

DESEMPENHO DE PENEIRA MOLECULAR NA DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOL ETÍLICO

F. S. FERREIRA¹ e J. R. D. FINZER¹

¹ Universidade de Uberaba, Curso de Engenharia Química
franciele123@hotmail.com

RESUMO – O etanol anidro é empregado na adição à gasolina, com 27% do volume do combustível. O etanol deve ser anidro e o método atual para sua produção faz uso de peneiras moleculares. Nas colunas recheadas por zeólitos são adsorvidos seletivamente as moléculas de água, produzindo etanol anidro. Este trabalho tem como objetivo avaliar a produção diária de etanol anidro via peneira molecular de uma unidade produtora, analisar a adsorção da água pelos zeólitos e determinar a isoterma efetiva de adsorção. Para uma produção média de 466 m³/dia de etanol anidro, foram avaliadas concentrações alcoólicas de etanol na alimentação de 92,5 a 95,5 °GL, os resultados mostraram que a isoterma de adsorção apresentou-se com a tendência de seguir o modelo de Freundlich sendo os parâmetros do modelo: $K_F = 58,51065$ e $n = -0,30368$. O estudo comprovou uma maior adsorção da água pelos zeólitos a uma graduação alcoólica inicial de 92,5 °GL, com 98,69% de remoção da água.

1. INTRODUÇÃO

A fermentação contínua do caldo de cana-de-açúcar tem duração de 8 a 14 horas, podendo resultar num vinho com 6 a 8% em álcool. A destilação para a produção de etanol é processada por três colunas superpostas: A, A' e D, ver Figura 1. O vinho é alimentado no topo da coluna A', sendo a flegma retirada do fundo desta e enviada à coluna B para retificação (Fonseca, 2011).

A coluna A tem como objetivo esgotar a maior quantidade possível de álcool do seu produto de fundo, denominado vinhaça, não devendo possuir graduação alcoólica superior a 0,03° GL.

O etanol concentrado é produzido usualmente por três possibilidades: destilação extrativa; azeotrópica e adsorção via peneira molecular. No etanol anidro produzido via peneira molecular não há adição de insumos durante o processamento. Outra vantagem e o ganho no custo operacional visto o consumo de vapor é cerca de 30% menor que na destilação azeotrópica (Renuka do Brasil, 2015).

As peneiras moleculares são constituídas por colunas de leito fixo com rígidos controles de temperatura e pressão, preenchidos com partículas denominadas zeólitos, que tem a capacidade de adsorção seletiva, retendo as moléculas de água e permitindo a passagem do etanol. A temperatura, íons no zeólito, a pressão e a concentração têm grande influência na adsorção (Roelofsen, 1972).

