

Expansão da Produção de Bioetanol e Melhoria Tecnológica da Destilação Alcoólica

Antonio J. A. Meirelles - FEA/UNICAMP

Preparado para o Workshop "Produção de Etanol" – EEL/USP – 10/11/2006

1.Introdução

Neste trabalho apresenta-se uma síntese da situação atual dos processos de concentração e desidratação de álcool empregados no Brasil e comenta-se algumas das possibilidades de aperfeiçoamento tecnológico de tais processos.

A destilação alcoólica tem como objetivo principal concentrar o vinho até teores alcoólicos elevados, partindo-se de uma mistura hidro-alcoólica contendo de 6 a 10% em volume de etanol. O produto final deverá ter de 92,6 a 93,8% em peso (°INPM) de álcool, no caso do Hidratado Carburante (AEHC), ou teor maior que 99,3% em peso (°INPM), no caso do Anidro Carburante (AEAC).

O vinho contém também diversos outros contaminantes, presentes em pequenas quantidades e normalmente derivados do próprio processo fermentativo, que afetam a qualidade do produto final. A saber: outros álcoois (metanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, amílico, isoamílico), aldeídos (acetaldeído, butiraldeído, crotonaldeído), ácidos orgânicos (acético, propiônico), cetonas (acetona), ésteres (acetato de etila, butirato de etila), éteres (acetal), etc.

O álcool, mesmo aquele para fins exclusivamente carburantes, tem critérios adicionais de qualidade, além do teor alcoólico. Tais critérios dependem da presença de alguns destes outros contaminantes ou da presença de substâncias adicionadas ao processo de destilação para viabilizar certas das etapas de purificação do álcool. Como exemplo destes critérios adicionais pode-se citar a acidez (≤ 30 mg/L), a condutividade (≤ 500 μ S/m), o teor de hidrocarbonetos ($\leq 3,0$ % em volume) e o pH (6,0 a 8,0, no caso do AEHC). Por outro lado, alguns daqueles contaminantes devem ser retirados no processo de destilação, ainda que seu teor não seja diretamente controlado pelos padrões de qualidade do álcool com fins carburantes. Isto é necessário para que a própria destilação possa ser conduzida com êxito, evitando as dificuldades que estes contaminantes podem provocar no processo de destilação. Isto é particularmente relevante no caso dos álcoois superiores.

Outro aspecto que deve ser considerado na análise de aperfeiçoamentos tecnológicos do processo de destilação alcoólica é que o aumento da demanda por álcool para fins carburantes deverá também estimular a expansão de mercados para outros álcoois de maior padrão de qualidade, com possibilidades de aplicação nas indústrias químicas, farmacêuticas e alimentícias. No caso do álcool extrafino ou neutro, ou mesmo de álcoois

de qualidade intermediária (H1, H2, A1, A2 e A3, definidos pela Copersucar), critérios adicionais são também estabelecidos com relação à presença de pelo menos alguns daqueles contaminantes.

Todo e qualquer aperfeiçoamento tecnológico do processo deve necessariamente preservar o padrão de qualidade do produto e, eventualmente, facilitar a melhoria deste padrão no futuro, já que o mercado exportador está submetido a exigências de qualidade por vezes superiores às vigentes internamente.

2. O Quadro Atual da Destilação Alcoólica e o seu Aperfeiçoamento Tecnológico

2.1. Álcool Hidratado

A Figura 1 apresenta uma das configurações freqüentes do esquema de destilação para produção de álcool hidratado. A coluna A opera como seção de esgotamento do vinho, a coluna B como seção de enriquecimento e retificação da flegma e a coluna B1 esgota a corrente líquida que deixa o fundo da seção de enriquecimento B. Em uma configuração alternativa mais simples, a coluna B1 não é incluída e a corrente líquida que deixa a coluna B retorna à coluna A para ser esgotada.

A coluna A1 é denominada de coluna de epuração do vinho, contém geralmente 4 bandejas, e tem como função purificar o vinho de substâncias de maior volatilidade e dos gases contaminantes, além de complementar o seu aquecimento. O vinho é alimentado no topo da coluna A1 e a flegma é retirada no topo da coluna A (fundo da coluna A1) e então dirigida à base da coluna B. A coluna D contém geralmente 6 bandejas e é utilizada para obtenção de álcool de segunda, no qual se concentram os produtos de cabeça, mais voláteis, extraídos para a fase vapor na coluna A1. Os vapores do topo da coluna D são condensados no trocador de calor R e no condensador auxiliar R1, sendo divididos posteriormente em uma corrente de álcool de segunda e um refluxo realimentado ao topo da coluna.

