

Universidade de São Paulo – USP



Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – Esalq
Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição - LAN

LAN 685 - Tecnologia do Álcool

Destilação, retificação e desidratação

Prof. Antonio Sampaio Baptista



Destilação e retificação - Álcool carburante e neutro

1. INTRODUÇÃO
2. Considerações teóricas sobre destilação
3. Tipos de destiladores
4. Condução da destilação e da retificação na produção de álcool carburante
5. Características do álcool hidratado e do álcool anidro
6. Alternativas para superar o azeotropismo
7. Desidratação com ciclo-hexano
8. Desidratação com monoetileno glicol
9. Desidratação usando peneira molecular
10. Novos métodos de desidratação
11. Considerações finais

1. INTRODUÇÃO

Vinho
(natureza)

líquida

Etanol - 5 a 10% (v)

Água

outras substâncias (ácidos succínico e acético, glicerina, furfurool, álcoois homólogos superiores - amílico, isoamílico, propílico, isopropílico, butílico, aldeido acético, acetato de etila, etc.)

sólida

a) suspensão:

células de leveduras, bactérias

substâncias não solúveis (bagacilho, etc).

b) solução:

açúcares não fermentados, substâncias infermentescíveis, matérias insolúveis, sais minerais, etc.

gasosa

CO₂

1. INTRODUÇÃO

Características do álcool carburante hidratado e anidro

Tabela 1 – Composição requerida para o álcool hidratado combustível.

Característica	unidade	Limites
Teor alcoólico em peso	°INPM	mínimo 93,8
Teor Alcoólico em Volume	°GL	mínimo 95,6
Acidez Total (em Ácido Acético)	mg/l	máximo 30
Massa Específica a 15 °C	kg/m ³	Máximo 809,03

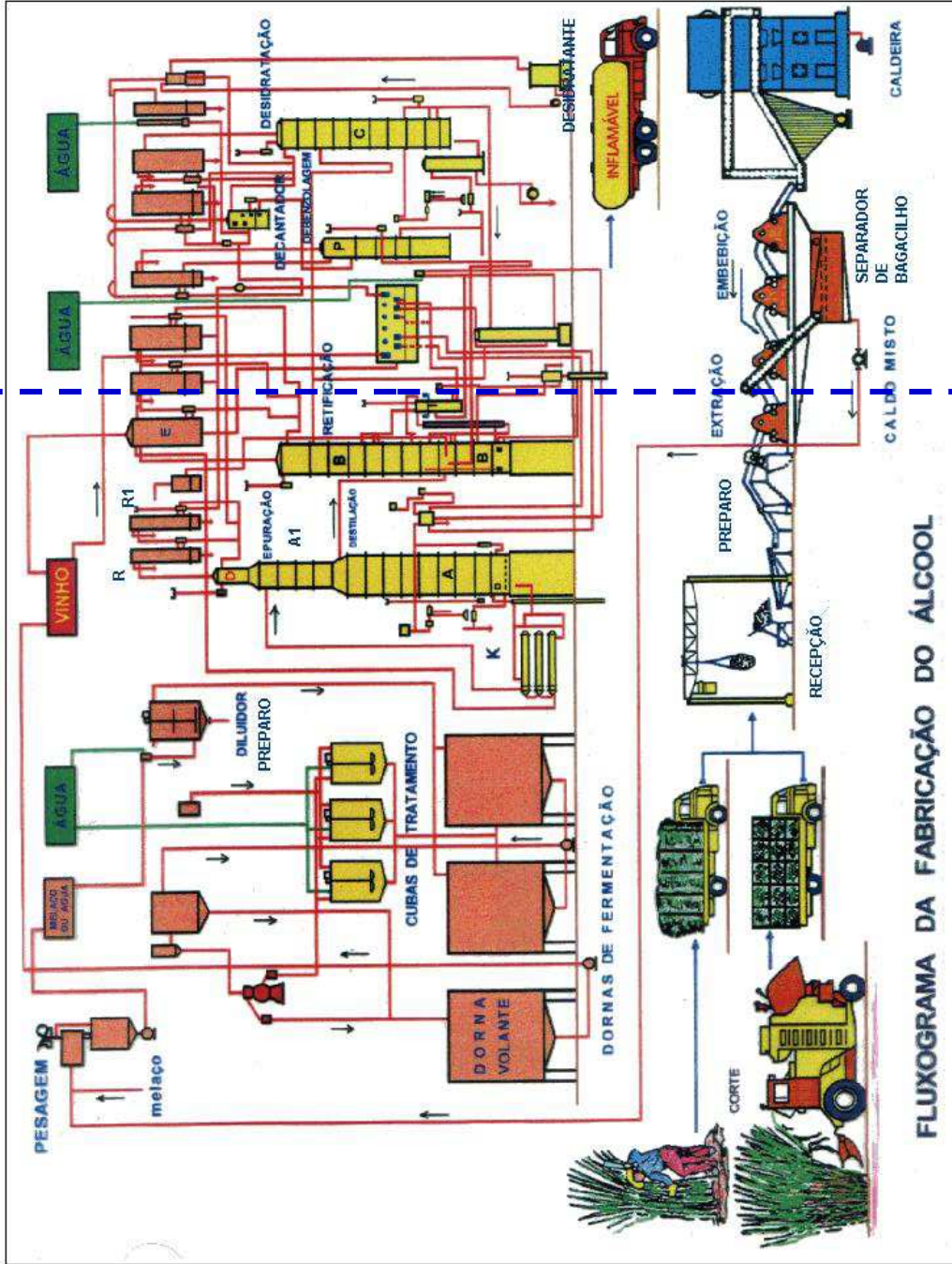
Tabela 2 – Composição requerida para o álcool anidro combustível.

Característica	unidade	Limites
Teor alcoólico em peso	°INPM	mínimo 99,3
Teor Alcoólico em Volume	°GL	mínimo 99,58
Acidez Total (em Ácido Acético)	mg/l	máximo 30
Massa Específica a 20 °C	kg/m ³	Máximo 791,5