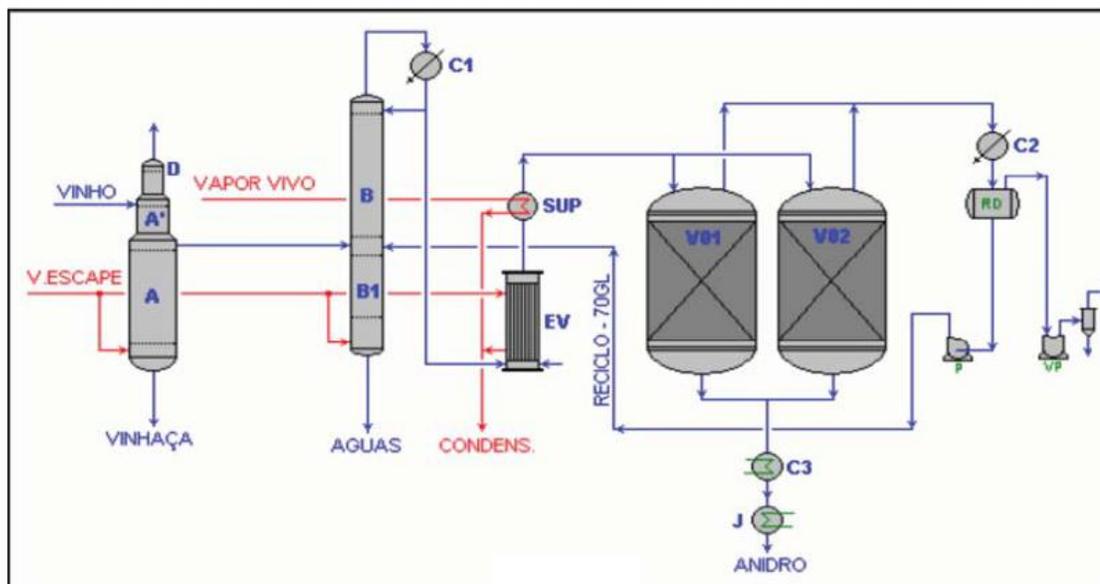


Figura 1. Esquema etapa de adsorção em peneiras moleculares para produção de etanol anidro.

A retificação tem por finalidade concentrar o flegma proveniente da destilação a uma graduação alcoólica em torno de 96° GL e purifica-la, retirando as impurezas que a acompanham (Lima et al., 2001). O flegma é alimentada na coluna B (Figura 1), originando o etanol como seu produto de topo. Do fundo da coluna é retirado o flegmaça, que é uma solução aquosa que foi esgotada. A motivação para realização deste trabalho se deve à importância de peneiras moleculares na desidratação de álcool etílico e a possibilidade de usar dados de uma unidade industrial de fabricação.

O estudo do uso de peneira molecular na desidratação do álcool etílico deste trabalho tem como objetivo quantificar a produção diária de etanol anidro via peneira molecular de uma unidade produtora do ramo sucroenergético e avaliar o equilíbrio e eficiência de adsorção dos zeólitos da unidade.

2. DESIDRATAÇÃO VIA PENEIRA MOLECULAR

As peneiras moleculares são constituídas por zeólitos, que são materiais cristalinos porosos, fazendo uma espécie de peneiramento em uma solução, retendo um dos constituintes. A produção de etanol anidro por peneira molecular utiliza colunas desidratadoras e regeneradoras. As colunas são recheadas com zeólitos, que têm capacidade de adsorção seletiva, retendo as moléculas de água nos micro poros e permitindo a passagem das moléculas de etanol.

O processo inicia-se pela vaporização e superaquecimento do etanol hidratado. Os vapores alcoólicos são encaminhados para as colunas desidratadoras passando pelos zeólitos, que selecionam

a água na pressão de 2,0 a 5,0 bar. O etanol anidro produzido é condensado. As colunas são regeneradas periodicamente, recuperando a água dos zeólitos por meio de bombas de vácuo a 0,8 bar.

A água recuperada é denominada flegma contendo álcool é condensada, aquecida e retificada, gerando assim, o álcool etílico hidratado que é alimentado novamente à peneira molecular. Na Figura 2 esquematiza-se o sistema de desidratação pela peneira molecular (Ferreira, 2015).

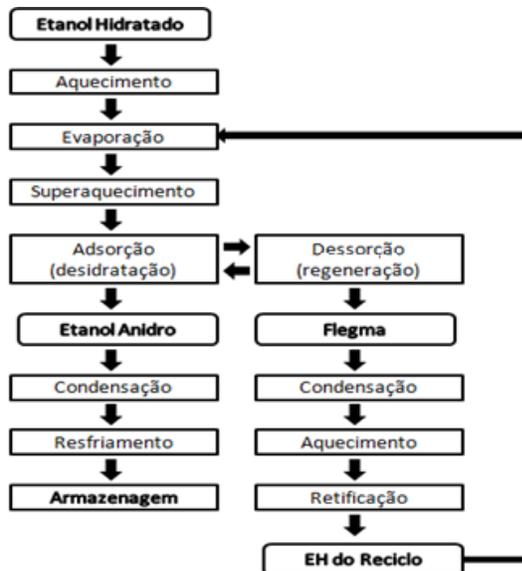


Figura 2 - Fluxograma do processo de desidratação por peneira molecular.

3. ZEÓLITOS

Os zeólitos naturais são formados a partir da alteração hidrotérmica da lava vulcânica, pela ação da água em altas temperaturas. Na sintetização de zeólitos artificiais procura-se reproduzir suas condições naturais. Em peneiras moleculares são utilizados os zeólitos artificiais.