O vinho alimentado ao processo é pré-aquecido no condensador E, com os vapores que saem do topo da coluna B, e seu aquecimento é completado nos trocadores de calor K, recuperando parte do calor da vinhaça e atingindo temperaturas próximas a 90 °C, na qual é então alimentado ao topo da coluna A1. Quase todo o vapor produzido no topo da coluna B é condensado e retorna à coluna, enquanto a extração do álcool hidratado é realizada como retirada de líquido em bandeja pouco abaixo do topo e então resfriado no trocador de calor J. Este procedimento de retirada do álcool hidratado da coluna B (hidratado pasteurizado) permite obter um produto de melhor qualidade. Isto ocorre porque no topo desta coluna B também se retira uma pequena corrente de álcool de segunda, na qual se

concentram produtos mais voláteis, conhecidos como produtos de cabeça, reduzindo assim sua concentração no hidratado. Este álcool de segunda é enviado ao tanque de armazenamento deste tipo de produto ou, alternativamente, realimentado ao topo da coluna D.

Na coluna A pode-se empregar de 16 a 24 bandejas, mas na maioria das instalações o número de bandejas gira em torno de 18 a 20. De acordo com a taxa de evaporação utilizada no fundo desta coluna, a quantidade de bandejas na coluna A deve ser o suficiente para garantir um bom esgotamento do vinho e perdas muito baixas de etanol na corrente de fundo (vinhaça). Esta corrente deve apresentar um teor máximo de 0,02 % em massa de etanol. No caso da configuração utilizando a coluna B1, a corrente de fundo desta coluna, denominada flegmaça, também deve conter teor alcoólico mássico de no máximo 0,02 % em massa de etanol. Deste modo, a perda total de álcool pelas correntes de fundo, em qualquer uma das duas configurações possíveis, costuma não exceder 0,25 % do etanol alimentado ao processo. Embora as duas correntes de fundo contenham teor alcoólico aproximadamente igual, a flegmaça é uma corrente bem mais pura que a vinhaça, pois diversos contaminantes, em particular compostos não voláteis, saem na vinhaça. A flegmaça contém principalmente voláteis mais pesados, que vieram com a flegma vaporizada na primeira coluna.

Normalmente o equipamento inclui ainda retiradas de óleo fúsel em bandejas situadas na região inferior da coluna B. Também se empregam procedimentos de degasagem no condensador E2 da coluna B e no R1 da coluna D, com eliminação de compostos voláteis para o ambiente, auxiliando a regulagem de seu teor no produto final, em especial da acidez volátil. Tal procedimento amplia um pouco as perdas de álcool etílico no processo de destilação, mas os condensadores são operados de forma que tais perdas não atinjam valores elevados e como regra elas não ultrapassam a perdas usuais na vinhaça e/ou flegmaça, de no máximo 0,25 % do álcool alimentado ao processo. Desta forma, as perdas totais não devem ultrapassar o valor máximo de 0,50 % do álcool alimentado.

A energia necessária para evaporar os voláteis no interior da coluna A (e também na Coluna B1, eventualmente presente na instalação) é fornecida em sua base na forma de vapor de baixa pressão. Dois tipos de vapor de baixa pressão estão normalmente disponíveis: vapor vegetal, com pressão manométrica de 0,7 Kgf/cm² e o vapor de escape, cuja pressão manométrica é de 1,5 Kgf/cm².