1. INTRODUÇÃO

Características do álcool neutro

Classificações para álcool neutro



FLUXOGRAMA DA FABRICAÇÃO DO ALCÓOL

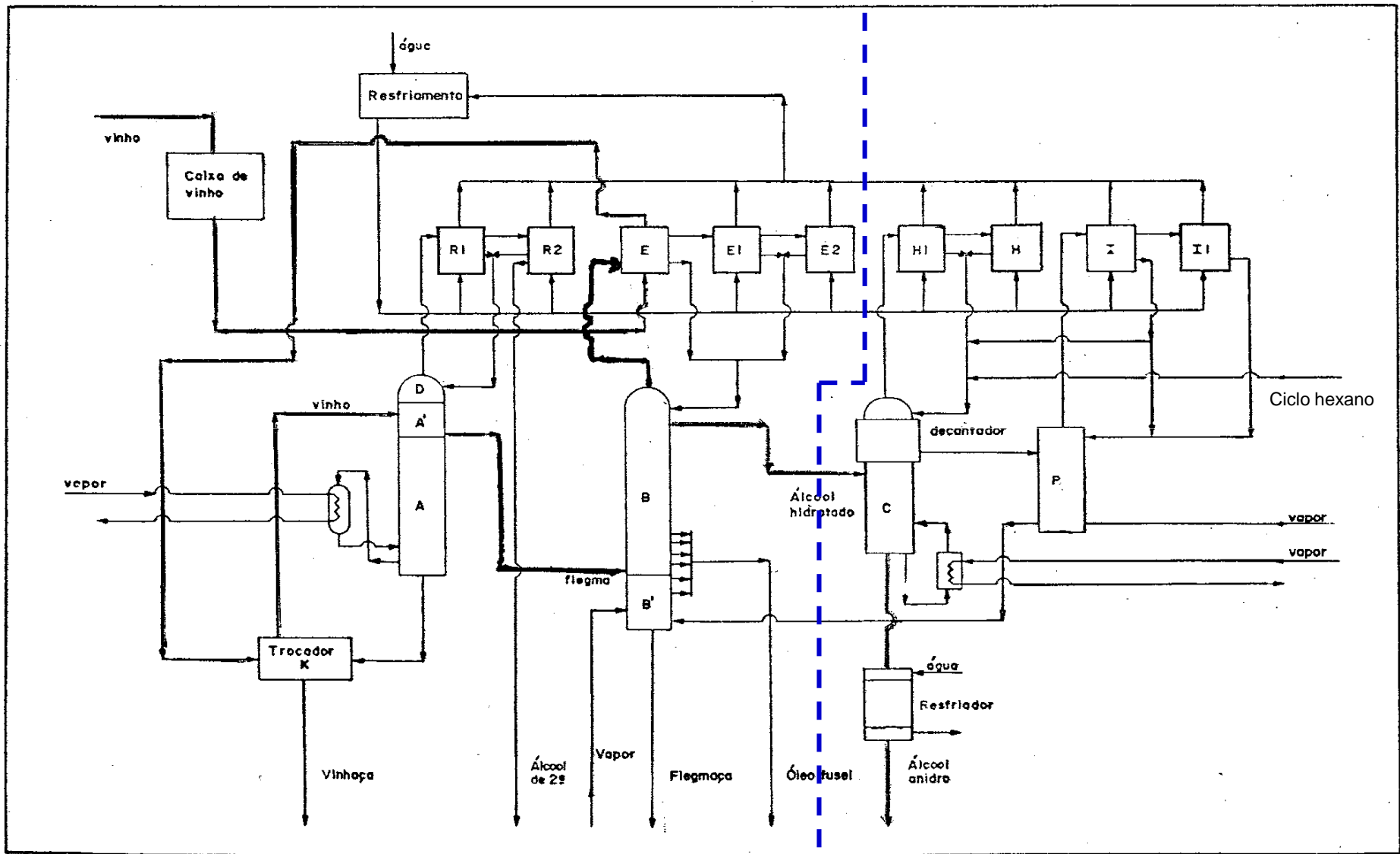


FIGURA 3.7 - Esquema geral de uma destilaria convencional

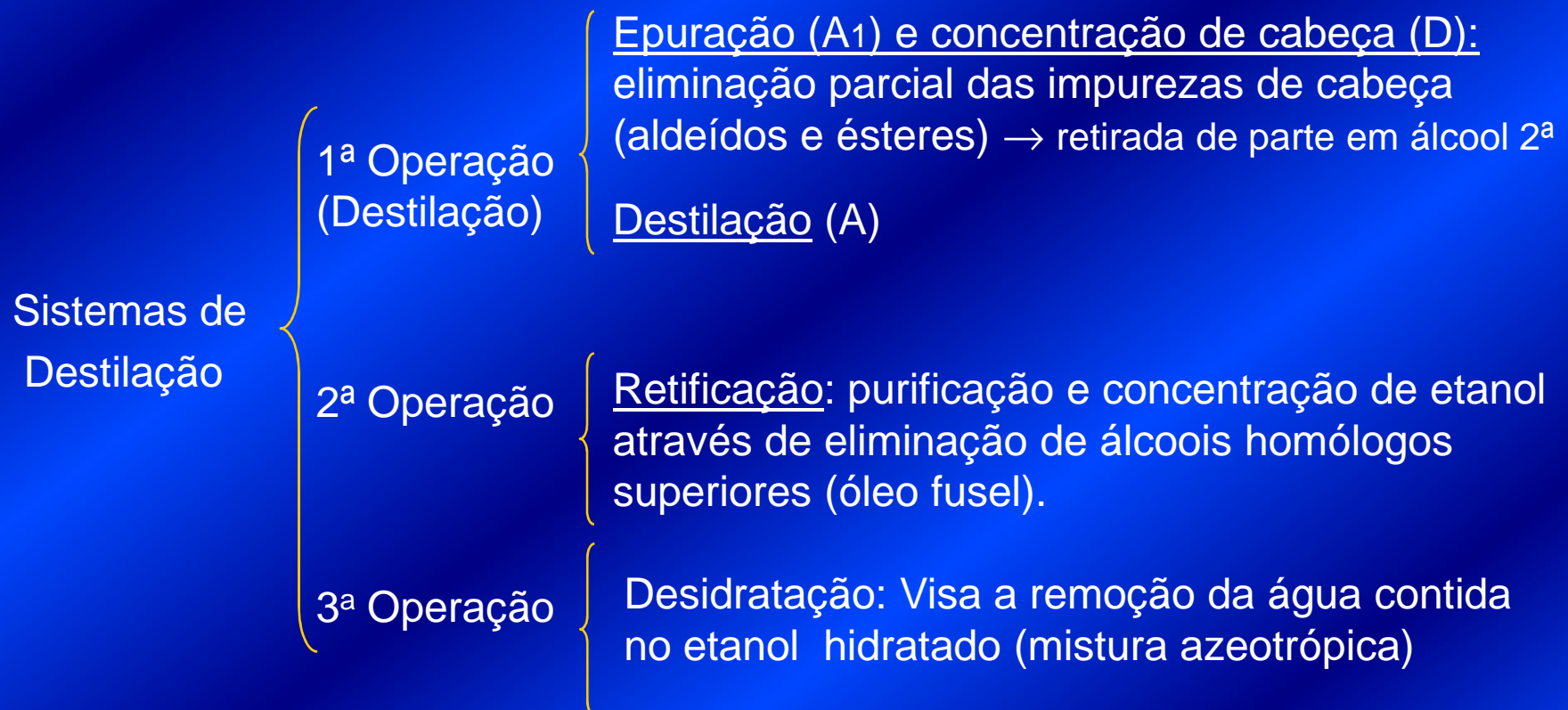
Do ponto de vista de volatilidade das substâncias do vinho (grupos):

⇒ voláteis: etanol, água, aldeídos, álcoois superiores, ácido acético, etc.

⇒ fixas: extrato do mosto, células de leveduras e de bactérias, etc.

Para separação do álcool dos demais componentes do vinho:

⇒ baseado na diferença do ponto de ebulição das substâncias voláteis.



Principais Compostos envolvidos na Destilação Alcolóica

Classe Química	Composto	Peso Molecular (kg/kmol)	T_{Ebulição} (°C)	P_{Vapor,100 C} (mmHg)
Água	Água	18,02	100	760
Alcoois	Metanol	32,04	64,7	2610
	Etanol	46,07	78,4	1694
	Propanol	60,10	97,2	846
	Isopropanol	60,10	82,4	1482
	Butanol	74,12	117,5	389
	Isobutanol	74,12	107,7	565
	Amílico	88,15	137,9	185
	Isoamílico	88,15	130,9	237

Principais Compostos envolvidos na Destilação Alcolóica

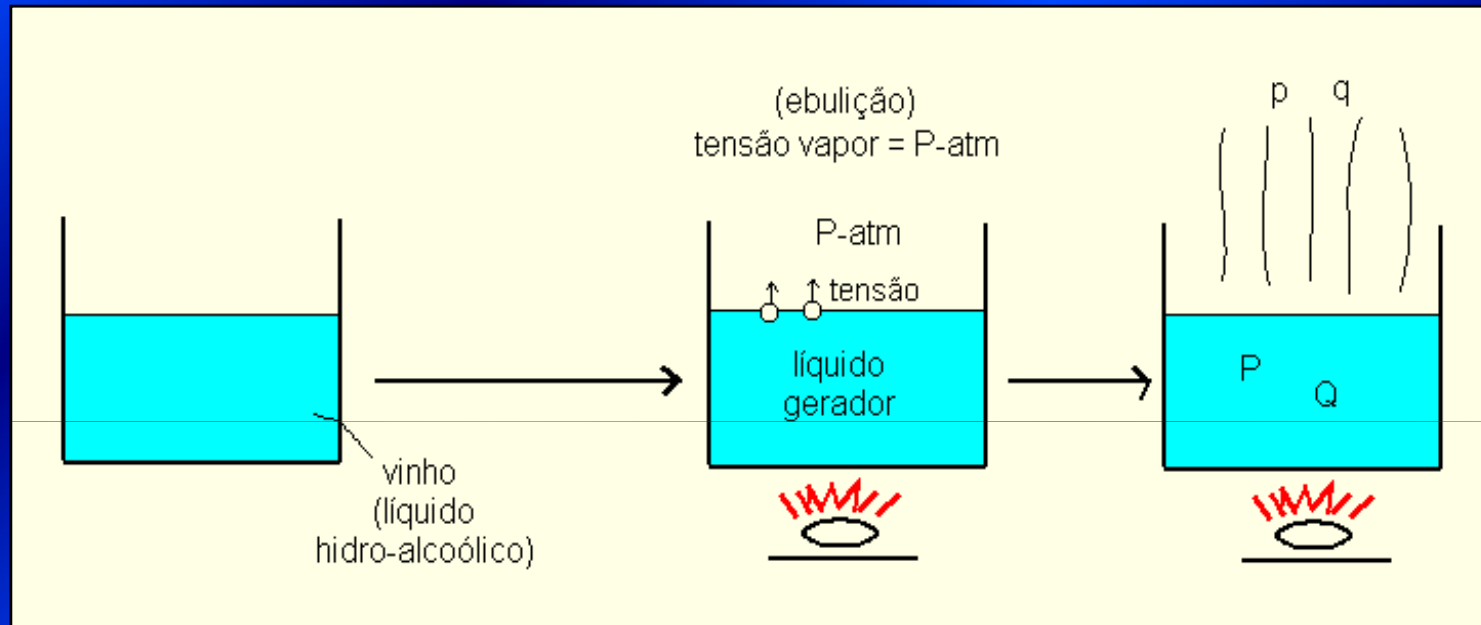
Classe Química	Composto	Peso Molecular (Kg/Kmol)	T_{Ebulição} (°C)	P_{Vapor,100 C} (mmHg)
Aldeídos	Acetaldeído	44,05	20,8	7047
	butiraldeído	72,11	74,9	1539
	Crotonaldeído	70,09	104,6	-
Ácidos	Acético	60,05	118,1	427
	Propiônico	74,08	140,9	182
	caprílico	144,21	236,9	1,7
Cetona	Acetona	58,08	56,2	2806

Principais Compostos envolvidos na Destilação Alcólica

Classe Química	Composto	Peso Molecular (Kg/Kmol)	T_{Ebulição} (°C)	P_{Vapor, 100 C} (mmHg)
Ésteres	Acetato de Etila	88,11	77,1	1533
	Caprilato de Etila	172,26	207,1	-
Éter	Acetal	118,17	102,9	-
Hidro-carboneto	Cicloexano	84,16		1303
Diol	Mono Etileno Glico (MEG)	62,07	197,4	16

1. DESTILAÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES TÉORICAS



$$\frac{P}{Q} < \frac{p}{q}, \text{ onde:}$$

P = quantidade de álcool (vinho)

Q = quantidade de água (vinho)

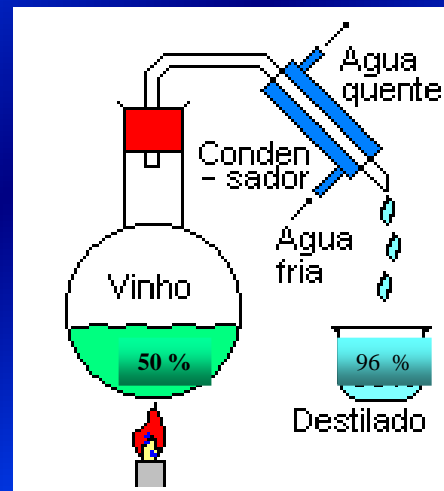
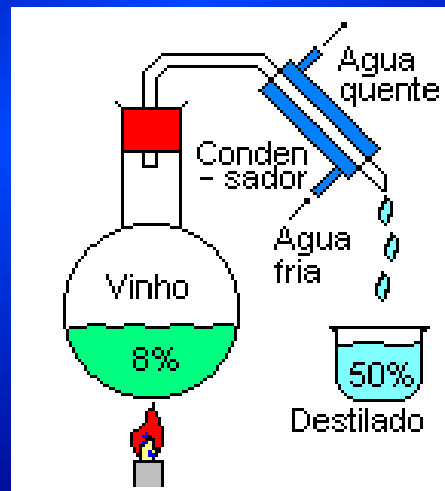
p = quantidade de álcool (destilado)

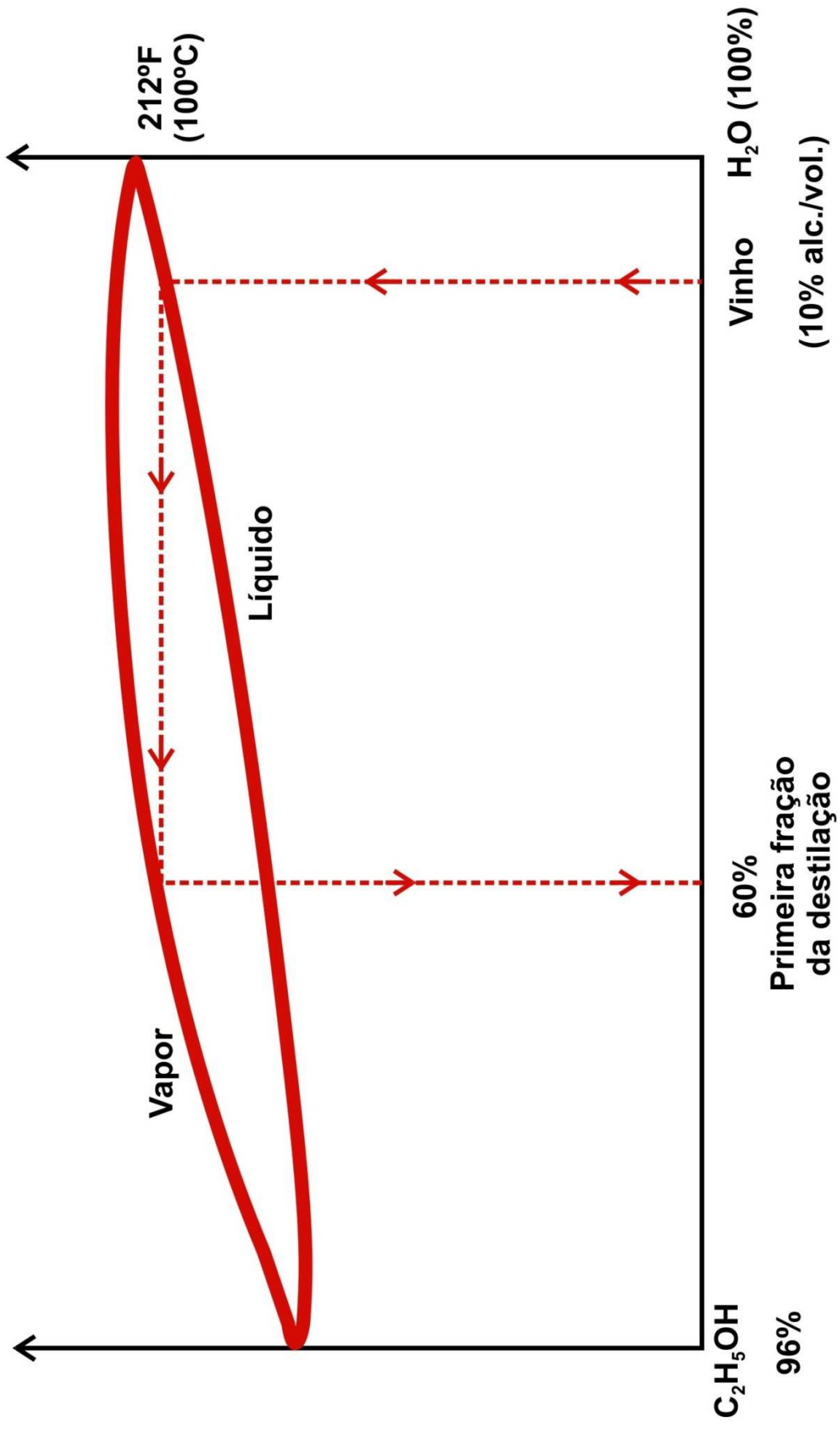
q = quantidade de água (destilado)

Destilação

Se fervemos uma solução alcoólica [por exemplo, vinho], os vapores liberados terão um teor alcoólico maior do que o vinho.

Exemplo: Se fervemos um líquido com 8% de álcool, os vapores terão em torno de 50% de álcool. Se agora condensamos estes vapores teremos um líquido com 50% de álcool.



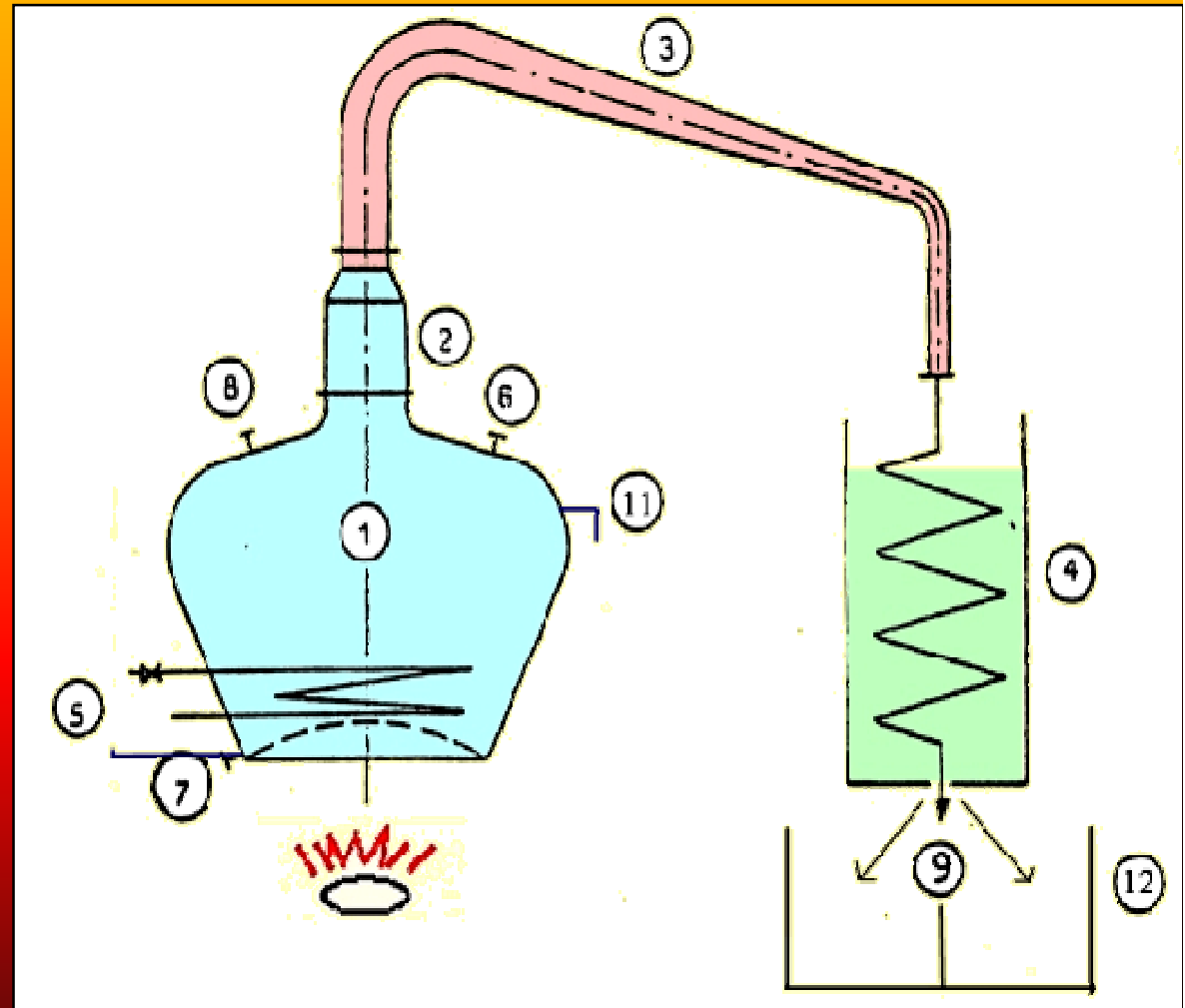


1.2. PRÁTICA (Processos)

(a) Destilação Intermitente Simples

a1) Alambique simples

1. Cucurbita ou Caldeira
2. Capitel, Domo ou Elmo
3. Alonga ou Tubo de Condensação
4. Resfriador
5. Tubulação de vapor
6. Entrada de vinho
7. Descarga de vinhaça
8. Válvula igualadora das pressões
9. Canalização de destilados
11. Ladrão
12. Caixa receptora