Para a desidratação do etanol hidratado são utilizados zeólitos artificiais do tipo potasso-aluminosilicato, onde o cátion de potássio confere o poro de 3A (ver Figura 3), ideal para a seleção das moléculas de água que possuem 2,8 Å de diâmetro, enquanto que as moléculas de etanol possuem 4,4 Å de diâmetro. Desta forma, os zeólitos adsorvem as moléculas de água dentro dos seus poros seletivamente pelo tamanho molecular (Ferreira, 2015).



Figura 3 - Zeólito Tipo 3A – potasso-aluminosilicato.

A isoterma de *Freundlich*, representada pela Equação 1, é um modelo empírico aplicado a sistemas heterogêneos (Febrianto *et al.*, 2009).

$$q_e = k_F C_e^n \quad (1)$$

sendo k_F e n constantes que devem ser determinadas experimentalmente. A adsorção é favorável quando $n < 1$, sendo desfavorável quando $n > 1$; q_e expresso em massa de adsorbato por unidade de matéria de zeólita; C_e é a concentração do soluto a ser adsorvido de uma mistura.

Para efetivação do processo de desidratação do etanol via peneira molecular, alguns requisitos devem ser seguidos, os quais estão citados a seguir (Ferreira, 2015):

Em fase líquida a taxa de adsorção e a velocidade de escoamento é dez vezes menor e o tempo dez vezes maior do que em fase gasosa. Então o etanol deve ser desidratado na fase vapor e superaquecido para eliminar uma possível condensação durante a regeneração do leito.

A pressão na qual o vapor de álcool deve ser desidratado é de (2 a 5 bar) e regenerado a (0,8 bar). O vácuo possibilita a liberação das moléculas de água (denominada flegma, com alto teor alcoólico) retidas nos zeólitos, regenerando o leito para um novo ciclo. A temperatura atua inversamente a capacidade de adsorção do zeólito, podendo variar de 120 a 150°C.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Foi realizado um estudo de caso em uma empresa do setor sucroenergético. Os dados utilizados são referentes à operação da peneira molecular e a média da produção de etanol anidro da atual safra (2015/2016). A unidade de desidratação de etanol via peneira molecular da unidade opera conforme o sistema Intech® implantado pela empresa NG Metalúrgica, visando uma produção de 700 m³/dia de etanol anidro. A operação da unidade consiste no aquecimento do etanol hidratado, seguindo para um evaporador a baixa pressão e a fase vapor alimenta um aquecedor, gerando vapor superaquecido.

A peneira molecular da unidade é constituída por dois vasos adsorvedores (CRD-1 e CRD-2), Figura 4, com volume de 68 m³ e com 10 toneladas de zeólitos cada. Tais vasos operam a temperatura de 110 – 130°C, com pressão de adsorção de 0,8 kgf/cm² e de regeneração a vácuo de - 0,8 kgf/cm².

Os vasos da unidade operam com tempo de adsorção e regeneração de 720 segundos, conforme esquematizado na Figura 5. O etanol anidro produzido é então encaminhado para tanques de armazenagem e o flegma é desviado para as colunas B de destilação para recuperação do etanol.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O balanço de massa mostra que a alimentação de etanol hidratado é de 16.067,6 kg/h a uma vazão em torno de 20 m³/h. A concentração inicial de água foi quantificada pela Equação (2).

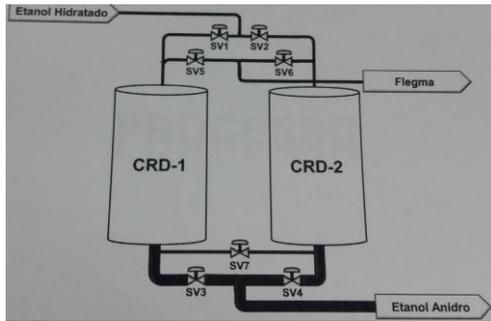


Figura 4 - Colunas de adsorção e regeneração.

