of Chemical And Engineering Data**, v. 33, n. 4, p. 432-434, 1988.

YILMAZTEKIN, M.; ERTEN, H.; CABAROGLU, T. Enhanced production of isoamyl acetate from beet molasses with addition of fusel oil by *Williopsis saturnus* var. *saturnus*. **Food Chemistry**, v. 112, n. 2, p. 290-294, 2009.

APÊNDICE 1

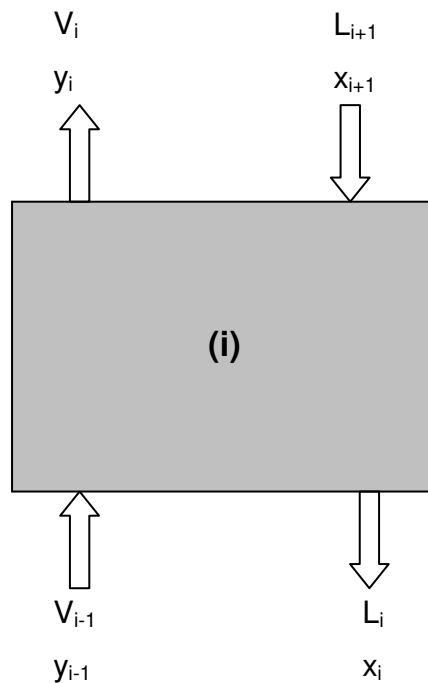
Método para o cálculo da eficiência de Murphree

Este item tem por objetivo descrever as etapas envolvidas no cálculo da eficiência de Murphree para uma coluna de destilação, baseado em Soares (2000).

Considerando uma coluna operando em refluxo total com as seguintes condições:

- A coluna é adiabática;
- A mistura de fases é perfeita em cada estágio;
- O condensador é total.

O esquema abaixo representa um estágio arbitrário da coluna, considerando a contagem dos estágios de baixo para cima, onde V corresponde à vazão molar de vapor, L à vazão molar de líquido, y à fração molar do componente na fase vapor e x a fração molar do componente na fase líquida e o índice i ao número do estágio.



O balanço de massa global no estágio i é dado por

$$V_{(i-1)} + L_{(i+1)} = V_i + L_i \quad (1')$$

Na condição de refluxo total e considerando-se (i) como prato de topo sabe-se que:

$$V_i = L_{(i+1)} \quad (2')$$

Aplicando (2) em (1) tem-se:

$$V_{(i-1)} = L_i \quad (3')$$

Para o Balanço de massa por componente tem-se:

$$V_{(i-1)} * y_{i-1} + L_{(i+1)} * x_{i+1} = V_i * y_i + L_i * x_i \quad (4')$$

Na condição de refluxo total e considerando-se (i) como prato de topo sabe-se que:

$$y_i = x_{i+1} \quad (5')$$

Aplicando as equações (2) e (5) na equação (4) temos:

$$V_{(i-1)} * y_{i-1} = L_i * x_i \quad (6')$$

Aplicando a equação (3) na equação (6) temos:

$$y_{i-1} = x_i \quad (7')$$

Por definição, temos que a eficiência de Murphee é definida como:

$$(Emv)_i = \frac{y_i - y_{i-1}}{y_i^* - y_{i-1}} \quad (8')$$

Onde y_{i-1} e y_i são as frações molares do componente mais volátil na fase vapor que entra e que abandona o prato respectivamente, e o asterisco denota a composição do vapor em equilíbrio.

Em refluxo total o valor de y_{i-1} é igual à composição do líquido que entra no prato, isto é, $y_{i-1} = x_i$ e similarmente, $y_i = x_{i+1}$, então:

$$(Emv)_i = \frac{x_{i+1} - x_i}{y_i^* - x_i} \quad (9')$$

Por exemplo, para o estágio 2 temos que:

$$(Emv)_2 = \frac{x_3 - x_2}{y_2^* - x_2} \quad (10')$$

APÊNDICE 2

Resultados experimentais da coluna de destilação
piloto

Resultados para o Experimento 1

Tabela 2.1. Temperatura (°C) em regime transiente (Sistema aberto e sistema fechado).

Tempo (min)	Prato 1	Prato 2	Prato 3	Prato 4	Prato 5	Prato 6	Água Saída	Água entrada	Condensado	Refrervedor
0	27	28	28	28	28	28	24	24	28	28
15	31	28	28	28	28	28	23	23	28	61
30	50	36	23	28	28	28	24	24	28	87,2
45	86,5	90,1	89,2	89,6	88,6	89,5	29	24	41	92
60	84,7	81,1	79,4	78,8	78,8	78,6	29	24	41	93,9
75	83,8	80,2	78,5	78,8	77,9	77,6	30	24	42	93,9
90	82,9	79,3	78,5	77,9	77,9	77,6	30	24	42	93,9
105	82,9	79,3	78,5	77,9	77,9	77,6	30	24	42	93,9
120	82,9	79,3	78,5	77,9	77,9	77,6	30	24	43	93,9
135	83,8	81,1	80,3	78,8	77,9	77,6	29	24	42	93,9
150	83,8	81,1	80,3	78,8	77,9	77,6	30	24	42	94,9
165	83,8	81,1	80,3	78,8	77,9	77,6	30	24	43	94,9
180	85,6	82	81,2	78,8	77,9	77,6	30	24	42	95,8
195	85,6	82	81,2	78,8	78,8	77,6	30	24	43	95,8

Tabela 2.2. Temperatura (°C) em regime permanente (Sistema Aberto).

Tempo (min)	Prato 1	Prato 2	Prato 3	Prato 4	Prato 5	Prato 6	Água Saída	Água entrada	Condensado	Refrervedor
0	85,6	82	81,2	78,8	78,8	77,6	30	24	42	95,8
30	85,6	82	81,2	78,8	77,9	77,6	30	24	43	96,8
60	87,4	82	81,2	78,8	77,9	77,6	30	24	43	96,8
90	88,3	82,9	81,2	78,8	77,9	77,6	29	24	43	96,8
120	89,2	83,8	81,2	78,8	77,9	77,6	30	24	43	97,7
150	91,9	84,7	82,1	78,8	77,9	77,6	29	23	42	97,7
180	89,2	82,9	81,2	78,8	77,9	77,6	29	23	42	97,7

Tabela 2.3. Composição em facção mássica de etanol para o sistema em regime permanente.

	Prato 1	Prato 2	Prato 3	Prato 4	Prato 5	Prato 6	Destilado	Fundo
0	14,16	35,53	43,21	73,47	81,09	84,24	87,51	2,87
30	13,42	34,65	44,75	73,92	81,24	85,18	86,04	2,37
60	8,95	27,43	41,36	70,95	79,61	84,63	87,05	1,95
90	8,79	26,99	40,27	70,92	79,53	84,38	87,33	1,64
120	6,29	23,20	35,88	71,29	80,23	83,74	86,38	1,31
150	2,72	11,75	28,35	65,47	77,18	82,92	87,26	1,38
180	5,21	24,28	38,49	71,86	79,62	84,09	87,54	1,04

Tabela 2.4. Vazão das correntes de entrada e saída

Tempo (min)	Vazão (kg/h)		
	Alimentação	Destilado	Fundo
0	3,3 *	0,354	2,802
30		0,342	2,424
60		0,342	2,454
90		0,342	2,448
120		0,336	2,454
150		0,336	2,46
180	3,442	0,336	2,472

* Medida de vazão de alimentação efetuada antes do início da operação de destilação.

Resultados para o Experimento 2

Tabela 2.5. Temperatura (°C) em regime transiente (Sistema aberto e sistema fechado)

Tempo (min)	Prato 1	Prato 2	Prato 3	Prato 4	Prato 5	Prato 6	Água Saída	Água entrada	Condensado	Refrervedor
0	31	31	29	25	25	25	24	24	25	26
15	29	27	27	25	25	25	23	23	26	56
30	45	29	27	25	25	25	24	23	26	86
45	91	91,9	91,9	92,3	91,3	91,3	29	24	40	93,9
60	90,1	84,7	81,2	81,5	80,6	80,4	29	24	41	95,8
75	90,1	82	80,3	79,7	78,8	78,6	30	24	42	96,8
90	87,4	80,2	78,5	78,8	77,9	77,6	29	23	42	96,8
105	86,5	81,1	78,8	78,8	77,9	77,6	30	29	43	97,7
120	87,4	80,2	78,5	77,9	77,9	77,6	29	23	43	97,7
135	92,8	84,7	81,2	78,8	77,9	77,6	28	23	42	96,8
150	91,9	84,7	81,5	79,7	78,8	77,6	29	23	42	97,7
165	92,8	84,7	82,1	78,8	78,8	77,6	29	23	42	97,7

Tabela 2.6. Temperatura (°C) em regime permanente (Sistema Aberto)

Tempo (min)	Prato 1	Prato 2	Prato 3	Prato 4	Prato 5	Prato 6	Água Saída	Água entrada	Condensado	Refrervedor
0	92,8	84,7	82,1	78,8	78,8	77,6	29	23	42	97,7
30	93,7	86,5	82,1	78,8	78,8	77,6	29	22	41	97,7
60	95,5	89,2	83	79,7	78,8	77,6	29	23	41	97,7
90	95,5	91	83,9	79,7	78,8	77,6	29	23	42	98,7
120	96,4	91	84,8	79,7	78,8	77,6	29	23	41	98,7
150	96,4	93,7	85,7	80,6	78,8	77,6	29	23	41	98,7
180	96,4	95,5	92,8	82,4	79,7	78,6	29	23	41	98,7

Tabela 2.7. Composição em facção mássica de etanol para o sistema em regime permanente

	Prato 1	Prato 2	Prato 3	Prato 4	Prato 5	Prato 6	Destilado	Fundo
0	4,22	17,34	32,85	68,72	77,12	83,91	86,29	1,16
30	2,55	14,55	30,27	67,39	77,55	82,96	86,17	0,99
60	1,53	11,34	26,76	64,19	78,12	83,00	85,83	0,91
90	1,41	5,67	20,97	59,30	75,28	81,24	85,26	0,56
120	1,18	6,47	20,34	58,83	74,40	81,83	85,56	0,47
150	0,62	3,61	15,24	56,96	74,28	82,03	84,89	0,39
180	0,42	1,90	11,07	50,20	69,62	79,12	84,55	0,15

Tabela 2.8. Vazão das correntes de entrada e saída

Tempo (min)	Vazão (kg/h)		
	alimentaçã	Destilado	Fundo
0	3,18*	0,354	2,802
30		0,342	2,424
60		0,342	2,454
90		0,342	2,448
120		0,336	2,454
150		0,336	2,46
180	3,240	0,336	2,472

* Medida de vazão de alimentação efetuada antes do início da operação de destilação.