(b) Destilação Sistemática

b1) Conjunto de destilação

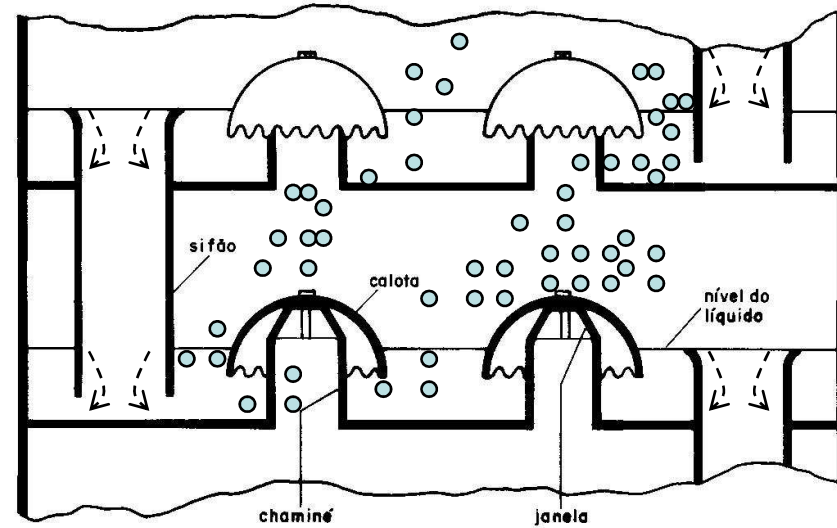
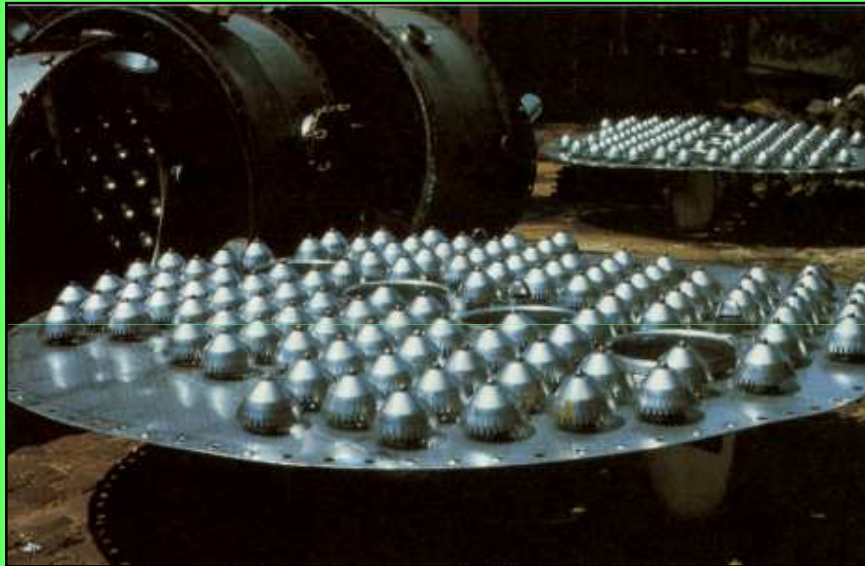
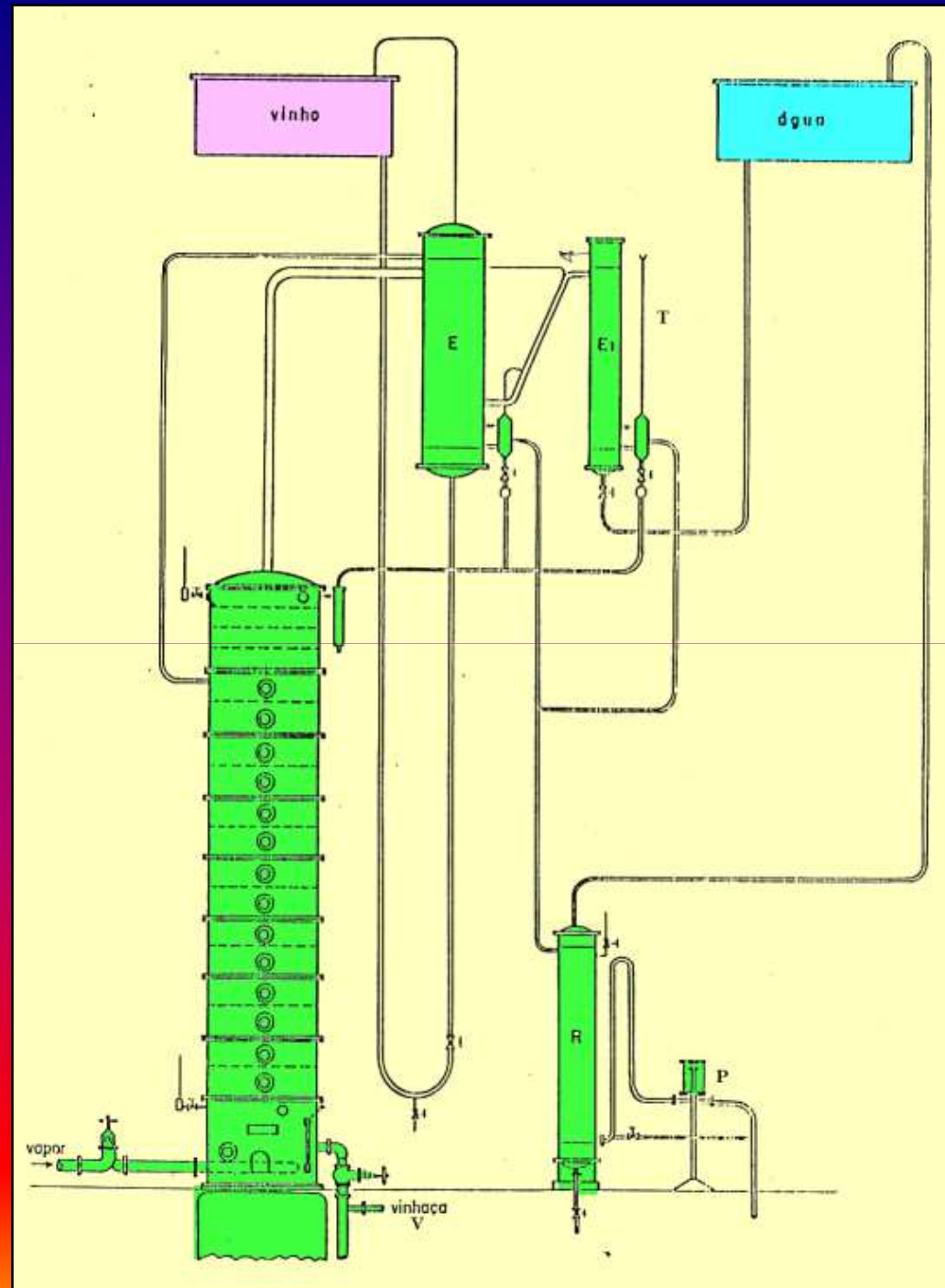


Figura - Esquema de uma bandeja de destilação calotada

b2) funcionamento

- A - Coluna de destilação
- E - Aquecedor de vinho
- E1 - Condensador auxiliar
- R - Resfriadeira
- T - Trombeta
- P - Proveta
- V - Vinhaça

Coluna de
baixo grau
(60% Vol.)