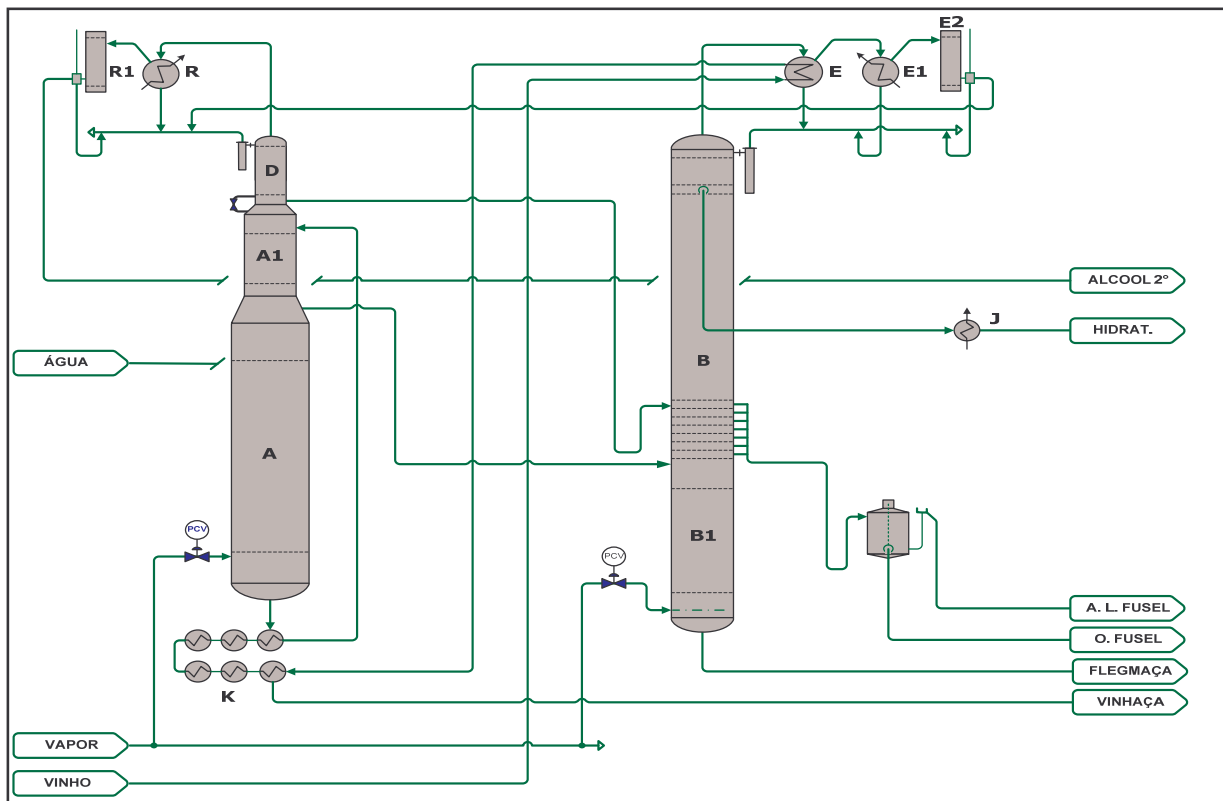


Figura 1. Configuração ABB1 para Produção de Álcool Hidratado

No caso de produtos alcoólicos de elevada pureza, como álcoois neutro e extra-fino, emprega-se ainda os processos adicionais de destilação, conhecidos como hidro-seleção, cujo objetivo principal é reduzir ainda mais a presença de álcoois superiores no produto obtido, e demetilação, com a intenção de reduzir substancialmente a contaminação com metanol e outros voláteis mais leves. Já álcoois de qualidade intermediária, com pureza acima do padrão carburante, mas não tão elevada quanto à do álcool neutro ou extra-fino, podem ser obtidos por modificações pequenas, de ordem construtiva e/ou operacional, nos equipamentos utilizados na produção do hidratado carburante.

A partir deste quadro básico da produção de álcool hidratado pode-se analisar algumas das possibilidades de aperfeiçoamento tecnológico deste processo de destilação. A Figura 2 abaixo apresenta a relação entre o número de bandejas na coluna A e o consumo de vapor na produção de álcool, determinada por simulação computacional do processo na configuração ABB1, com número de 40 bandejas na coluna B e 13 na coluna B1, Álcool Hidratado com grau 93 INPM e perdas na vinhaça e flegmaça de no máximo 0,25% do total de álcool alimentado à instalação. Resultados similares, ainda que um pouco menores em valor absoluto, são observados no caso do mesmo tipo de simulação para a Configuração AB (sem Coluna B1).

Algumas conclusões podem ser extraídas diretamente desta figura:

1. O teor alcoólico do vinho é decisivo no consumo de vapor e todo e qualquer esforço no sentido de viabilizar o uso de mostos açucarados mais concentrados e maior concentração de álcool no vinho tem impacto muito grande na redução do consumo de vapor do processo de destilação. Um efeito colateral positivo é a redução do volume de vinhaça e flegmaça geradas, reduzindo o impacto ambiental da expansão da produção de etanol. Atualmente parecem existir unidades que já operam com vinho de teor alcoólico de 11 e até 12 °GL.
2. O aumento do número de bandejas na Coluna A, aproximando-o do teto investigado, pode ainda gerar economia adicional de energia. Assim o uso de 24 bandejas, ao invés do número mais freqüente de 18 bandejas, tem o potencial de diminuir em cerca de 8% o consumo de vapor utilizado na destilação de Álcool Hidratado.

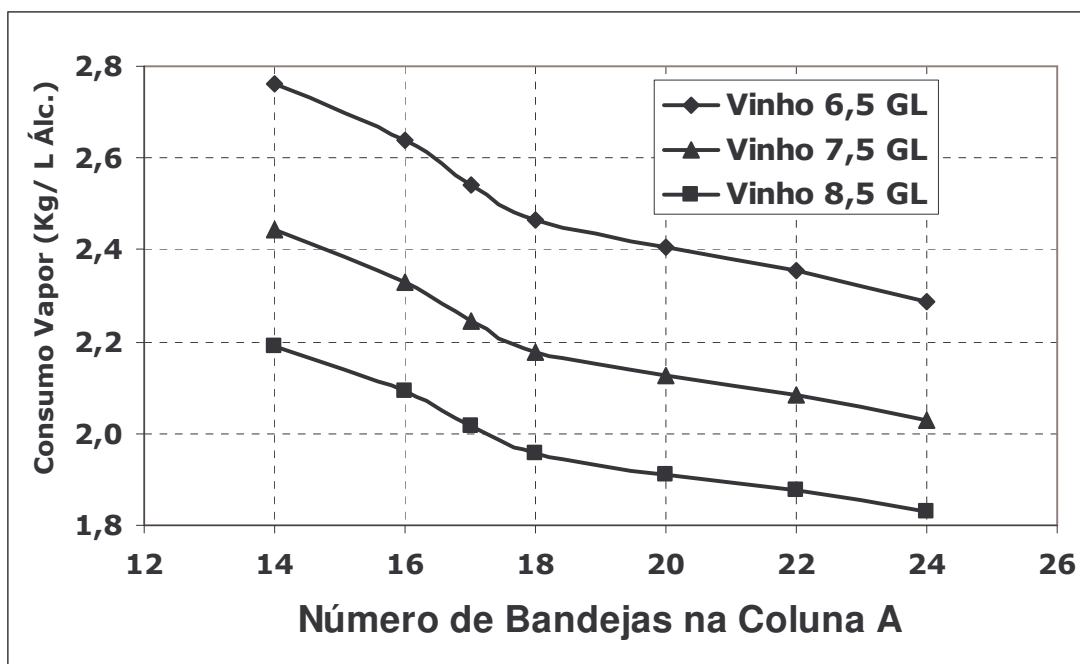


Figura 2. Consumo Específico de Vapor na Produção de Hidratado (ABB1).