APÊNDICE 3

Resultados para o estudo do Equilíbrio Líquido-Vapor

Tabela 3.1 Banco de dados de parâmetros Líquido-Vapor

Parâmetros ASPEN modelo NRTL							
Binário		Fonte	aij	aji	bij	bji	cij
Água	Etanol	APV71 VLE-HOC	3,7555	-0,9852	-676,03	302,237	0,3
Água	Propanol	APV71 VLE-HOC	5,5459	-1,8395	-890,86	604,407	0,3
Água	Butanol	APV71 VLE-HOC	7,5558	-1,1934	-1390,6	455,482	0,3
Água	Isobutanol	APV71 VLE-HOC	0	0	1343,29	-32,498	0,3
Água	Isoamílico	R-R-1	-2,036	4,40098674	2504,57	-1529,9	0,3
Água	Ativo	USER	0	0	1512,99	127,177	0,3362
Água	Pentanol	APV71 VLE-HOC	0	0	1781,17	64,8296	0,3
Água	Metanol	APV71 VLE-HOC	4,8683	-2,6311	-1347,5	838,594	0,3
Etanol	Propanol	APV71 VLE-HOC	8,1511	-9,5271	-2808,3	3342,61	0,3
Etanol	Butanol	APV71 VLE-HOC	0	0	-127,82	199,039	0,3
Etanol	Isobutanol	APV71 VLE-HOC	-8,7344	13,4185	2763,34	-4198,3	0,3
Etanol	Isoamílico	APV71 VLE-HOC	-3,8946	2,2125	1529,48	-848,11	0,3
Etanol	Ativo	R-R-1	25,347	-1,53418055	-8683,6	152,142	0,3
Etanol	Pentanol	APV71 VLE-HOC	-10,911	22,8505	3678,03	-7637,2	0,3
Etanol	Metanol	APV71 VLE-HOC	1,9434	-3,0554	-877,4	1328,65	0,3
Propanol	Butanol	APV71 VLE-HOC	0	0	148,702	-115,94	0,3
Propanol	Isobutanol	APV71 VLE-HOC	-0,9904	0,738	111,629	62,9552	0,3
Propanol	Isoamílico	APV71 VLE-HOC	-3,5467	2,7034	1480,72	-1127,3	0,3
Propanol	Ativo	R-R-1	0,35409	1,12725977	-716,68	239,587	0,05961
Propanol	Pentanol	APV71 VLE-HOC	0,9816	-0,7168	9,8452	-11,817	0,3
Propanol	Metanol	APV71 VLE-HOC	0	0	-128,86	170,016	0,3
Butanol	Isobutanol	APV71 VLE-HOC	5,0747	-5,3722	-1635,2	1831,3	0,3
Butanol	Isoamílico	APV71 VLE-HOC	0	0	327,298	-242,99	0,3
Butanol	Ativo	R-R-1	20,8634	-8,87E-03	-7699,7	-344,79	0,3
Butanol	Pentanol	APV71 VLE-HOC	0	0	-404,65	580,229	0,3
Butanol	Metanol	APV71 VLE-HOC	1,2811	-2,5147	-615,31	1129,31	0,3
Isobutanol	Isoamílico	APV71 VLE-HOC	0	0	506,819	-324,33	0,3
Isobutanol	Ativo	R-R-1	14,074	-23,568313	-5778,6	9633,28	0,3
Isobutanol	Pentanol	APV71 VLE-HOC	-2,8917	0,8694	1522,84	-642,99	0,3
Isobutanol	Metanol	APV71 VLE-HOC	13,8993	-15,8712	-4620,7	5412,97	0,3
Isoamílico	Pentanol	APV71 VLE-HOC	0	0	-342,08	514,633	0,3
Ativo	Isoamílico	R-R-1	-0,1047	0,05735192	266,7	-218,56	0,27676
Isoamílico	Metanol	APV71 VLE-HOC	0	0	-206,51	430,059	0,3
Ativo	Pentanol	R-R-1	-0,9382	0,04981069	178,354	184,571	0,3
Metanol	Pentanol	R-R-1	-11,34	10,9037686	3734,15	-2513,6	0,3
Metanol	Ativo	R-R-1	7,31037	-1,88067066	-2258,8	433,318	0,3

A seguir são apresentados os diagramas de ELV, onde os pontos representam os dados experimentais e as linhas os dados gerados através dos parâmetros, após os ajustes.

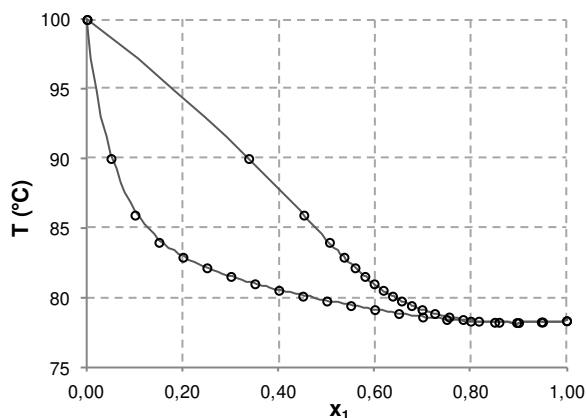


Figura 3.1. Diagrama T-x-y → Etanol (1)+ Água (2) a 101,3 kPa.

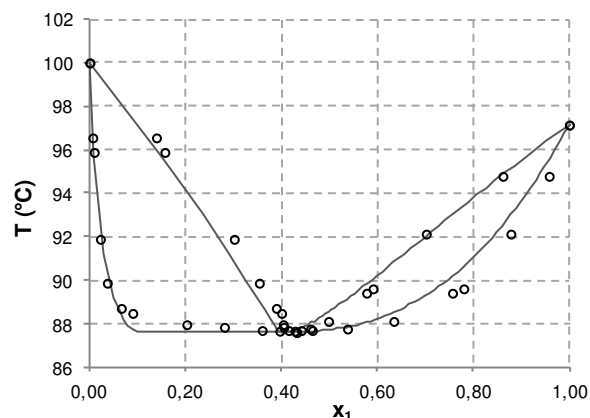


Figura 3.2. Diagrama T-x-y → Propanol (1)+ Água (2) a 101,3 kPa.

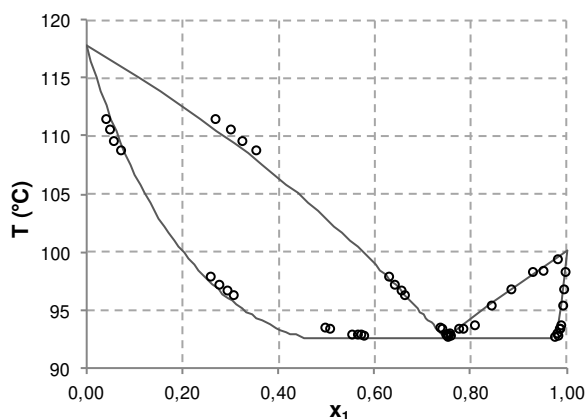


Figura 3.3. Diagrama T-x-y → Água (1)+ Butanol (2) a 101,3 kPa.

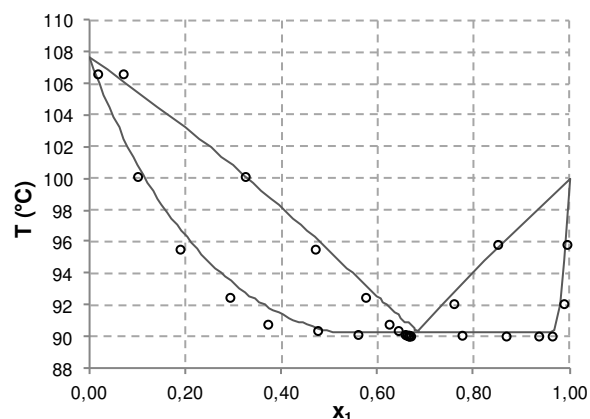


Figura 3.4. Diagrama T-x-y → Água (1)+ Isobutanol (2) a 101,3 kPa.

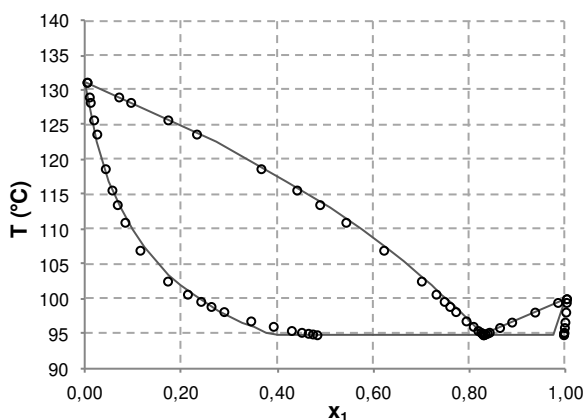


Figura 3.5. Diagrama T-x-y → Água (1)+ Isoamílico (2) a 101,3 kPa.

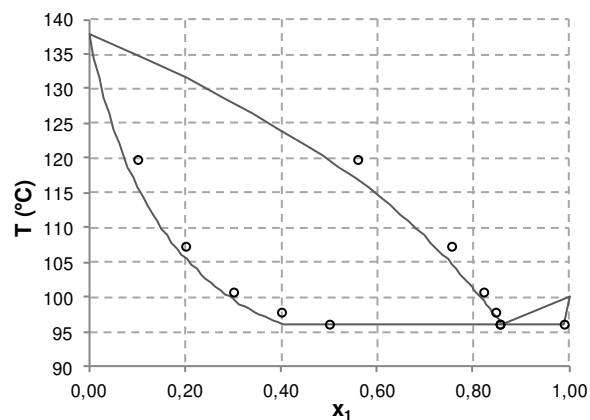


Figura 3.6. Diagrama T-x-y → Água (1)+ Pentanol (2) a 101,3 kPa.