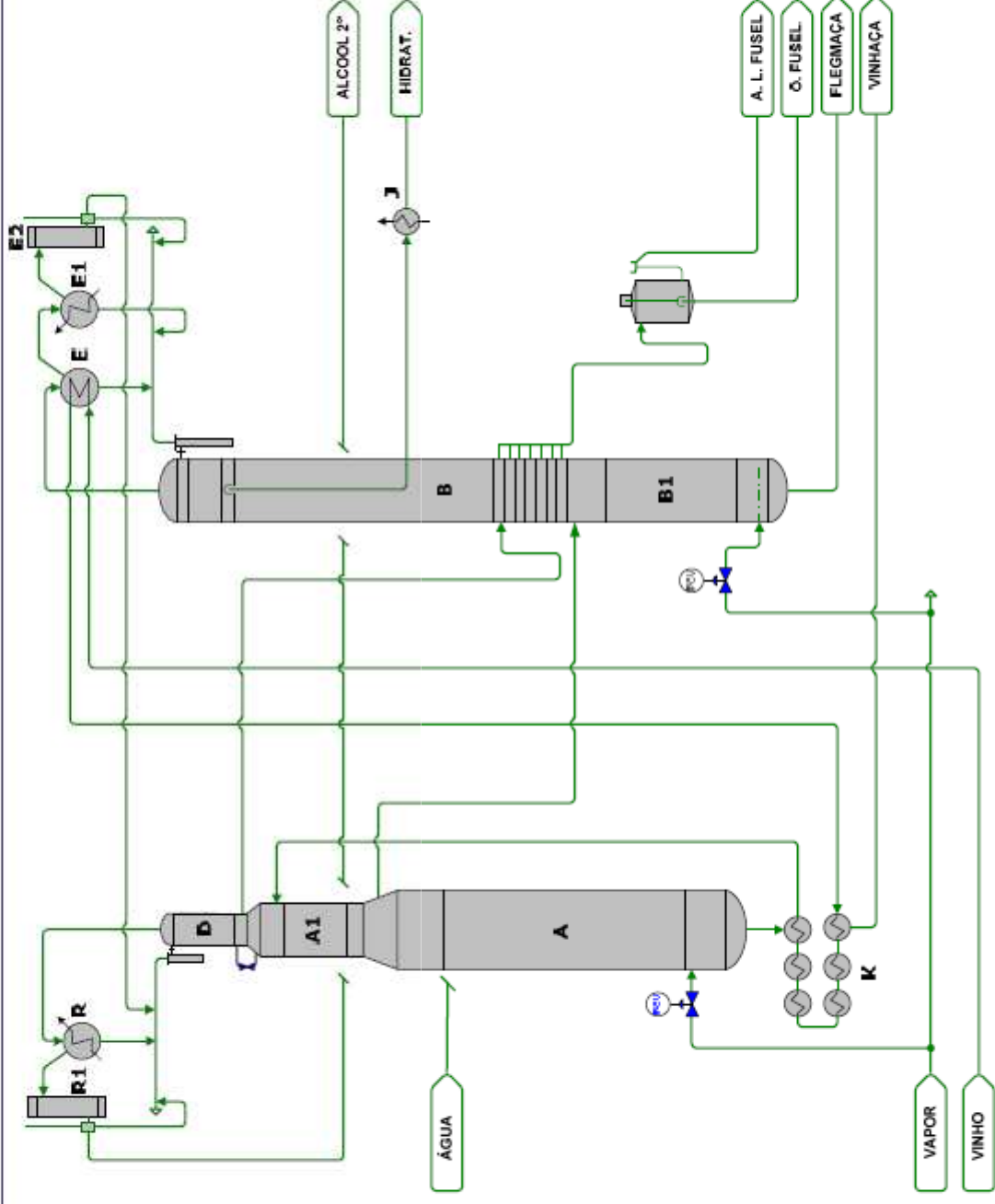
LÍQUIDOS				VAPORES	
Álcool em Peso d	Grau GL	Temperatura de Ebulição	Peso Específico a 15° C	Álcool em Peso d	Grau GL
0,001	0,0012	—	—	—	—
0,01	0,0125	—	—	0,11	0,1375
0,05	0,0625	—	—	0,55	0,69
0,10	0,125	—	—	1,1	1,375
0,40	0,5	99,48	0,9992	4,52	5,65
0,50	0,625	99,36	0,999	5,7	7,1
1	1,25	98,78	0,998	10,5	13
1,5	1,875	98,2	0,9972	14,75	18,16
2	2,5	97,78	0,9963	18,5	22,65
2,5	3,125	97,35	0,9954	22,5	27,43
3	3,75	96,88	0,9946	26,3	31,88
3,5	4,375	96,4	0,9937	28,5	34,43
4	5	95,8	0,9928	31,2	37,53
4,5	5,625	95,4	0,9921	33,5	40,12
5	6,25	95	0,9913	36	42,91
5,5	6,9	94,63	0,9905	38	45,11
6	7,49	94,16	0,9897	39,8	47,08
6,5	8,1	93,66	0,989	41,5	48,9
7	8,714	93,3	0,9883	43,3	50,82
7,5	9,325	92,95	0,9875	45	52,62

LÍQUIDOS				VAPORES	
Álcool em Peso d	Grau GL	Temperatura de Ebulição	Peso Específico a 15° C	Álcool em Peso d	Grau GL
8	9,94	92,6	0,9867	46,3	53,98
8,5	10,56	92,27	0,986	47,8	55,53
9	11,16	91,78	0,9854	49,2	56,97
9,5	11,77	91,55	0,9847	50,4	58,19
10	12,39	91,3	0,9842	51,6	59,4
15	18,48	88,6	0,9779	60	67,64
20	24,46	87	0,9717	65,5	72,82
25	30,36	85,7	0,9653	69	75,95
30	36,16	84,7	0,9579	71,2	77,91
35	41,8	83,85	0,9494	72,8	79,31
40	47,29	83,1	0,9399	74	80,35
45	52,62	82,55	0,9297	75,4	81,55
50	57,78	81,9	0,919	76,7	82,67
55	62,8	81,4	0,9078	77,8	83,59
60	67,64	81,05	0,8965	78,9	84,5
65	72,32	80,6	0,8849	80	85,41
70	76,85	80,2	0,873	81,7	86,79
75	81,21	79,75	0,8611	83,5	88,24
80	85,41	79,5	0,8489	85,5	89,8

LÍQUIDOS				VAPORES	
Álcool em Peso d	Grau GL	Temperatura de Ebulição	Peso Específico a 15° C	Álcool em Peso d	Grau GL
81	86,21	79,4	0,8467	85,95	90,15
82	87,04	79,3	0,844	96,5	90,57
83	87,85	79,18	0,8415	87,1	91,04
84	88,63	79,15	0,8390	87,5	91,33
85	89,41	79,12	0,8365	88	91,71
86	90,18	79,08	0,834	88,6	92,17
87	90,95	79,03	0,8314	89,2	92,62
88	91,71	78,98	0,8288	89,8	93,07
89	92,47	78,93	0,8261	90,5	93,6
90	93,25	78,88	0,8234	91,2	94,09
91	93,94	78,83	0,8208	91,9	94,45
92	94,67	78,78	0,8181	92,6	95,1
93	95,38	78,73	0,8153	93,4	95,66
94	96,08	78,68	0,8124	94,2	96,22
95	96,77	78,63	0,8096	95	96,77
96	97,44	78,58	0,8067	96	97,44
97	98,1	78,53	0,8037	97	98,1
98	98,75	78,48	0,8006	98	98,75
99	99,38	78,43	0,797	99	99,38
100	100	78,35	0,794	100	100,00