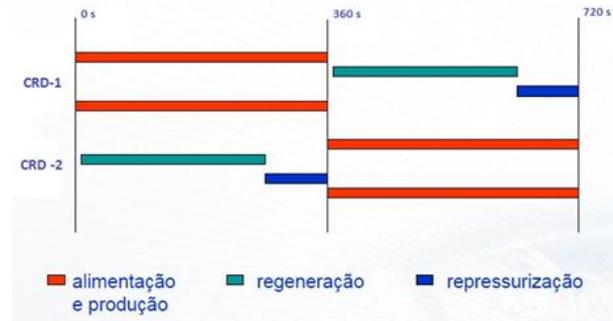


Figura 5 - Tempos do ciclo de desidratação.

$$C_0 = \frac{m_0 \cdot (100 - g_0)}{v_0 \cdot 100} \quad (2)$$

sendo: C_0 a concentração inicial de água na mistura em g/L, m_0 é a massa alimentada de etanol hidratado, g_0 é a graduação alcoólica do etanol hidratado alimentado e v_0 é o volume inicial em litros da mistura. A graduação alcoólica final foi obtida por meio de análise laboratorial, ver a Tabela 1.

Foi quantificada a produção de etanol anidro, usando a Equação 3.

$$m_e = \frac{m_0 \cdot g_0}{g_e} \quad (3)$$

sendo: m_e é a massa de etanol anidro produzido, m_0 é a massa de etanol hidratado na alimentação, g_0 é a graduação alcoólica do etanol hidratado alimentado e g_e é a graduação alcoólica do etanol anidro.

Tabela 1 - Graduação inicial e final do etanol anidro produzido

Experimento	g_0 (°GL)	g_e (°GL)
1	92,5	99,9
2	93,0	99,8
3	93,5	99,7
4	94,0	99,7
5	94,5	99,6
6	95,0	99,4
7	95,5	99,4

Usando as densidades do etanol para diferentes graduações alcoólicas à 20°C, obteve-se o valor volumétrico de etanol anidro produzido (v_e) a partir do m_e calculado, ver a Tabela 2.

Tabela 2 - Produção de etanol anidro para diferentes graduações alcoólicas

Experimento	m_e (kg)	v_e (m ³)	v_e (L)
1	14.877,407	18,840	18.840
2	14.972,814	18,954	18.954
3	15.068,411	19,067	19.067
4	15.148,991	19,169	19.169
5	15.244,861	19,283	19.283
6	15.356,358	19,409	19.409
7	15.437,181	19,511	19.511

Com os valores obtidos na Tabela 2 obteve-se a concentração de água no etanol anidro produzido para as diferentes graduações alcoólicas, utilizando a Equação (4). Com as concentrações encontradas calculou-se por balanço de massa a adsorção da água pelo zeólito (Tabela 3).

$$C_e = \frac{m_e \cdot (100 - g_e)}{v_e \cdot 100} \quad (4)$$

sendo C_e a concentração final de água na mistura em g/L, m_e a massa de etanol anidro produzido, g_e a graduação alcoólica do etanol anidro e v_e o volume final da mistura.

Tabela 3 - Capacidade de adsorção para cada experimento

Experimento	C_0 (g/L)	C_e (g/L)	q_e (g/kg)
1	60,254	0,790	59,464
2	56,237	1,580	54,657
3	52,220	2,371	49,849
4	48,203	2,371	45,832
5	44,186	3,162	41,024
6	40,169	4,747	35,422
7	36,152	4,747	31,405

Os dados obtidos foram ajustados ao modelo de isoterma de Freundlich, Figura 6, para que correlacionar a adsorção da água pelos zeólitos e conseguir prever tal comportamento. Na Tabela 4 estão apresentados os parâmetros da isoterma efetiva e o valor de R^2 , obtidos com uso do *software Statistica*.

Com os dados obtidos foi quantificada a eficiência de adsorção do zeólito para cada graduação alcoólica de alimentação utilizando a Equação (4), os resultados estão descritos na Tabela 5.