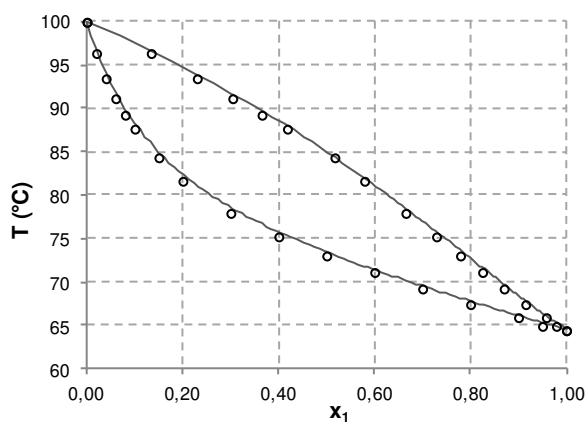


Figura 3.7. Diagrama T-x-y → Metanol (1)+
Água (2) a 101,3 kPa..

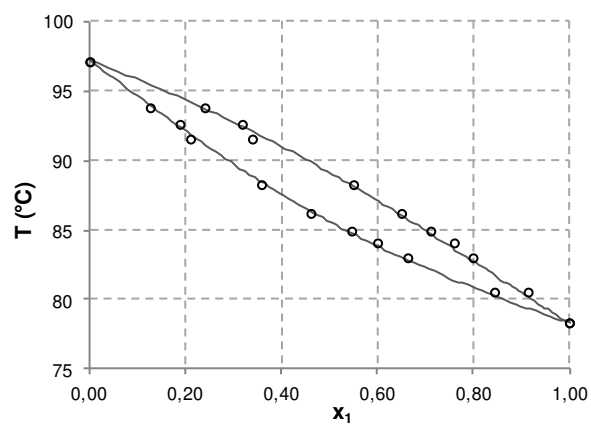


Figura 3.8. Diagrama T-x-y → Etanol (1)+
Propanol (2) a 101,3 kPa.

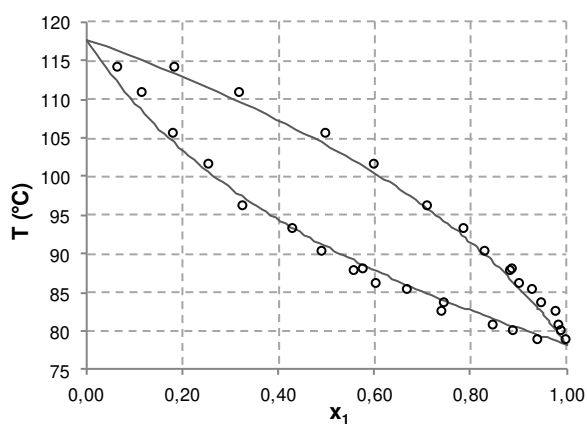


Figura 3.9. Diagrama T-x-y → Etanol (1)+
Butanol (2) a 101,3 kPa.

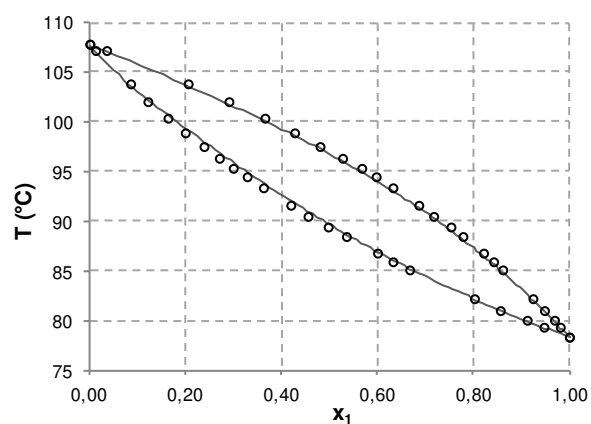


Figura 3.10. Diagrama T-x-y → Etanol (1)+
Isobutanol (2) a 101,3 kPa.

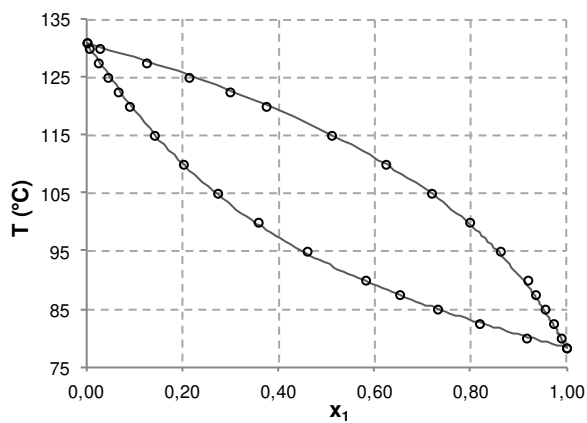


Figura 3.11. Diagrama T-x-y → Etanol (1)+
Isoamílico (2) a 101,3 kPa..

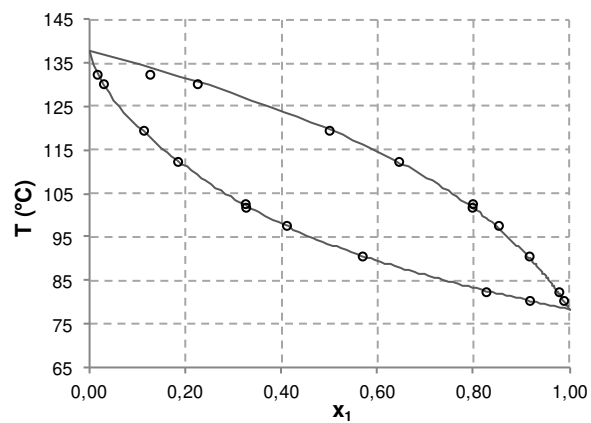


Figura 3.12. Diagrama T-x-y → Etanol (1)+
Pentanol (2) a 101,3 kPa.

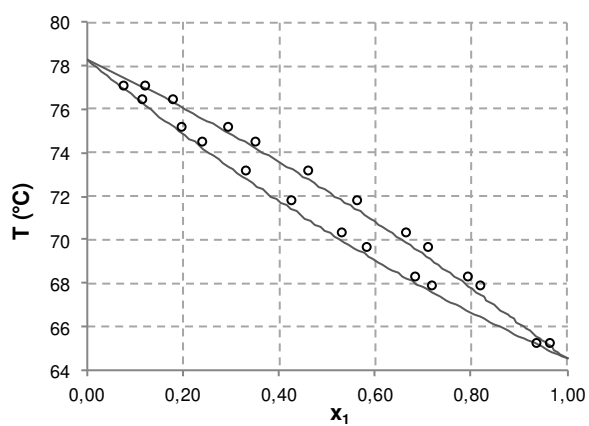


Figura 3.13. Diagrama T-x-y → Metanol (1)+ Etanol (2) a 101,3 kPa.

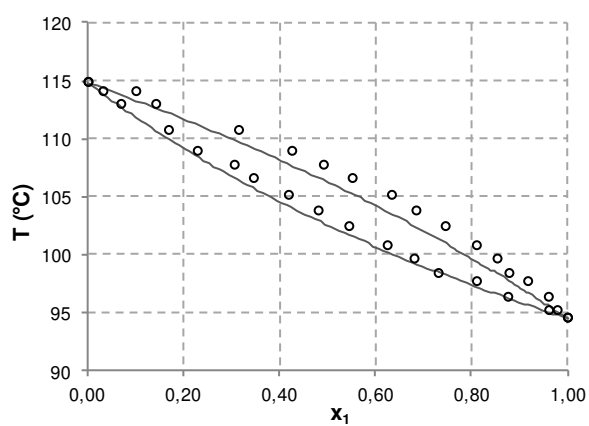


Figura 3.14. Diagrama T-x-y → Propanol (1)+ Butanol (2) a 91,3 kPa.

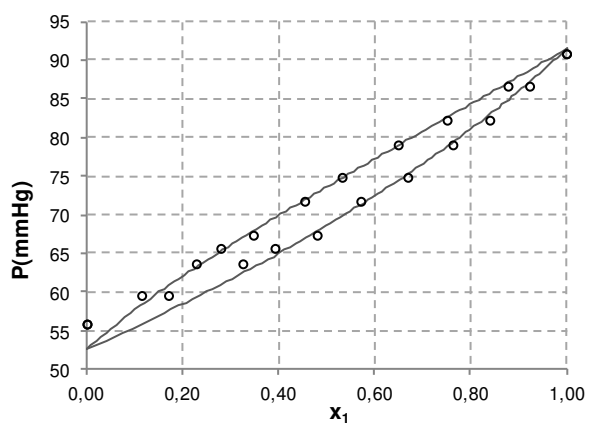


Figura 3.15. Diagrama P-x-y → Propanol (1)+ Isobutanol (2) a 50 °C kPa.

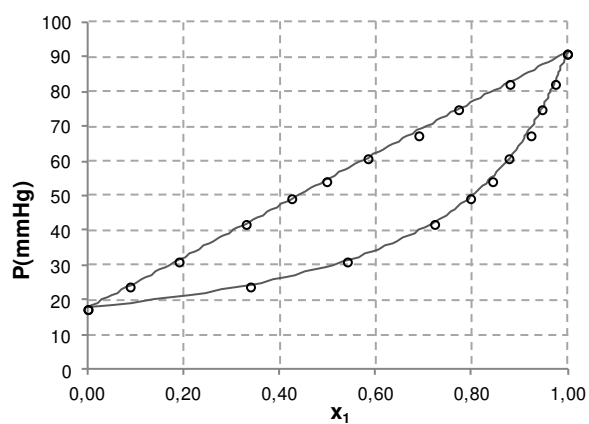


Figura 3.16. Diagrama P-x-y → Propanol (1)+ Isoamílico (2) a 50 °C.

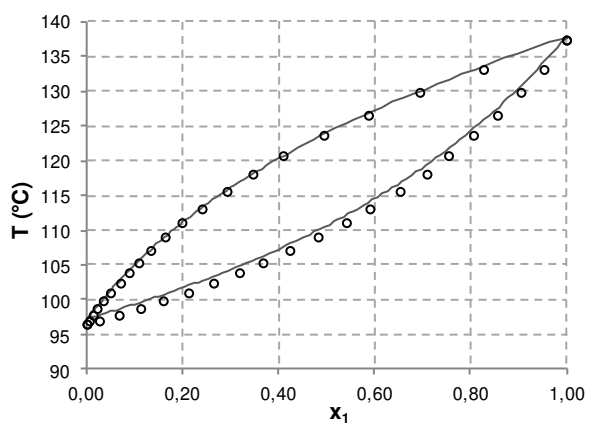


Figura 3.17. Diagrama T-x-y → Pentanol (1)+ Propanol (2) a 101,3 kPa.