ÁLCOOLHIDRATADO

em Sistema Completo $ABB_1 + A_1 D$





Trocador K



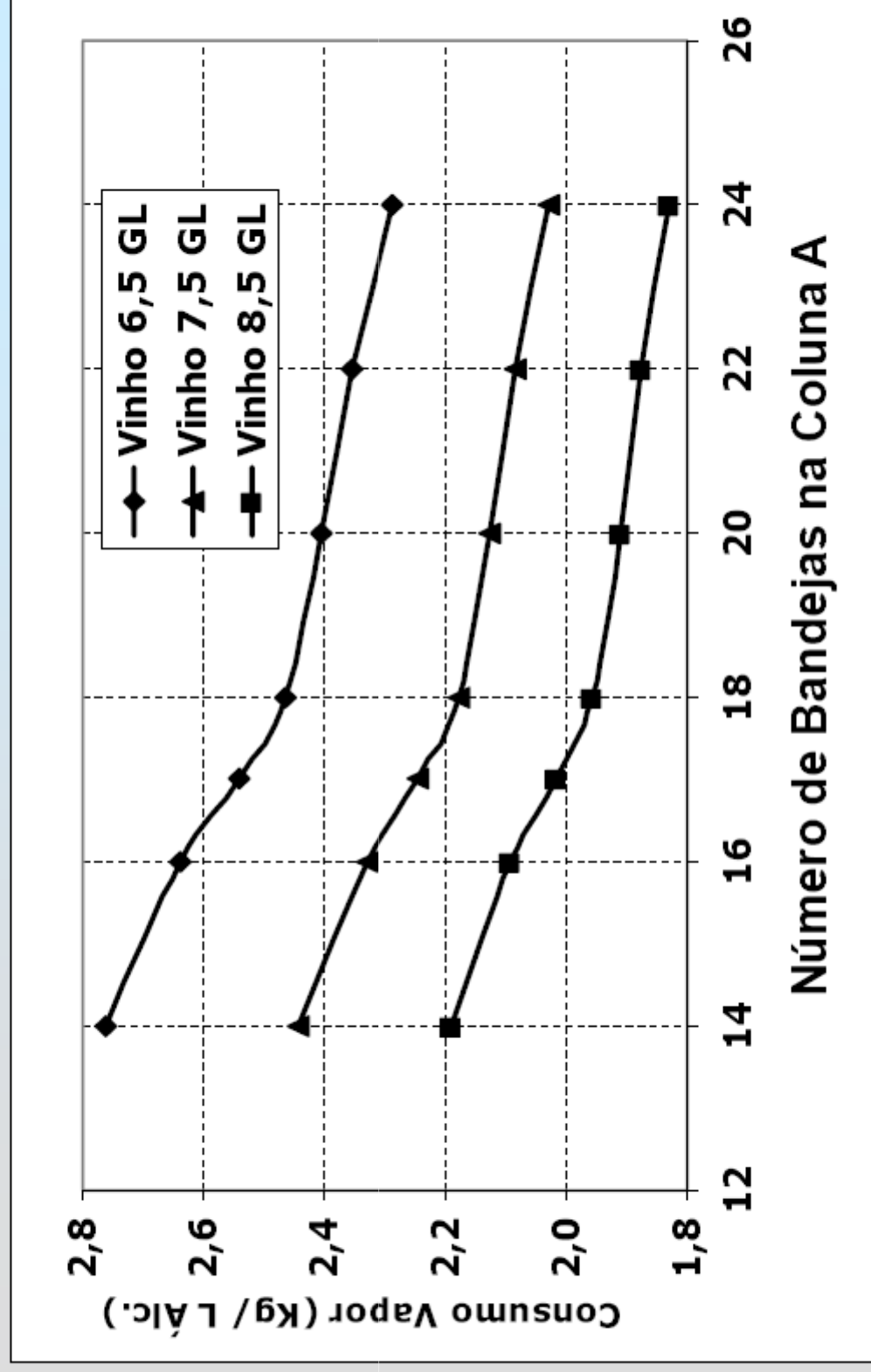
Usina Bom Retiro

Efeito do N°. de Bandejas na Coluna A

Condições empregadas nas SIMULAÇÕES

- 1. Alimentação do Vinho (6,5 ou 8,5 GL) a 92 °C.**
- 2. Hidratado (10.470,0 L/h) com 0,93 em massa (93 INPM)**
- 3. Perdas na Vinhaça e na Flegmaça sempre de 0,02 GL (recuperação de 99,75 % do álcool alimentado).**
- 4. Coluna AB (Coluna única) ou ABB₁.**
- 5. Coluna B com 40 bandejas.**
- 6. Coluna B₁ com 13 bandejas.**
- 7. Coluna A com número de bandejas variando de 14 a 24.**

Configuração ABB₁



DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOL

AZEOTRÓPICA

Considerações gerais

FENÔMENO AZEOTROPISMO

- ✓ Se produz em certos casos de destilação fracionada de uma mistura de dois ou mais líquidos
- ✓ PE da mistura $<$ PE de qualquer dos componentes
- ✓ Impossível a completa separação destes por destilação

DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOL

AZEOTRÓPICA

Considerações gerais

MISTURA ÁLCOOL + ÁGUA

- ✓ Mistura azeotrópica e binária
- ✓ PE da água em CNTP é de 100 °C
- ✓ PE do álcool 100% em CNTP é 78,30 °C.
- ✓ PE da mistura azeotrópica com 95,57%w de álcool etílico e 4,43%w de água, a 760 mm Hg é 78,15 °C (Young)

DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOL

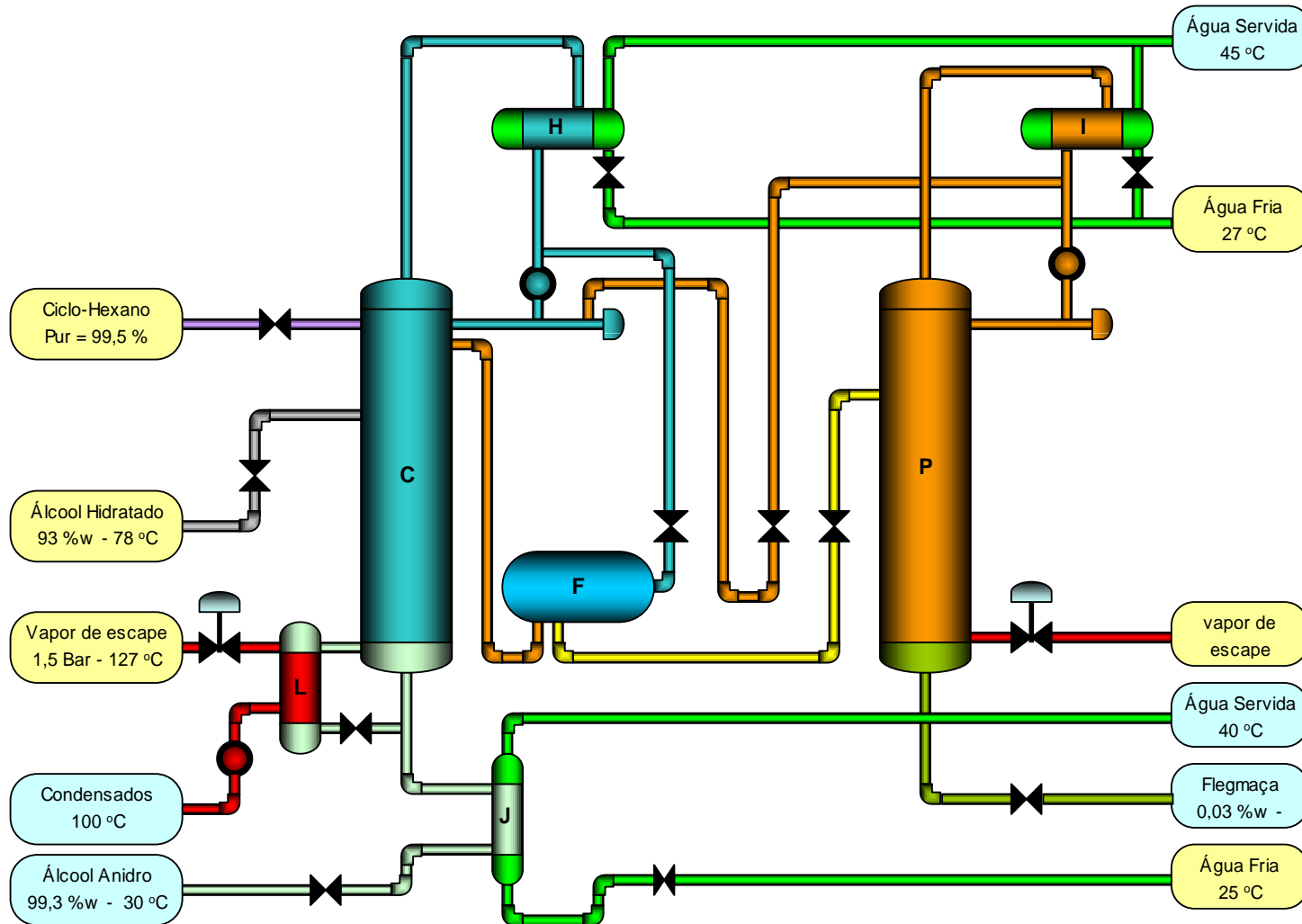
Ciclo-hexano

PROPRIEDADES FÍSICAS DO CICLO-HEXANO

- | | |
|-------------------------------------------------------|-----------------|
| • Ponto de ebulição | 80,7°C |
| • Densidade a 20/4°C | 0,7786 |
| • Densidade do vapor em relação ao ar | 2,9 |
| • Ponto de fulgor (Vaso fechado) | -18°C |
| • Temperatura de ignição | 260°C |
| • Limite de explosividade | 1,3 a 8,4 %vol. |
| • Insolúvel na água | |
| • Miscível em álcoois, éter etílico e hidrocarbonetos | |

DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOL

PRODUÇÃO DE ÁLCOOL ANIDRO – CICLOHEXANO



DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOL - EXTRATIVA

Monoetilenoglicol

CONSIDERAÇÕES GERAIS

Separação de uma mistura binária, agregando um terceiro componente (extrator ou solvente).

O agente extrator tem a capacidade de romper o azeótropo original sem formar outro ponto azeotrópico, permitindo a separação dos componentes originais.