Estes resultados parecem sugerir a existência de outras possibilidades de economias energéticas e/ou aperfeiçoamentos tecnológicos ainda nos marcos de alterações não significativas nos projetos básicos das colunas de destilação de hidratado atualmente em operação. Algumas possibilidades de aperfeiçoamentos poderão ser investigadas futuramente, como, por exemplo:

1. A ampliação do número de bandejas nas colunas B e B1 e seu efeito sobre o consumo energético do processo;

2. Alterações em parâmetros construtivos e/ou operacionais associados à extração de subprodutos (álcool de segunda, álcoois superiores), com vistas à diminuição da quantidade destas correntes e, proporcionalmente, ampliação da corrente de produto principal (Álcool Hidratado).
3. Desenvolvimento de sistemas de controle do processo de destilação e a avaliação de seu efeito sobre a produtividade do processo, tanto em termos energéticos, como de geração de produtos e subprodutos de melhor qualidade.
4. Avaliação das possibilidades de melhor aproveitamento econômico de subprodutos, como, por exemplo, dos álcoois superiores; embora a quantidade produzida destes subprodutos seja relativamente pequena em comparação com os montantes de Álcool Hidratado produzido, a ampliação da escala de produção deste último poderá viabilizar algum emprego mais rentável daquelas correntes de subprodutos.
5. Desenvolvimento, a partir das configurações básicas para a produção de AEHC, de unidades de destilação mais flexíveis, que viabilizem a produção de álcoois de diferentes padrões de qualidade, além do tradicional Hidratado Carburante, já que a expansão do mercado de etanol carburante deverá também ampliar o uso do bioetanol nas indústrias químicas, farmacêuticas e alimentícias.

Outra possibilidade de redução no consumo de energia no processo de produção de álcool hidratado requer o uso de integração térmica tipo duplo efeito. A Figura 3 apresenta um dos esquemas típicos sugeridos, no qual a Coluna AB opera sobre pressão e a coluna A1B1 sobre vácuo, com o condensador da primeira coluna correspondendo ao refeedor da segunda. Neste caso o consumo específico de vapor pode ser reduzido para algo na faixa de 1,1 a 1,4 Kg/L de álcool.

O uso de duplo efeito na forma sugerida acima, embora reduza de forma apreciável o consumo de vapor, gera alguns custos adicionais e eventuais problemas que devem ser considerados. A operação da coluna AB sob pressão requer vapor de aquecimento com pressão manométrica superior a 1,5 Kgf/cm². Por outro lado, o uso de vácuo na Coluna A1B1 está limitado pela temperatura do topo desta coluna e pela água de resfriamento disponível, a não ser que se opte por empregar algum sistema de refrigeração especial na condensação dos vapores de topo. Além disso, o uso de vácuo, ao diminuir de forma significativa a densidade da fase vapor, deve ser compensado pelo aumento do diâmetro da coluna, de forma a evitar a ocorrência de velocidades de escoamento muito elevadas. Com isto seu uso tem impacto adicional no custo do equipamento.

Um outro aspecto mencionado na literatura (vide Barci, 2003)¹ é o risco de precipitação dos sais de cálcio presentes no vinho, com o correspondente aumento das incrustações observadas nos equipamentos, em particular na região de esgotamento da coluna que opera sobre pressão, o que pode inviabilizar sua operação normal. Desta forma, o uso de duplo efeito pode gerar resultados positivos em termos de consumo de vapor, no entanto as dificuldades mencionadas acima devem ser analisadas com cuidado, de forma a estabelecer condições operacionais ou configurações alternativas que permitam evitar tais problemas.