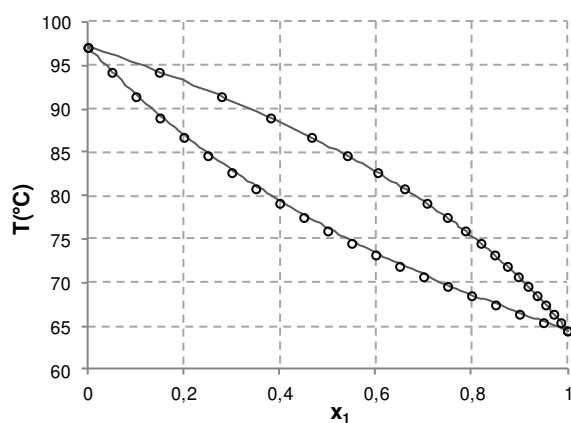


Figura 3.18. Diagrama T-x-y → Metanol (1)+ Propanol (2) a 101,3 kPa.

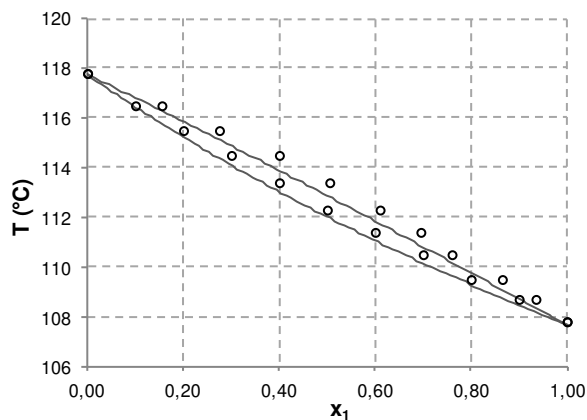


Figura 3.19. Diagrama T-x-y → Isobutanol (1)+ Butanol (2) a 101,3 kPa.

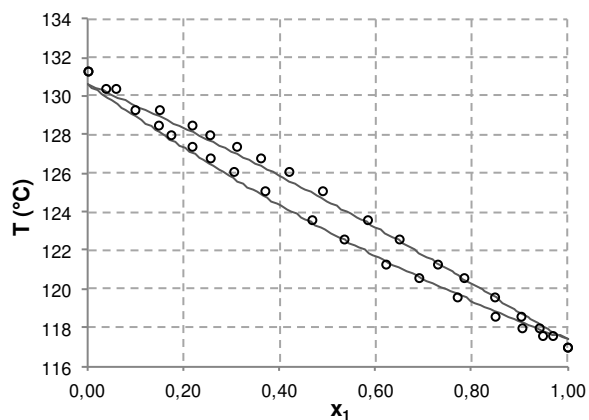


Figura 3.20. Diagrama T-x-y → Butanol (1)+ Isoamílico (2) a 100 kPa.

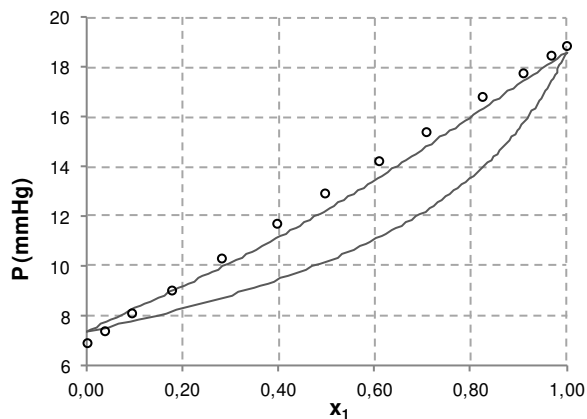


Figura 3.21. Diagrama P-x-y → Butanol (1)+ Pentanol (2) a 40 °C.

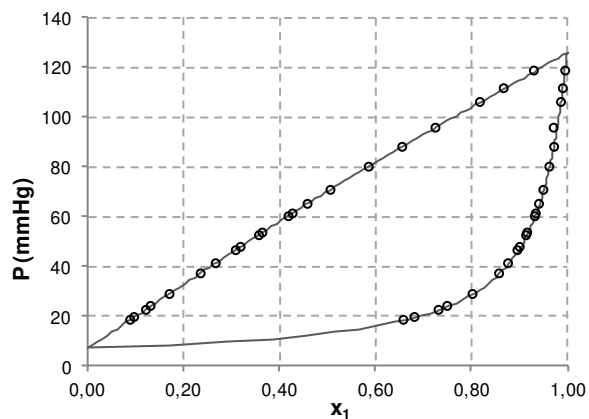


Figura 3.22. Diagrama P-x-y → Metanol (1)+ Butanol (2) a 25 °C.

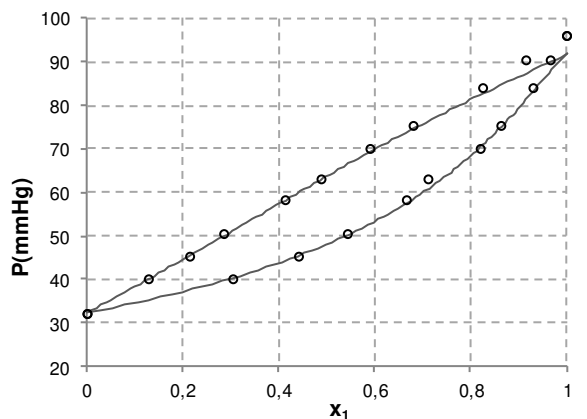


Figura 3.23. Diagrama P-x-y → Isobutanol (1)+ Isoamílico (2) a 60 °C.

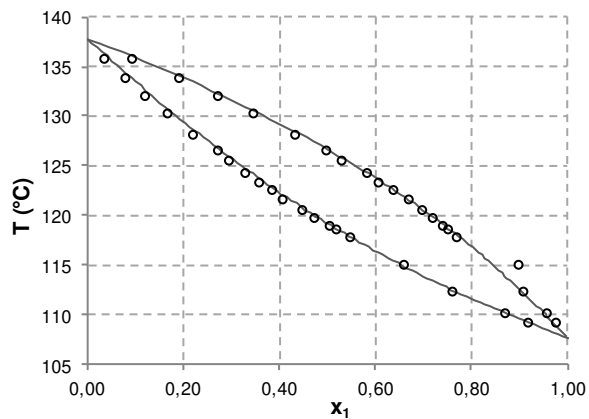


Figura 3.24. Diagrama T-x-y → Isobutanol (1)+ Pentanol (2) a 101,3 kPa.

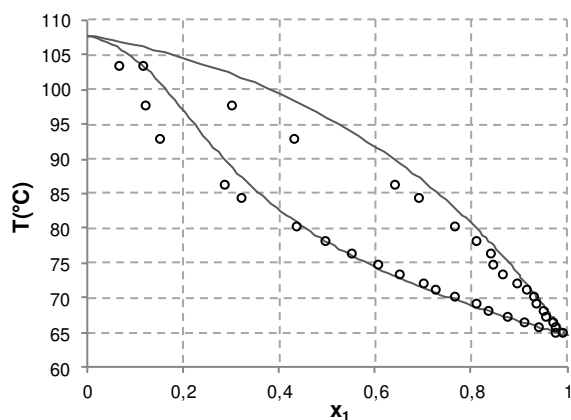


Figura 3.25. Diagrama T-x-y → Metanol (1)+ Isobutanol (2) a 101,3 kPa.

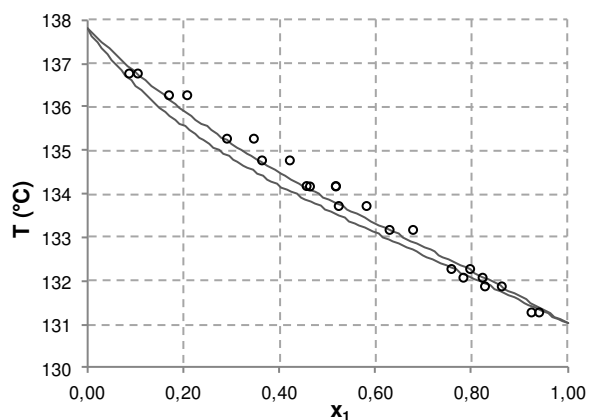


Figura 3.26. Diagrama T-x-y → Isoamílico (1)+ Pentanol (2) a 101,3 kPa.

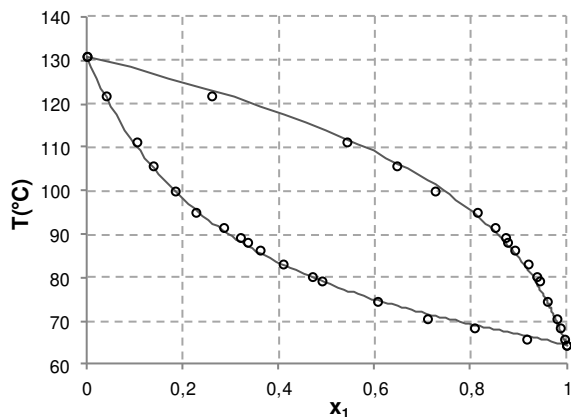


Figura 3.27. Diagrama T-x-y → Metanol (1)+ Isoamílico (2) a 101,3 kPa.

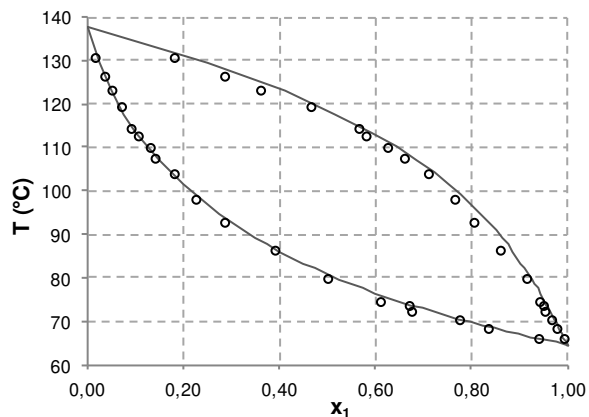


Figura 3.28. Diagrama T-x-y → Metanol (1)+ Pentanol (2) a 101,3 kPa.

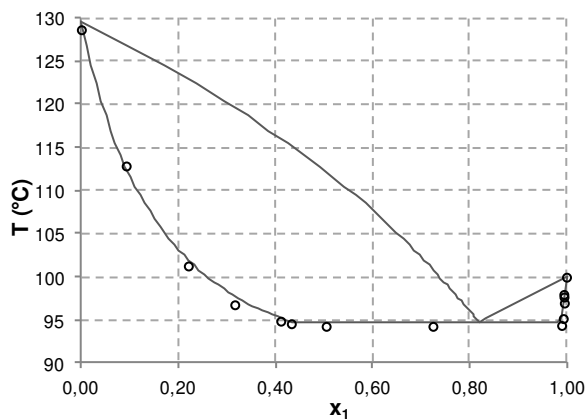


Figura 3.29. Diagrama T-x-y → Água (1)+ Ativo (2) a 101,3 kPa.