Atrai água na fase líquida e libera álcool para a fase vapor

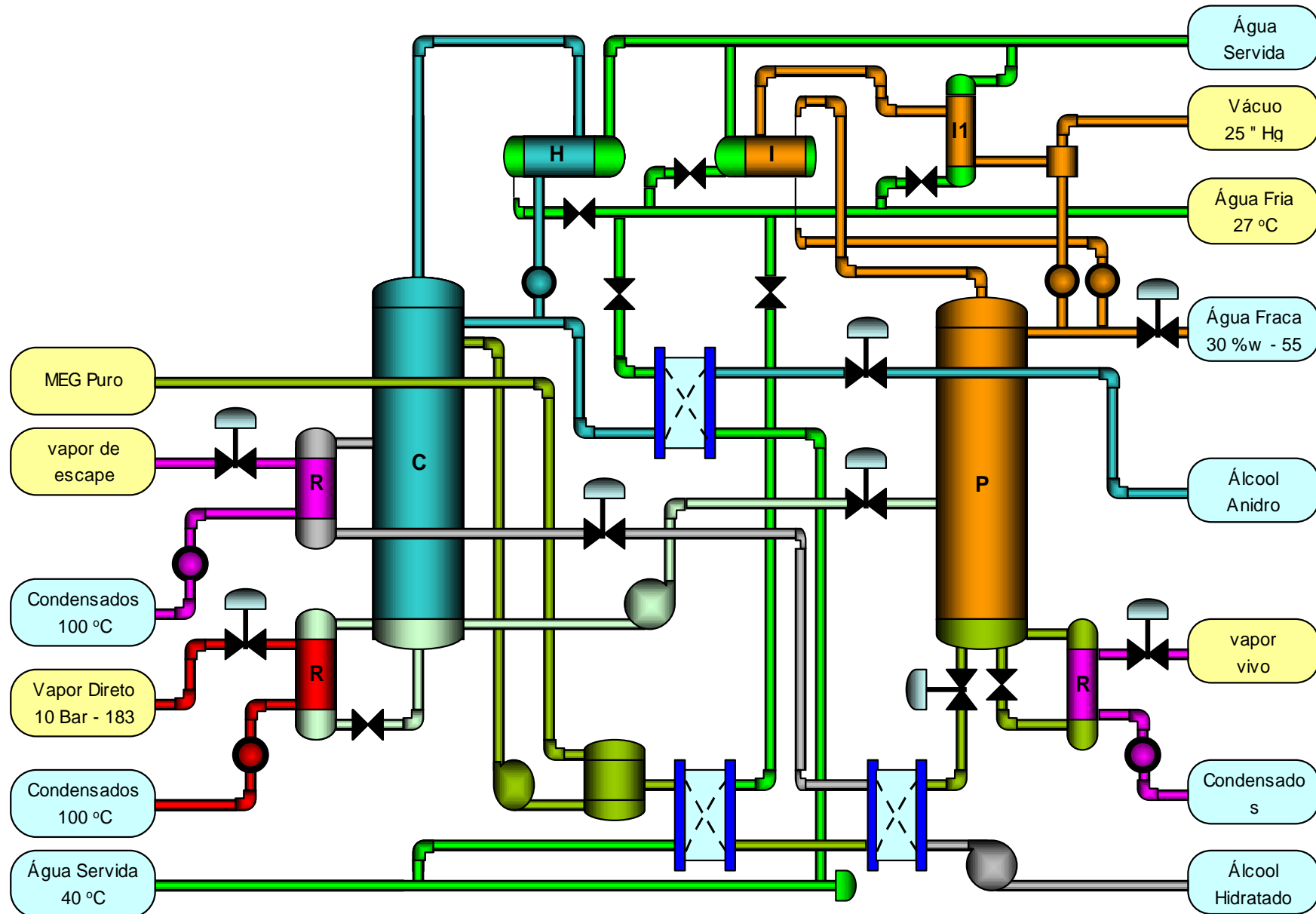
DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOL - EXTRATIVA

Monoetilenoglicol

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO MEG

Aparência a 20/20 °C	líquido
Densidade 20/20 °C	1,1151
Ponto de ebulição	196 °C
Peso Molecular	62,07
Pressão de vapor à 20 °C	0,06 mm Hg
Ponto de Fulgor (vaso aberto)	115,5 °C
Ponto de Congelamento	-15,6 °C
Viscosidade	18,37 cP

DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOL EXTRATIVA - VIA MONOETILENO GLICOL



DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOL COM PENEIRA MOLECULAR

CONSIDERAÇÕES GERAIS

- Silica Gel
- **maior capacidade adsorvitiva = 40 kg H₂O / 100 kg de gel.**

- Alumina Ativada
- **média capacidade adsorvitiva.**

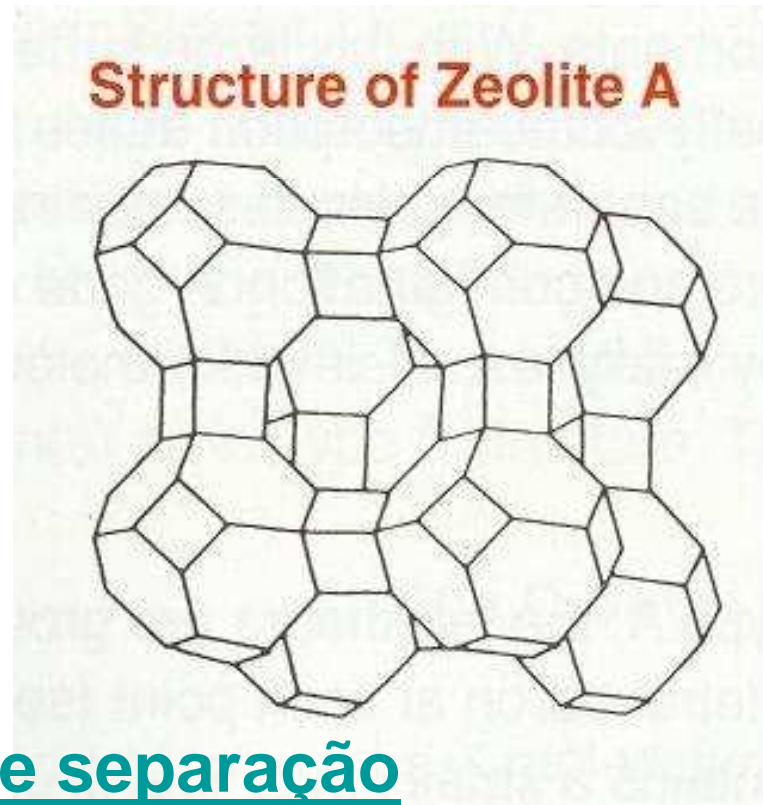
- Peneira Molecular
- **baixa capacidade adsorvitiva = 21 kg H₂O / 100 kg de pen. mol.**
- **mas é o mais forte dos adsorventes, pois nela agem vários mecanismos de adsorção.**

DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOL COM PENEIRA MOLECULAR

CONSIDERAÇÕES GERAIS

Zeólito tipo 3A

- Poro com 3 Å de diâmetro.
- Molécula da água tem 2,8 Å de diâmetro.
- Molécula de etanol tem 4,4 Å de diâmetro.
- 1 Ångstron é igual a 0,000.000.000.1m