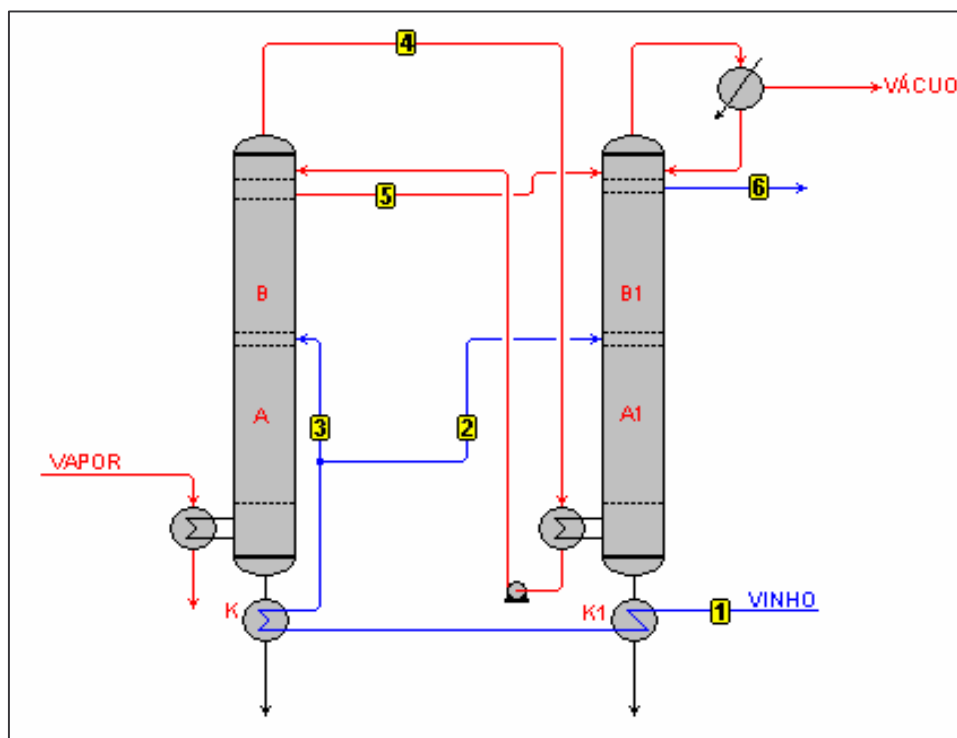


Figura 3. Colunas AB com Integração Térmica tipo Duplo Efeito.

2.2. Álcool Anidro

2.2.1. Desidratação Azeotrópica com Cicloexano

A desidratação com cicloexano é ainda o processo empregado com mais frequência nas usinas e destilarias nacionais, operando normalmente de acordo com a Figura 4 abaixo. Suas vantagens são o baixo custo de investimento e o emprego exclusivo de vapor de baixa pressão como fonte de aquecimento. No entanto, apresenta um consumo alto de vapor (1,5-1,6 Kg de Vapor/L. Álcool) e é comum a perda de quantidades apreciáveis do desidratante como contaminante do álcool anidro. No esquema apresentado na Figura 4 o

¹ Barci, P. S., Integração Térmica: sua Aplicação na Otimização da Destilaria, ALCOOLbrás, 7(80), 113-118, 2003.

produto de fundo da coluna P é reciclado para a coluna B, de concentração do vinho, com o objetivo de recuperar o álcool presente naquela corrente. Existem versões desta configuração contendo maior número de bandejas na coluna P, as quais eliminam a necessidade deste reciclo.

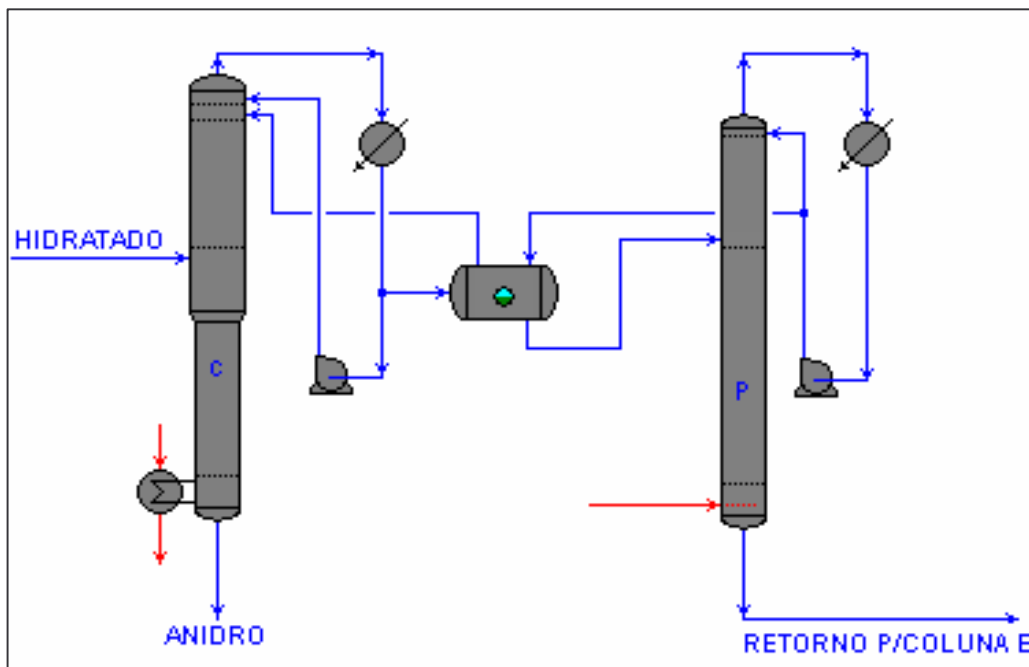


Figura 4. Destilação Azeotrópica com Cicloexano.