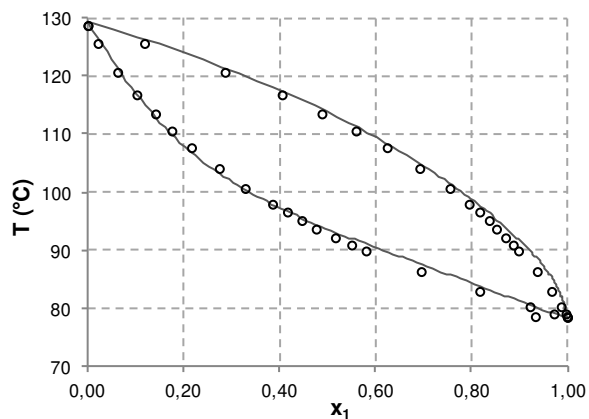


Figura 3.30. Diagrama T-x-y → Etanol (1)+ Ativo (2) a 101,3 kPa.

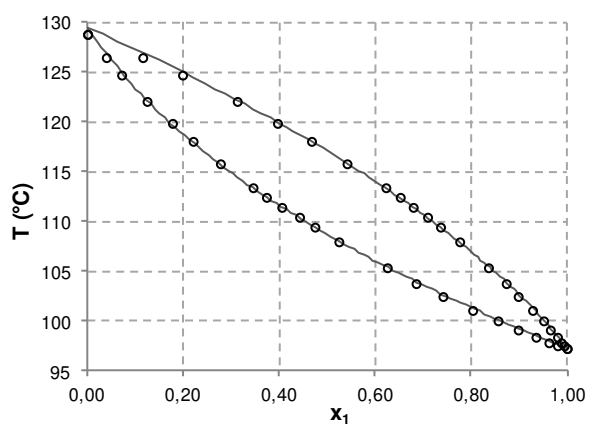


Figura 3.31. Diagrama T-x-y → Propanol (1)+ Ativo (2) a 101,3 kPa.

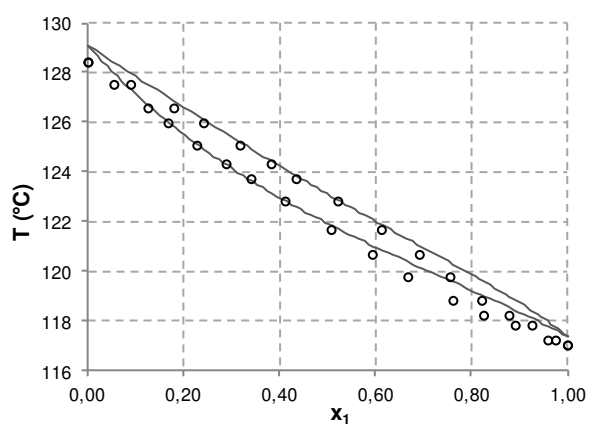


Figura 3.32. Diagrama T-x-y → Butanol (1)+ Ativo (2) a 101,3 kPa.

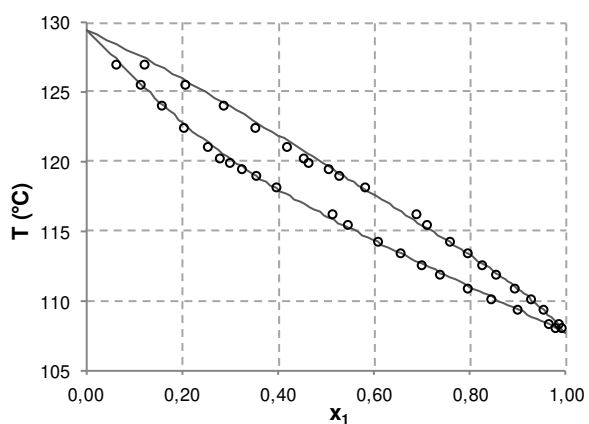


Figura 3.33. Diagrama T-x-y → Isobutanol (1)+ Ativo (2) a 101,3 kPa.

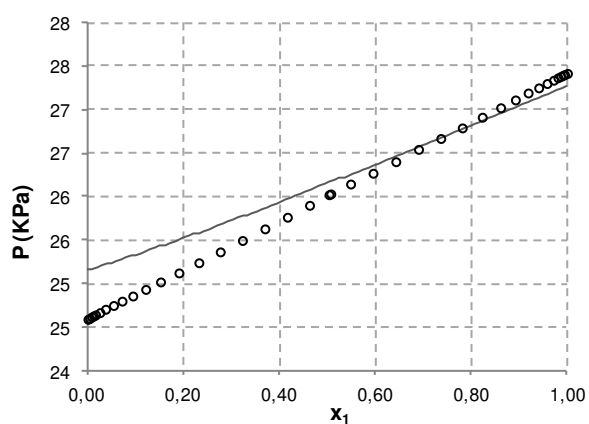


Figura 3.34. Diagrama P-x → Ativo (1)+ Isoamílico (2) a 95 °C.

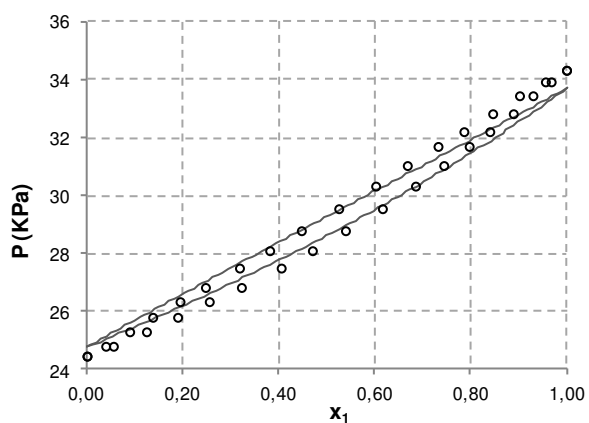


Figura 3.35. Diagrama P-x-y → Ativo (1)+ Pentanol (2) a 100 °C.

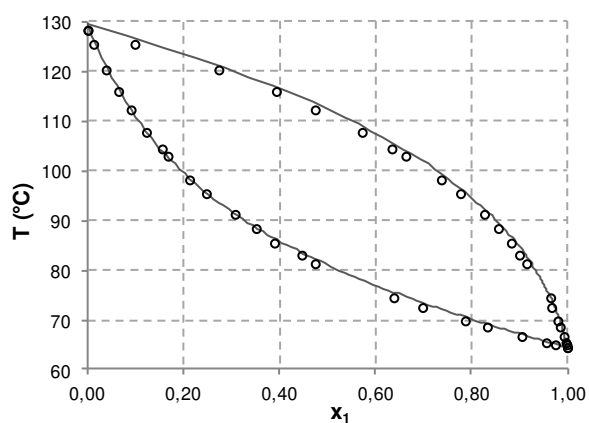


Figura 3.36. Diagrama T-x-y → Metanol (1)+ Ativo (2) a 101,3 kPa.

APÊNDICE 4

Resultados para o estudo do equilíbrio Líquido-Líquido

Tabela 4.1. Dados dos desvios dos testes realizados para a escolha dos parâmetros líquido-líquido.

Ternário	TESTES											
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Butanol(1)+Metanol(2)+Água(3)	1,65	2,18	3	3,63	5,9	3,42	5,44	2,03	6,42	8,68	5,55	1,72
Isoamílico(1)+Isobutanol(2)+Água(3)	1,69	1,77	1,45	1,44	2,8	2,37	1,82	1,82	1,82	2,81	2,39	1,65
Butanol(1)+Isobutanol(2)+Água(3)	2,25	2,24	2,21	2,21	2,05	2,24	1,82	1,82	1,82	2,11	2,17	2,39
Isoamílico(1)+Propanol(2)+Água(3)	6,67	15,88	9,5	9,41	11,96	11,94	2,1	2,1	2,1	6,54	6,46	2,01
Isobutanol(1)+Propanol(2)+Água(3)	3,87	15,57	5,79	5,7	7,68	7,66	0,62	0,62	0,62	2,81	2,58	1,24
Pentanol(1)+Etanol(2)+Água(3)	5,36	5,36	11,13	11,04	9,56	2,55	4,63	4,63	4,63	7,6	7,51	4,61
Pentanol(1)+Metanol(2)+Água(3)	5,1	5,87	12,58	14,54	6,55	6,28	7,18	7,8	8,06	8,9	8,64	6,92
Butanol(1)+Etanol(2)+Água(3)	2,1	1,49	1,33	1,27	1,64	1,61	1,25	1,25	1,25	3,4	1,99	1,58
Isoamílico(1)+Etanol(2)+Água(3)	3,74	3,16	7,58	7,8	4,79	4,44	9,45	8,5	9,36	10,73	10,64	14,36
Isobutanol(1)+Etanol(2)+Água(3)	2,94	5,22	4,64	7,73	1,8	0,86	5,13	4,82	5,1	5,66	3,77	4,19
Butanol(1)+Propanol(2)+Água(3)	2,97	14,44	4,95	5,24	6,26	6,24	0,67	5,55	0,7	2,75	2,23	1,33
Água(1)+Propanol(2)+Pentanol(3)	8,08	15,44	7,8	7,78	19,94	20,01	0,78	17,35	0,8	7,2	6,89	0,84
Média ($\bar{\Delta x}$)	3,87	7,39	6,00	6,48	6,74	5,80	3,41	4,86	3,56	5,77	5,07	3,57

Tabela 4.2. Banco de dados de parâmetros líquido-líquido.