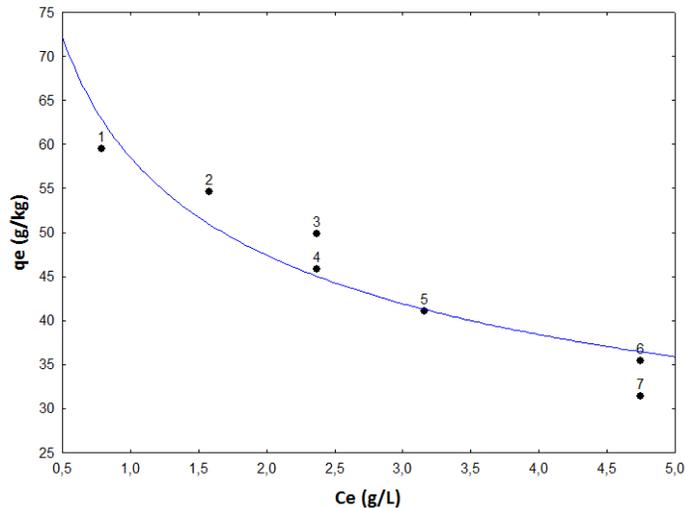


Figura 6- Isoterma de adsorção segundo o modelo de Freundlich.

Tabela 4 - Valores dos parâmetros e R^2 para os modelos de isotermas

Modelo	Parâmetro	Desvio Padrão	I.C. (%)	R^2
Freundlich	$K_F = 58,51065$	2,694170	95	0,93639
	$n = - 0,30368$	0,050393		

Com os resultados obtidos, é possível constatar a maior eficiência de adsorção da água pelo zeólito a uma graduação alcoólica de alimentação de 92,5 °GL, diminuindo a eficiência à medida que a graduação aumenta. Provavelmente, quando a concentração alcoólica é mais elevada as moléculas de etanol interferem na difusão da água para o zeólito.

No estudo a pressão de adsorção é de 0,8 kgf/cm² na temperatura média de 120°C. Usando dados de peneira molecular da Dedini (2011), para a concentração média de etanol produzida neste trabalho de 99,6% de etanol em massa, obtém-se a pressão parcial de água na mistura de 6,1 mmHg. Assim, quantifica-se a adsorção no equilíbrio em 42 g H₂O/kg zeólito. O desempenho é similar ao desse trabalho que variou de 31,4 a 59,4 g H₂O/kg zeólito.

6. CONCLUSÕES

Os zeólitos apresentaram bom desempenho na adsorção da água, alcançando uma capacidade de

.Tabela 5- Porcentagem de água adsorvida para diferentes graduações alcoólicas

g_o (°GL)	C_o (g/L)	C_e (g/L)	% de Água Adsorvida
92,5	60,254	0,790	98,69
93,0	56,237	1,580	97,19
93,5	52,220	2,371	95,46
94,0	48,203	2,371	95,08
94,5	44,186	3,162	92,84
95,0	40,169	4,747	88,18
95,5	36,152	4,747	86,87

adsorção (q_e) de 59,464 g/kg para a graduação alcoólica inicial de 92,5 °GL, com 98,69% da água adsorvida. A isoterma de adsorção se ajustou ao modelo de Freundlich sendo os parâmetros do modelo: $K_F = 58,51065$ e $n = - 0,30368$. O desempenho industrial do sistema estudado é semelhante ao previsto com as isotermas de adsorção de Dedini (2011).

7. REFERÊNCIAS

DEDINI INDÚSTRIAS DE BASE. SIMTEC 2011.

FERREIRA, F. S. Uso de peneira molecular na desidratação do álcool etílico. TCC. Uberaba: Universidade de Uberaba. 2015.

FEBRIANTO, J. *et al.* Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. Journal of Hazardous Materials, v. 162, p. 616–645, 2009.

FONSECA, N. A. A. Simulação do processo de adsorção PSA para separação da mistura etanol - água. Dissertação de Mestrado. Campinas: Unicamp. 2011.

LIMA, U. A. *et al.* Biotecnologia Industrial: processos fermentativos e enzimáticos. São Paulo: Blucher, 2001. 593 p. 3 v.

RENUKA DO BRASIL S/A. Peneira molecular. <http://www.renukadobrasil.com.br>. 2015.

ROELOFSEN, D. P. Molecular sieve zeolites properties and applications in organic synthesis. Delft: Delftsche Uitgevers Maatschappij. 1972.

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais – FAPEMIG pelo suporte dado à apresentação deste trabalho no COBEQ 2016.