A alternativa mais simples para reduzir o consumo de vapor neste caso é também o emprego de colunas na forma de duplo efeito, como indicado na Figura 5. A coluna P, de recuperação do desidratante, deve operar sobre pressão e o seu condensador torna-se o refeedor da coluna C, a desidratadora. Nesta configuração o consumo de vapor pode ser reduzido para 1,0 Kg/L de produto, no entanto este vapor deve ter maior pressão, na faixa de 3,0 a 4,0 Kgf/cm².

Outra alternativa de integração energética é realizar parte da desidratação já na coluna B, com adição do desidratante cicloexano nesta coluna e com a complementação da desidratação na coluna C. Neste caso o consumo total de vapor, partindo do vinho, pode ser reduzido de 4,2 Kg/L de produto para 2,8 Kg/L (vinho de 6,5 GL, coluna A com 16-18 bandejas). O inconveniente desta alternativa, conhecida como 4ª Técnica das Usinas de Méle, é que toda a instalação volta-se à produção exclusiva de álcool anidro. Normalmente as Usinas e Destilarias têm um mix de produção dos dois tipos de álcool, possuindo plantas de hidratado com capacidade para produzir toda a produção de álcool desejada, parte da qual é comercializado como AEHC e o restante é desidratado e comercializado como AEHC.

Pode-se ainda encontrar na literatura outras alternativas de economia de vapor, como, por exemplo, o emprego de bombas de calor.

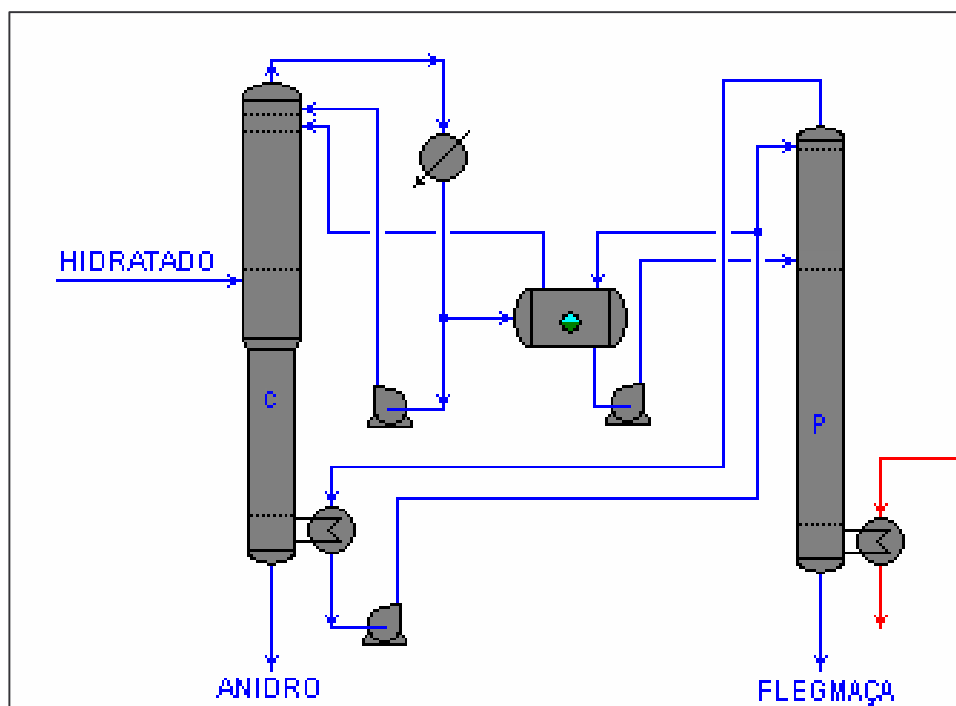


Figura 5. Destilação Azeotrópica com Duplo Efeito.

2.2.2. Desidratação Extrativa com Monoetileno Glicol

Trata-se, neste caso, do processo com histórico de aplicação industrial mais recente. Sua implantação no Brasil foi iniciada na safra de 2001, após 2 anos de teste em planta industrial de pequeno porte (50.000,0 L de Álcool Anidro/dia), e neste primeiro ano já contou com a entrada em operação de 7 plantas. Existem atualmente mais de 32 plantas, todas localizadas em território nacional, com a exceção de uma única unidade instalada em El Salvador. As menores plantas têm capacidade de produção de 300.000 L/dia e a maior, já em operação, alcança o montante de 1.000.000 L/dia.

A principal configuração disponível atualmente deste processo, já contando com uma considerável otimização do consumo energético, é apresentada na Figura 6 abaixo. As primeiras versões industriais admitiam um consumo de 0,80 Kg de vapor/L de produto, sendo 0,30 Kg de vapor de baixa pressão, basicamente utilizado na evaporação externa do álcool hidratado alimentado ao processo, e 0,50 Kg de vapor de alta pressão (10 Kgf/cm²) para a operação das colunas Desidratadora e Regeneradora.