Parâmetros ASPEN modelo UNIQUAUC							
Binário		Fonte	aij	aji	bij	bji	cij
Água	Etanol	APV71 VLE-HOC	-2,3912	1,7948	713,7267	-649,962	0
Água	Propanol	APV71 LLE-LIT	0	0	-310,44	124,38	0
Água	Butanol	APV71 LLE-LIT	0	0	-267,1	9,1794	0
Água	Isobutanol	APV71 LLE-LIT	0	0	-207,5	-52,254	0
Água	Isoamílico	APV71 LLE-LIT	0	0	-217,76	-100,27	0
Água	Ativo	APV71 LLE-LIT	0	0	-190,99	-126,43	0
Água	Pentanol	APV71 LLE-LIT	0	0	-263,85	-74,616	0
Água	Metanol	USER	0	0	-132,44	251,16	0
Etanol	Propanol	APV71 VLE-HOC	-4,0154	4,982	1410,962	-1777,99	0
Butanol	Etanol	USER	-36,6463	-32,9581	10000	10000	0,3
Etanol	Isobutanol	APV71 VLE-HOC	4,4891	-7,3472	-1383,8	2251,284	0
Etanol	Isoamílico	R-R-2	9,201431	-59,1866	-2974,32	16606,33	0,3
Etanol	Ativo	R-R-1	11,84634	-6,95824	-5565,37	2852,091	0,3
Etanol	Pentanol	APV71 LLE-LIT	0	0	258,92	-7,0721	0
Etanol	Metanol	APV71 VLE-HOC	-1,3155	1,8805	555,8494	-796,177	0
Propanol	Butanol	APV71 VLE-HOC	0	0	-52,9731	41,2523	0
Propanol	Isobutanol	APV71 LLE-LIT	0	0	92,214	-152,17	0
Propanol	Isoamílico	APV71 LLE-LIT	0	0	37,429	-19,205	0
Propanol	Ativo	R-R-1	2,979883	-9,26647	-1641,86	3295,652	0,3
Propanol	Pentanol	APV71 VLE-HOC	-0,3709	0,2767	-0,0611	2,6687	0
Propanol	Metanol	APV71 VLE-HOC	0	0	-78,844	31,9427	0
Butanol	Isobutanol	APV71 LLE-LIT	0	0	-7,3386	-55,883	0
Butanol	Isoamílico	APV71 VLE-HOC	0	0	-196,437	149,7047	0
Butanol	Ativo	R-R-1	-15,0876	3,286932	4930,113	-1075,91	0,3
Butanol	Pentanol	APV71 VLE-HOC	0	0	223,3663	-311,361	0
Butanol	Metanol	APV71 LLE-LIT	0	0	339,5	-299,99	0
Isobutanol	Isoamílico	APV71 LLE-LIT	0	0	-4,6071	-59,406	0
Isobutanol	Ativo	R-R-1	-7,82566	11,4892	2574,096	-4801,01	0,3
Isobutanol	Pentanol	APV71 VLE-HOC	1,1107	-0,3102	-679,318	306,7819	0
Isobutanol	Metanol	APV71 VLE-HOC	-9,7683	7,1471	3074,443	-2336,06	0
Isoamílico	Pentanol	APV71 VLE-HOC	0	0	195,9058	-273,558	0
Ativo	Isoamílico	R-R-1	1,336143	-4,4551	-1128,01	1624,837	0,3
Isoamílico	Metanol	APV71 VLE-HOC	0	0	-138,947	-0,1515	0
Pentanol	Ativo	R-R-1	8,845636	6,805539	-3743,25	-2846,47	0,3
Pentanol	Metanol	APV71 LLE-LIT	0	0	-81,745	347,25	0
Metanol	Ativo	R-R-1	-4,5378	2,250238	1104,071	-1032	0,3

Diagramas ternários de ELL para os 12 sistemas analisados.

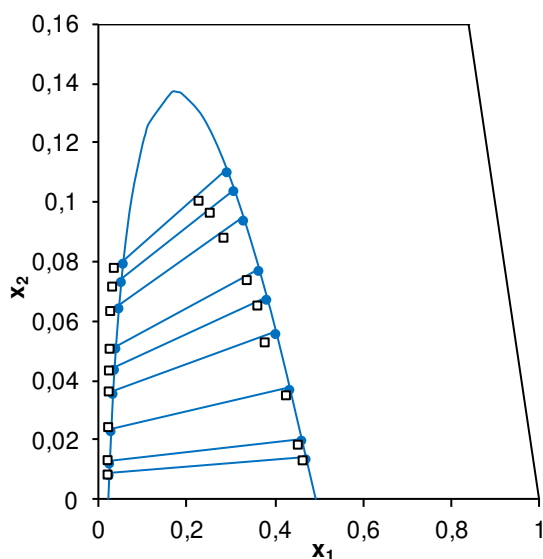


Figura 4.1. Sistema Butanol (1) + Metanol (2) + Água (3) a 25 °C: (□) experimental; (—●—) UNIQUAC-Aspen.

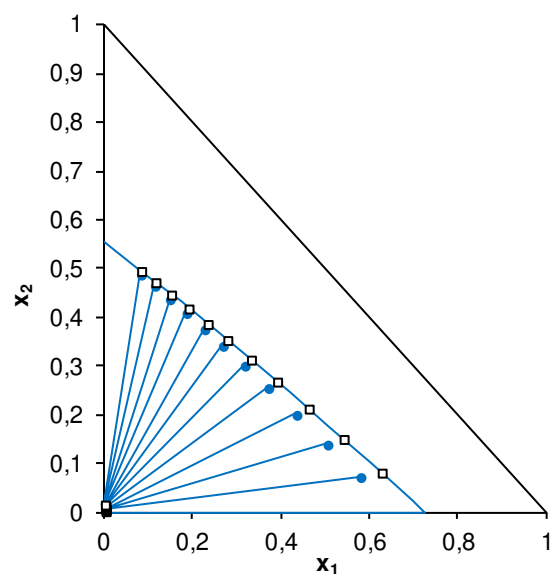


Figura 4.2. Sistema Isoamílico (1) + Isobutanol (2) + Água (3) a 20 °C: (□) experimental; (—●—) UNIQUAC-Aspen.

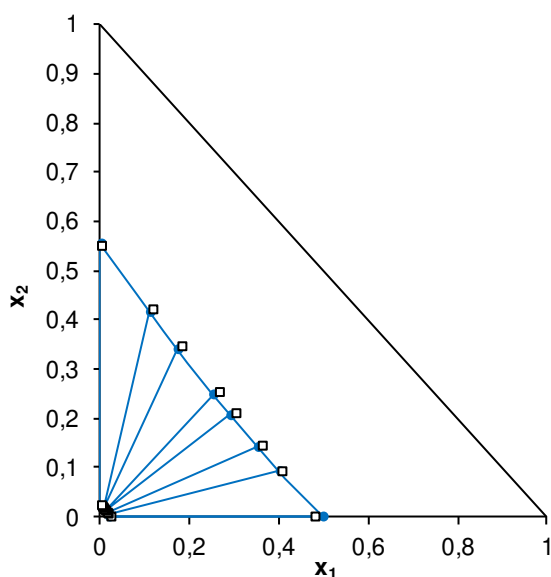


Figura 4.3. Sistema Butanol (1) + Isobutanol (2) + Água (3) a 20 °C: (□) experimental; (—●—) UNIQUAC-Aspen.

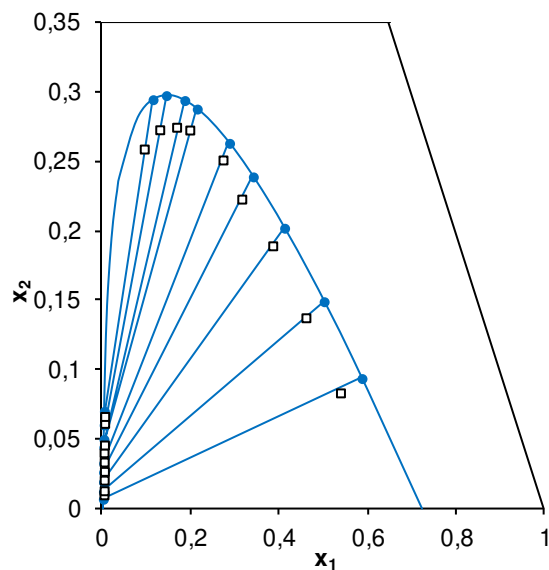


Figura 4.4. Sistema Isoamílico (1) + Propanol (2) + Água (3) a 25 °C: (□) experimental; (—●—) UNIQUAC-Aspen.

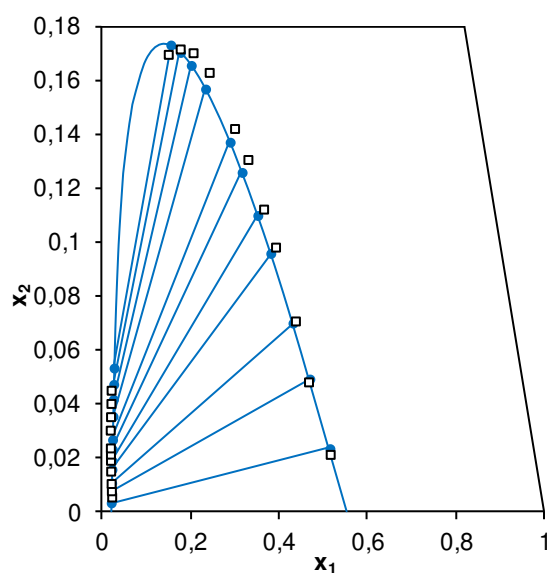


Figura 4.5. Sistema Isobutanol (1) + Propanol (2) + Água (3) a 20 °C: (□) experimental; (—●—) UNIQUAC-Aspen.

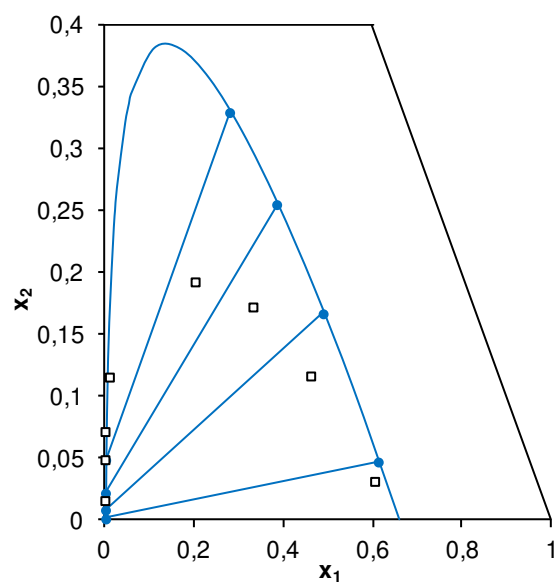


Figura 4.6. Sistema Pentanol (1) + Etanol (2) + Água (3) a 25 °C: (□) experimental; (—●—) UNIQUAC-Aspen.

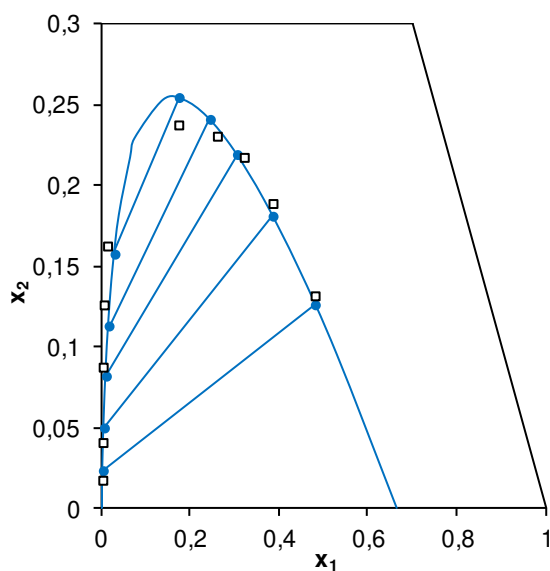


Figura 4.7. Sistema Pentanol (1) + Metanol (2) + Água (3) a 20 °C: (□) experimental; (—●—) UNIQUAC-Aspen.

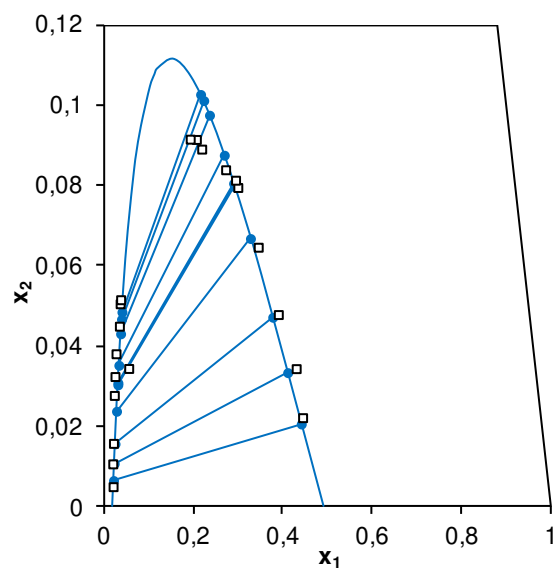


Figura 4.8. Sistema Butanol (1) + Etanol (2) + Água (3) a 25 °C: (□) experimental; (—●—) UNIQUAC-Aspen.

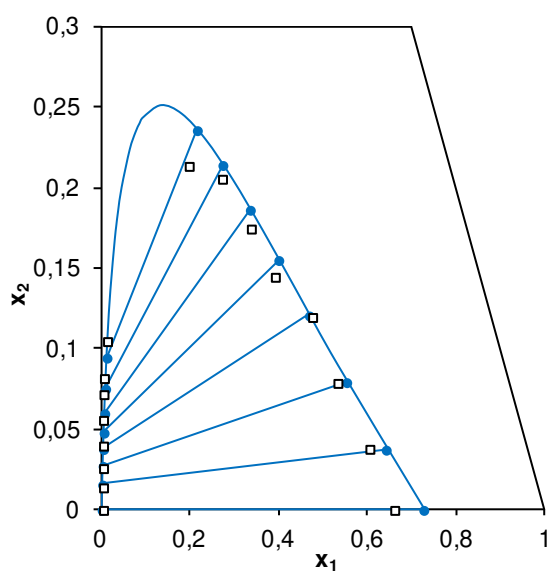


Figura 4.9. Sistema Isoamílico (1) + Etanol (2) + Água (3) a 20 °C: (□) experimental; (—●—) UNIQUAC-Aspen.

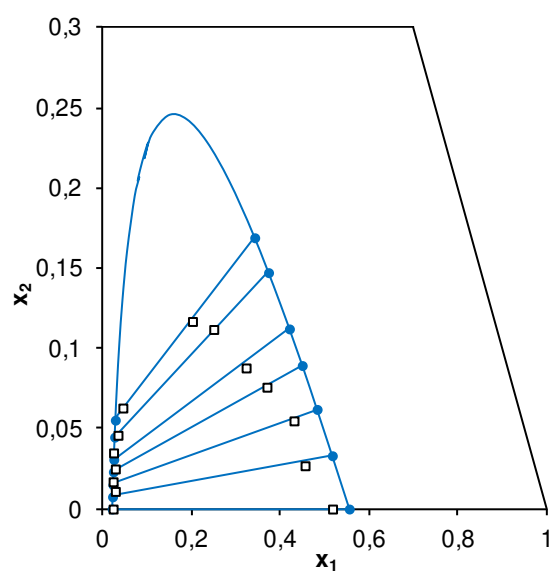


Figura 4.10. Sistema Isobutanol (1) + Etanol (2) + Água (3) a 20 °C: (□) experimental; (—●—) UNIQUAC-Aspen.

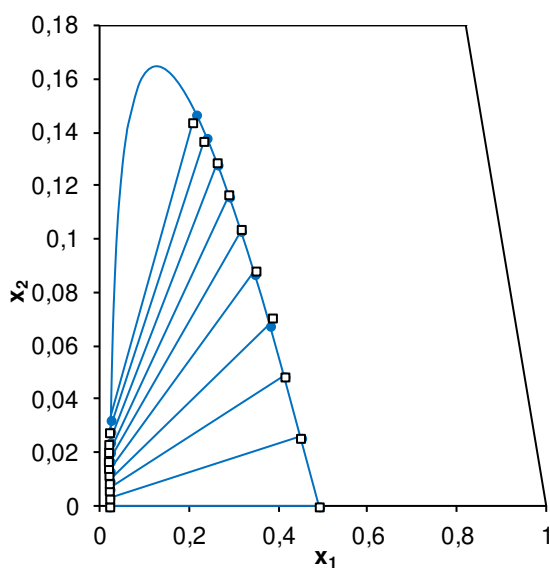


Figura 4.11. Sistema Butanol (1) + Propanol (2) + Água (3) a 25 °C: (□) experimental; (—●—) UNIQUAC-Aspen.

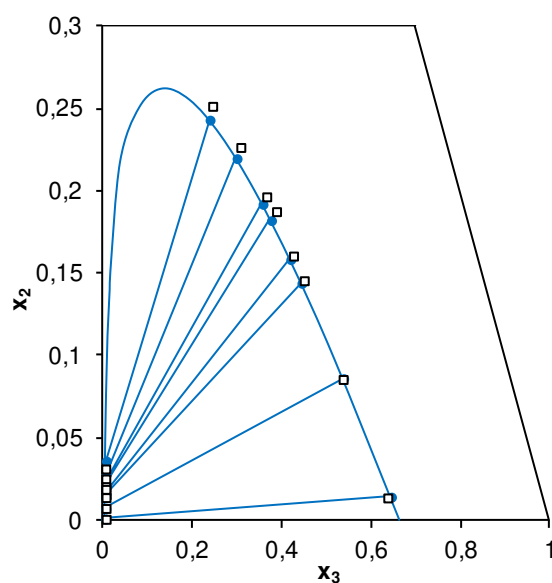


Figura 4.12. Sistema Água (1) + Propanol (2) + Pentanol (3) a 20 °C: (□) experimental; (—●—) UNIQUAC-Aspen.

APÊNDICE 5

**Resultados para o estudo do sistema binário
Água/Álcool Isoamílico**

Tabela 5.1. Dados de composição (fração mássica) e temperatura para as correntes dos sistemas binários analisados

Corrente	Caso 1			Caso 2			Caso 3		
	Água	Isoamílico	T(°C)	Água	Isoamílico	T(°C)	Água	Isoamílico	T(°C)
Alimentação	0,5000	0,5000	94,9	0,4000	0,6000	94,9	0,6000	0,4000	94,9
Fundo A	0,9998	0,0002	100,0	0,999998	2,0E-06	100,0	0,9999	0,0001	100,0
Topo A	0,8341	0,1659	94,9	0,9607	0,0393	94,9	0,8813	0,1187	94,9
Aquosa	0,9718	0,0282	94,9	0,9718	0,0282	94,9	0,9718	0,0282	94,9
FundoB	0,0001	0,9999	130,8	0,0002	0,9998	130,6	0,0002	0,9998	130,6
Topo B	0,1199	0,8801	94,9	0,1394	0,8606	94,9	0,1424	0,8576	94,9
Orgânica	0,1132	0,8868	94,9	0,1132	0,8868	94,9	0,1132	0,8868	94,9

Tabela 5.2. Dados da simulação para o caso binário 1.

	Estágio	T (°C)	Vazão líquido (kg/h)	Vazão vapor (kg/h)	Composição Líquido (fração mássica)		Composição Vapor (fração mássica)	
					Água	Isoamílico	Água	Isoamílico
Coluna A	1	98,53	59,52	10,18	0,9935	0,0065	0,8341	0,1659
	2	99,70	59,40	9,52	0,9987	0,0013	0,9604	0,0396
	3	99,98	50,00	9,40	0,9998	0,0002	0,9927	0,0073
Coluna B	1	111,83	1236,68	846,40	0,0183	0,9817	0,1199	0,8801
	2	127,43	1436,26	1186,68	0,0018	0,9982	0,0191	0,9809
	3	130,75	50,00	1386,26	0,0001	0,9999	0,0019	0,9981

Tabela 5.3. Dados da simulação para o caso binário 2.

	Estágio	T (°C)	Vazão líquido (kg/h)	Vazão vapor (kg/h)	Composição Líquido (fração mássica)		Composição Vapor (fração mássica)	
					Água	Isoamílico	Água	Isoamílico
Coluna A	1	99,69	139,39	101,22	0,9987	0,0013	0,9607	0,0393
	2	100,00	139,32	99,39	0,9999	0,0001	0,9981	0,0019
	3	100,02	40,00	99,32	0,999998	0,000002	0,9999	0,0001
Coluna B	1	109,57	428,75	258,76	0,0229	0,9771	0,1394	0,8606
	2	126,09	505,62	368,75	0,0026	0,9974	0,0266	0,9734
	3	130,61	60,00	445,62	0,0002	0,9998	0,0029	0,9971

Tabela 5.4. Dados da simulação para o caso binário 3.