A versão mais recente (Figura 6) reduziu este consumo para 0,60 a 0,70 Kg de vapor/L de produto, a depender do teor alcoólico do hidratado alimentado ao processo. Neste último caso a redução do consumo se concentrou no vapor de alta pressão, cujo

gasto caiu de 0,50 para 0,30 a 0,40 Kg de vapor/L de produto, redução obtida principalmente em função de uma recuperação completa da energia térmica disponível na corrente de etileno glicol regenerado. Uma outra versão, já disponível, mas ainda pouco testada industrialmente, emprega a extração de álcool em fase vapor da coluna B e sua alimentação diretamente nesta forma à coluna desidratadora. Com isto o requerimento de 0,30 Kg de vapor/L de produto na evaporação do hidratado pode ser abatido do consumo do processo.

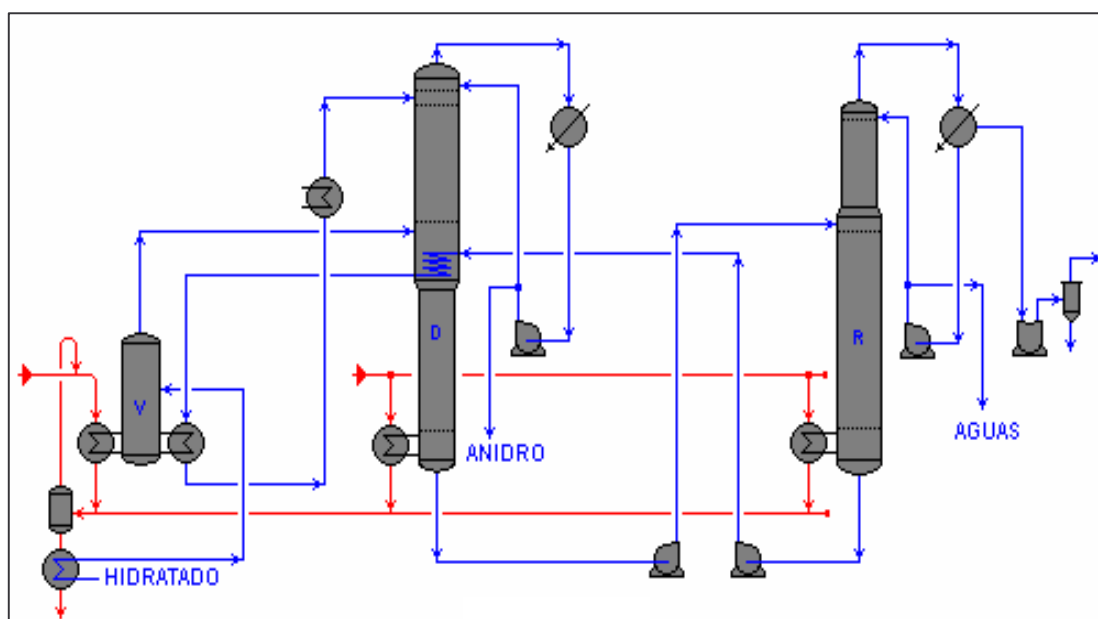


Figura 6. Destilação Extrativa com MEG.

Por se tratar de um processo de industrialização bem recente, ele foi sendo implantado com integrações energéticas e malhas de controle que já permitiram a diminuição do consumo de vapor. Desta forma, não parece existir no horizonte próximo alternativas de configuração deste processo que permitam redução ainda substancial do consumo de vapor. Por este motivo, indicarei abaixo somente algumas vantagens da desidratação com MEG, particularmente relevantes em um quadro de expansão acelerada da produção de álcool anidro:

1. É possível fazer a conversão daquelas plantas já em operação que empregam cicloexano para o processo de desidratação com o emprego de MEG, resultando em duplicação da capacidade produtiva das mesmas.
2. Por empregar baixas taxas de escoamento interno de vapor, as plantas com MEG têm diâmetro relativamente pequeno em comparação com sua capacidade, o que permite a construção de unidades de capacidade muito elevada, como a já mencionada planta de

1.000.000 L/dia. Isto indica a possibilidade de um melhor aproveitamento de economias de escala no caso deste processo.

3. O emprego de configuração envolvendo uma única coluna Regeneradora para várias Desidratadoras permite um aproveitamento ainda mais significativo de economias de escala associadas a este processo, já que a restrição para a construção de unidades ainda maiores encontra-se na coluna Desidratadora.
4. O processo com MEG tem baixa sensibilidade ao teor alcoólico do etanol hidratado alimentado ao processo, característica que o diferencia dos processos de desidratação alternativos. Desta forma, é possível reduzir o consumo de vapor nas colunas AB (ou ABB1), com a produção de hidratado de menor teor alcoólico, sem aumentar na mesma proporção o consumo de vapor na etapa de desidratação, diminuindo com isto o consumo de energia do processo como um todo.

A principal desvantagem do processo de desidratação com MEG é a necessidade de empregar parte da energia requerida na forma de vapor de alta pressão. Alternativas de configuração que empreguem vácuo moderado na coluna Desidratadora podem minimizar esta desvantagem, mas esbarram nas dificuldades já mencionadas anteriormente na produção de hidratado, associadas à temperatura de condensação do destilado e à redução da densidade da fase vapor no interior do equipamento.