	Estágio	T (°C)	Vazão líquido (kg/h)	Vazão vapor (kg/h)	Composição Líquido (fração mássica)		Composição Vapor (fração mássica)	
					Água	Isoamílico	Água	Isoamílico
Coluna A	1	98,99	77,73	18,66	0,9956	0,0044	0,8813	0,1187
	2	99,87	77,62	17,73	0,9994	0,0006	0,9809	0,0191
	3	100,00	60,00	17,62	0,9999	0,0001	0,9975	0,0025
Coluna B	1	109,24	260,88	154,70	0,0237	0,9763	0,1424	0,8576
	2	125,86	308,30	220,88	0,0027	0,9973	0,0279	0,9721
	3	130,58	40,00	268,30	0,0002	0,9998	0,0031	0,9969

APÊNDICE 6

**Resultados para o estudo do sistema ternário:
Água / Álcool isoamílico / Etanol**

Tabela 6.1. Dados das vazões e temperaturas por estágio para o caso 1 – Sistema ternário

Estágio	T (°C)	Vazão líquido (kg/h)	Vazão líquido 1 (kg/h)	Vazão líquido 2 (kg/h)	Vazão vapor (kg/h)
1	82,9	120,8	0,0	120,8	0,0
2	86,2	68,5	52,8	15,7	120,8
3	88,6	66,0	40,3	25,7	116,8
4	90,1	65,1	38,0	27,1	114,3
5	90,8	65,0	37,6	27,4	113,4
6	90,4	177,5	139,7	37,8	113,3
7	92,2	176,1	133,4	42,7	125,8
8	93,5	177,3	133,5	43,9	124,4
9	94,2	184,3	143,5	40,7	125,6
10	94,6	207,2	179,4	27,8	132,6
11	96,0	260,4	260,4	0,0	155,5
12	117,9	51,7	51,7	0,0	208,7

Tabela 6.2. Dados composições por estágio para o caso 1 – Sistema ternário

Estágio	Composição global líquida			Composição Líquido 1			Composição Líquido 2			Composição Vapor		
	Água	Etanol	Isoamil.	Água	Etanol	Isoamil.	Água	Etanol	Isoamil.	Água	Etanol	Isoamil.
1	0,32	0,50	0,18							0,26	0,65	0,10
2	0,39	0,30	0,31	0,31	0,32	0,37	0,65	0,25	0,10	0,32	0,50	0,18
3	0,44	0,17	0,39	0,20	0,19	0,61	0,82	0,13	0,05	0,36	0,38	0,26
4	0,46	0,11	0,43	0,16	0,13	0,71	0,87	0,09	0,04	0,39	0,31	0,30
5	0,47	0,09	0,44	0,15	0,11	0,74	0,89	0,07	0,04	0,40	0,27	0,32
6	0,31	0,11	0,57	0,16	0,12	0,72	0,88	0,08	0,04	0,40	0,26	0,33
7	0,33	0,06	0,61	0,14	0,06	0,80	0,92	0,04	0,03	0,44	0,16	0,40
8	0,33	0,03	0,64	0,12	0,03	0,84	0,95	0,02	0,03	0,46	0,08	0,46
9	0,30	0,01	0,68	0,12	0,01	0,87	0,96	0,01	0,03	0,46	0,04	0,50
10	0,23	0,01	0,76	0,12	0,01	0,88	0,97	0,00	0,03	0,42	0,02	0,56
11	0,09	0,00	0,90							0,30	0,01	0,69
12	0,01	0,00	0,99							0,12	0,00	0,88

Tabela 6.3. Dados das vazões e temperaturas por estágio para o caso 2 – Sistema ternário

Estágio	T (°C)	Vazão líquido (kg/h)	Vazão líquido 1 (kg/h)	Vazão líquido 2 (kg/h)	Vazão vapor (kg/h)
1	78,6	519,1	519,1	0,0	0,0
2	79,0	475,4	475,4	0,0	519,1
3	79,5	455,1	455,1	0,0	502,7
4	80,6	431,3	431,3	0,0	482,4
5	82,5	407,6	0,0	407,6	458,6
6	85,2	509,0	0,0	509,0	435,0
7	87,2	493,6	381,6	112,0	436,4
8	89,8	487,0	336,2	150,8	420,9
9	92,3	504,8	356,0	148,8	414,3
10	93,7	566,9	471,3	95,6	432,1
11	95,6	742,0	742,0	0,0	506,9
12	118,6	60,0	60,0	0,0	682,0

Tabela 6.4. Dados composições por estágio para o caso 2 – Sistema ternário

Estágio	Composição global líquida			Composição Líquido 1			Composição Líquido 2			Composição Vapor		
	Água	Etanol	Isoamil.	Água	Etanol	Isoamil.	Água	Etanol	Isoamil.	Água	Etanol	Isoamil.
1	0,14	0,85	0,01							0,12	0,88	0,00
2	0,16	0,82	0,02							0,14	0,85	0,01
3	0,20	0,76	0,04							0,16	0,82	0,02
4	0,25	0,66	0,09							0,20	0,76	0,04
5	0,31	0,53	0,16							0,24	0,67	0,08
6	0,32	0,37	0,31							0,30	0,55	0,15
7	0,36	0,24	0,40	0,24	0,26	0,50	0,75	0,18	0,07	0,34	0,43	0,23
8	0,38	0,13	0,49	0,17	0,14	0,69	0,86	0,09	0,04	0,39	0,28	0,33
9	0,37	0,06	0,58	0,14	0,06	0,80	0,93	0,04	0,03	0,42	0,15	0,43
10	0,26	0,02	0,71	0,12	0,03	0,85	0,95	0,02	0,03	0,40	0,06	0,53
11	0,10	0,01	0,89							0,29	0,03	0,68
12	0,01	0,00	0,99							0,11	0,01	0,88

Tabela 6.5. Dados das vazões e temperaturas por estágio para o caso 3 (coluna 1) – Sistema ternário

Estágio	T (°C)	Vazão líquido (kg/h)	Vazão líquido 1 (kg/h)	Vazão líquido 2 (kg/h)	Vazão vapor (kg/h)
1	83,2	125,6	0,0	125,6	0,0
2	86,5	71,1	51,0	20,2	125,6
3	89,0	68,8	41,4	27,4	121,4
4	90,5	68,0	39,4	28,5	119,0
5	91,1	67,9	39,1	28,8	118,2
6	90,6	180,2	140,4	39,8	118,1
7	92,4	178,8	134,3	44,5	130,4
8	93,7	180,0	134,5	45,5	129,1
9	94,3	186,7	144,3	42,5	130,3
10	94,6	218,7	188,7	30,0	137,0
11	95,6	271,7	271,7	0,0	159,2
12	117,0	59,5	59,5	0,0	212,2

Tabela 6.6. Dados composições por estágio para o caso 3 (coluna 1) – Sistema ternário

Estágio	Composição global líquida			Composição Líquido 1			Composição Líquido 2			Composição Vapor		
	Água	Etanol	Isoamil.	Água	Etanol	Isoamil.	Água	Etanol	Isoamil.	Água	Etanol	Isoamil.
1	0,33	0,48	0,19							0,26	0,63	0,11
2	0,40	0,28	0,32	0,29	0,30	0,42	0,69	0,22	0,09	0,33	0,48	0,19
3	0,44	0,15	0,40	0,19	0,17	0,64	0,83	0,12	0,05	0,37	0,36	0,27
4	0,46	0,10	0,44	0,16	0,12	0,72	0,88	0,08	0,04	0,40	0,29	0,32
5	0,47	0,08	0,45	0,15	0,10	0,75	0,90	0,06	0,04	0,41	0,26	0,33
6	0,32	0,11	0,58	0,16	0,11	0,73	0,88	0,08	0,04	0,41	0,25	0,34
7	0,33	0,05	0,61	0,13	0,06	0,81	0,93	0,04	0,03	0,44	0,15	0,41
8	0,33	0,02	0,64	0,12	0,03	0,85	0,95	0,02	0,03	0,46	0,07	0,46
9	0,31	0,01	0,68	0,12	0,01	0,87	0,96	0,01	0,03	0,46	0,03	0,50
10	0,23	0,01	0,76	0,12	0,01	0,88	0,97	0,00	0,03	0,43	0,02	0,56
11	0,10	0,00	0,90							0,31	0,01	0,68
12	0,01	0,00	0,99							0,13	0,00	0,87

Tabela 6.7. Dados das vazões e temperaturas por estágio para o caso 3 (coluna 2) – Sistema ternário

Estágio	T (°C)	Vazão líquido (kg/h)	Vazão líquido 1 (kg/h)	Vazão líquido 2 (kg/h)	Vazão vapor (kg/h)
1	79,3	213,1	213,1	0,0	0,0
2	80,2	172,8	172,8	0,0	213,1
3	81,8	162,7	0,0	162,7	203,2
4	84,0	154,7	0,0	154,7	193,2
5	86,3	148,8	108,3	40,5	185,1
6	88,1	191,2	117,7	73,5	179,2
7	91,1	186,6	106,1	80,5	171,4
8	93,3	184,8	102,5	82,3	166,8
9	94,3	184,2	101,4	82,8	165,0
10	94,7	184,1	101,0	83,0	164,4
11	94,8	184,0	100,9	83,1	164,3
12	94,9	19,8	9,7	10,1	164,2

Tabela 6.8. Dados das vazões e temperaturas por estágio para o caso 3 (coluna 2) – Sistema ternário

Estágio	Composição global líquida			Composição Líquido 1			Composição Líquido 2			Composição Vapor		
	Água	Etanol	Isoamil.	Água	Etanol	Isoamil.	Água	Etanol	Isoamil.	Água	Etanol	Isoamil.
1	0,18	0,79	0,03							0,15	0,84	0,01
2	0,23	0,70	0,07							0,18	0,79	0,03
3	0,29	0,57	0,13							0,23	0,71	0,06
4	0,35	0,43	0,22							0,28	0,61	0,12
5	0,40	0,29	0,31	0,30	0,31	0,39	0,67	0,24	0,09	0,32	0,49	0,19
6	0,44	0,19	0,37	0,21	0,22	0,57	0,79	0,15	0,06	0,36	0,37	0,26
7	0,47	0,08	0,44	0,15	0,10	0,75	0,90	0,06	0,04	0,42	0,21	0,37
8	0,49	0,03	0,48	0,13	0,04	0,84	0,95	0,02	0,03	0,46	0,09	0,44
9	0,50	0,01	0,49	0,12	0,01	0,87	0,96	0,01	0,03	0,48	0,03	0,48
10	0,50	0,00	0,50	0,11	0,00	0,88	0,97	0,00	0,03	0,49	0,01	0,50
11	0,50	0,00	0,50	0,11	0,00	0,88	0,97	0,00	0,03	0,49	0,00	0,50
12	0,55	0,00	0,45	0,11	0,00	0,89	0,97	0,00	0,03	0,49	0,00	0,50