2.2.3. Desidratação com Peneira Molecular

O processo com peneira molecular é o único dos processos de desidratação de uso industrial que não se baseia nos princípios da destilação. Trata-se de um processo de adsorção no qual as moléculas de água, presentes no etanol hidratado em fase vapor, são aprisionadas no interior da estrutura porosa de sólidos denominados zeólitas. Sua configuração usual é apresentada na Figura 7. O consumo de vapor observado exclusivamente na desidratação é de cerca de 0,55 a 0,60 Kg de vapor/L de produto. No entanto, é também necessário considerar o reciclo, para a coluna B, das soluções hidro-alcoólicas geradas na regeneração das zeólitas, o qual costuma elevar o consumo requerido pelo processo em 0,20 a 0,25 Kg de vapor/L de produto,.

Configurações mais modernas, que incluem uma coluna específica para evaporar a alimentação de álcool hidratado e processar o reciclo da regeneração das zeólitas, permitem eliminar este consumo adicional na concentração do reciclo. Uma vantagem deste processo é que somente uma pequena parte do total de energia é consumida sob a forma

de vapor de alta pressão, necessário para superaquecer a alimentação de álcool hidratado em fase vapor até a temperatura em que o processo de adsorção é realizado.

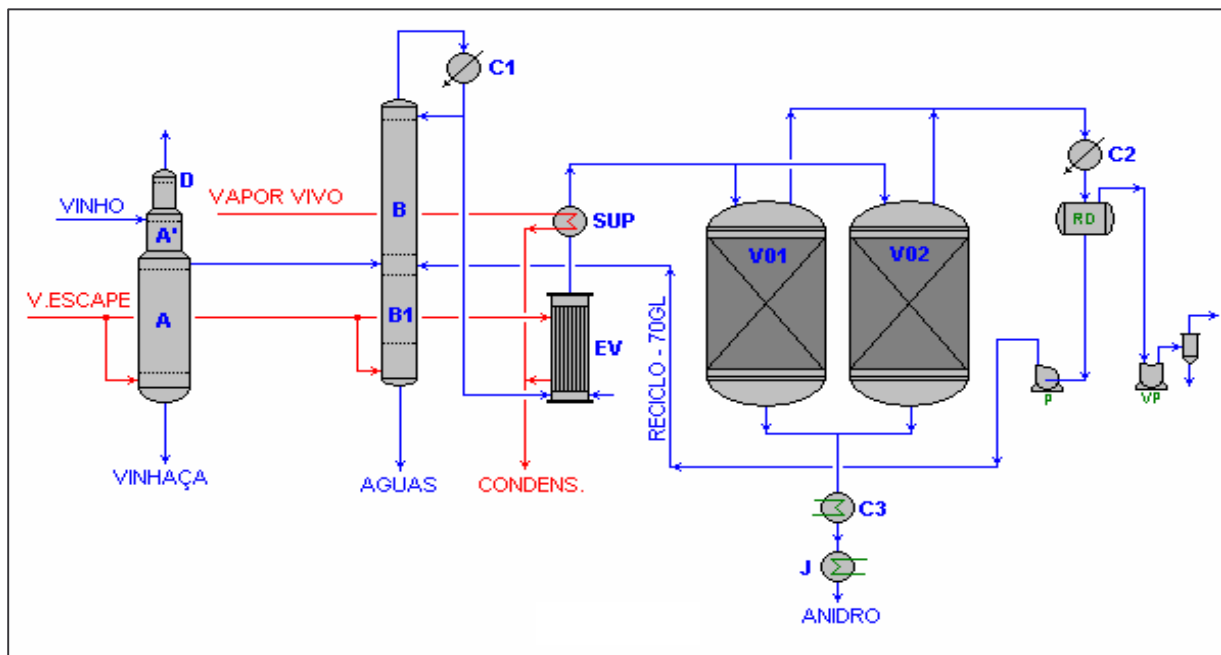


Figura 7. Desidratação com Emprego de Peneira Molecular.

Assim, como no caso do processo de destilação extrativa com MEG, a desidratação com peneira molecular apresenta baixo consumo de vapor e é pouco provável que reduções substanciais deste consumo possam ser alcançadas em futuro próximo. Também se trata de processo já industrializado com sistemas de controle apropriados. Sua principal desvantagem é que as zeólitas, correspondendo a cerca de 1/3 do custo do equipamento, não são fabricadas no mercado nacional, sendo necessariamente importadas.

Sua sensibilidade às economias de escala é também menor que no caso dos processos de destilação, de forma que as diferenças de custo dos equipamentos envolvidos nos 3 diferentes processos tende a aumentar com a escala de produção. A peneira molecular possui em geral o maior custo de investimento e a desidratação com ciclohexano o menor. O processo de desidratação com MEG tem um custo de investimento intermediário.

A expansão da produção de álcool anidro vem se baseando principalmente nos processos de destilação com MEG e de desidratação com peneira molecular. Está tendência provavelmente se manterá no futuro próximo, já que técnicas alternativas de desidratação, como a pervaporação, embora possam reduzir ainda mais o consumo de energia, parecem esbarrar nos custos de investimento muito elevados e na ausência de experiência industrial com plantas de escala muito grande, como as que predominam no mercado brasileiro.