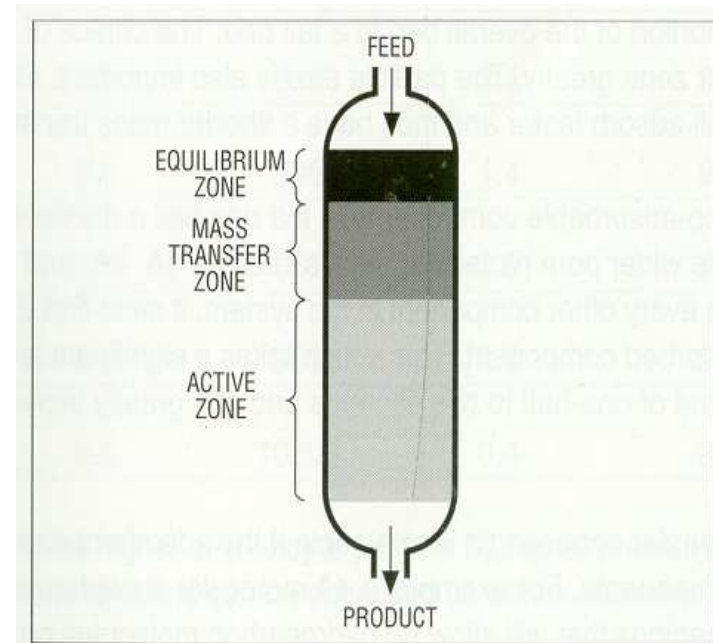


- Mecanismo de separação

DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOL COM PENEIRA MOLECULAR

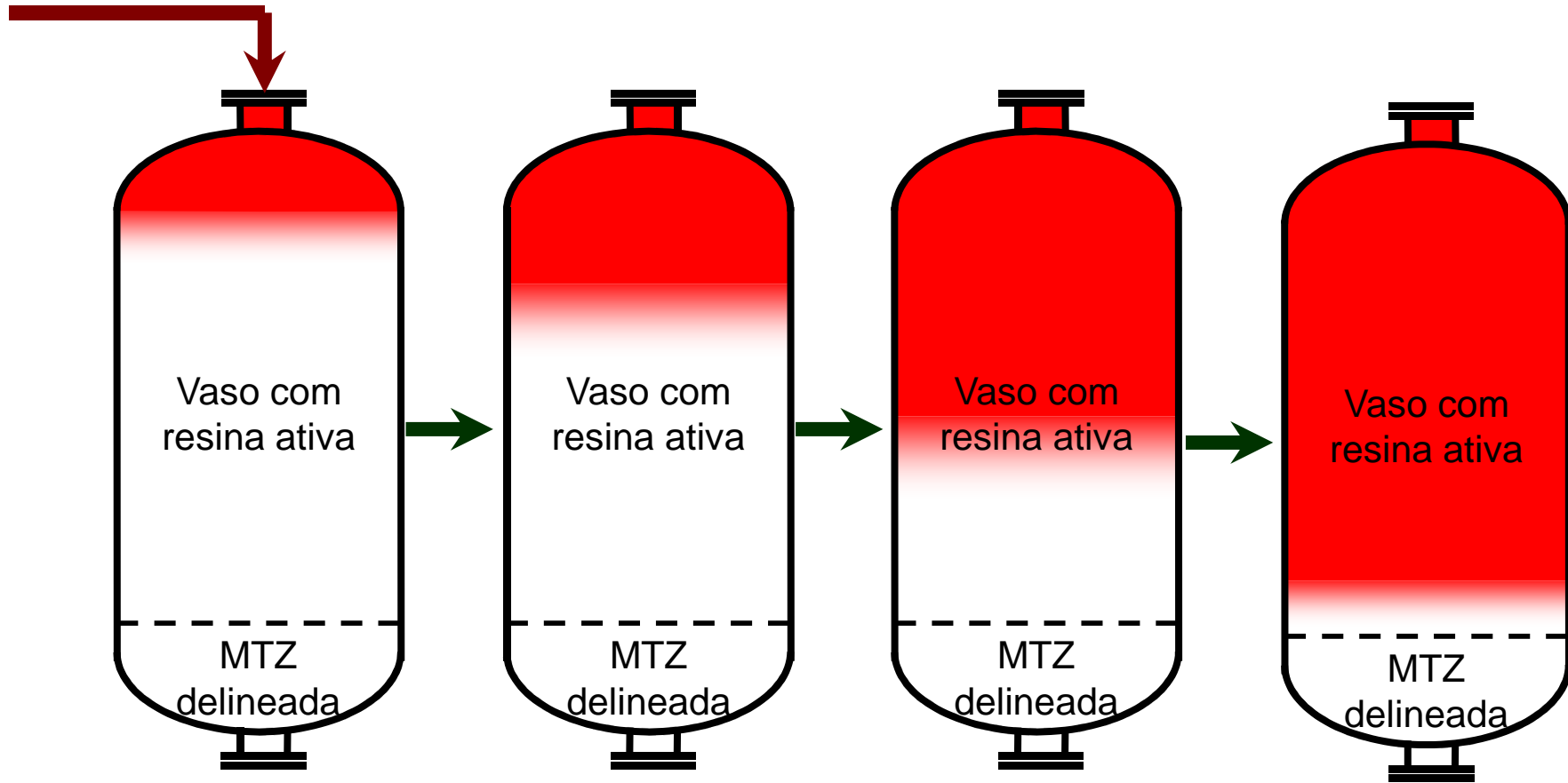
CONSIDERAÇÕES GERAIS

- Durante o processo de adsorção, o leito de resina se divide em três camadas.
 - zona de equilíbrio
 - zona de transferência de massa
 - zona ativa



DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOL COM PENEIRA MOLECULAR

Etanol hidratado



Início da desidratação

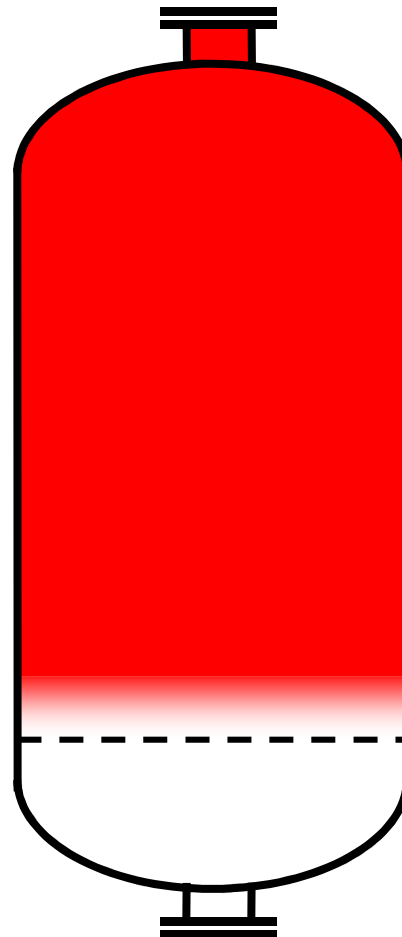
Etanol desidratado

DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOL COM PENEIRA MOLECULAR

Tempo de Adsorção

O tempo de contato entre a molécula de água e o adsorvente é de meio a dois segundos.

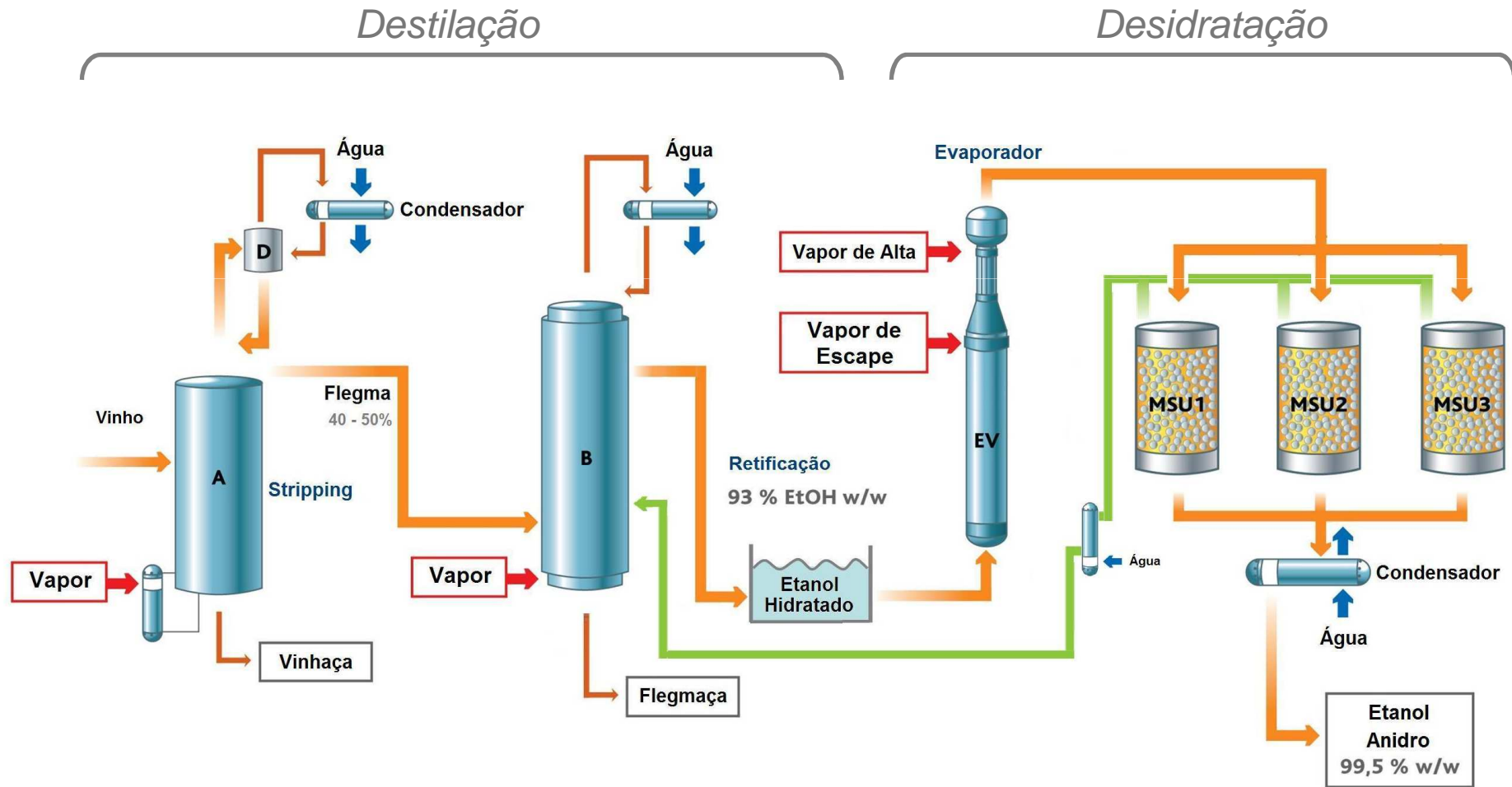
O tempo de adsorção associado à taxa de adsorção é que irá definir qual será o tempo de alimentação.



Após a saturação de todo o leito é iniciada a regeneração.

DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOL COM PENEIRA MOLECULAR

Típica Destilaria Moderna



DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOL COM PENEIRA MOLECULAR



Unidade de Desidratação via Peneira Molecular

DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOL COM PENEIRA MOLECULAR

Vida Útil da Resina

- **Vida Útil**
- a vida útil da resina é de 8 safras em média.

- **Como preservar a Vida Útil**
- manter histórico e registros de operação.
- garantir uma perfeita regeneração.
- evitar saturação prematura.
- evitar temperaturas altas de operação.
- evitar contaminação do leito
- preferir ciclos longos a ciclos curtos
- evitar ocorrência de duas fases no fluxo

DESIDRATAÇÃO DO ETANOL - Comparativos

ÁLCOOL ANIDRO

	POR M3	custo (R\$) unitário	custo (R\$) p/ m3	custo (R\$) p/ 120.000 m3
Consumo de desidratante/dissecante:				
- ciclo hexano (litro)	0,50	1,35	0,675	81.000,00
- monoetileno glicol (litro)	0,25	3,69	0,923	110.700,00
- peneira molecular (Kg) (1)	0,009	8,70	0,078	9.396,00
Consumo de vapor: (2)				
- vapor direto: (Kg)				
- ciclohexano	-			
- monoetileno glicol	540,00	0,07/Kwh	2,910	348.923,00
- Sidpem	35,00	0,07/Kwh	0,190	22.615,00
- vapor baixa pressão: (Kg)				
- ciclohexano (esc 1.5 ou veg 0,8 kg/cm2)	1.500,00	-	-	-
- monoetileno glicol (esc 1.5 kg/cm2)	380,00	-	-	-
- Sidpem (esc 1.5 kg/cm2)	520,00	-	-	-

(1) Considerando que as resinas tem vida útil mínima de oito anos e consumo de 35Kg por semana/ 1US\$=2.90R\$.

(2) Equivalente ao potencial de geração de energia elétrica de um vapor com 21 Kg/cm² e turbina multi-estágio, ou seja, produzir 1 Kwh para cada 13 Kg de vapor.

DESIDRATAÇÃO DO ETANOL - Comparativos

ÁLCOOL ANIDRO

	POR M3	custo (R\$) unitário	custo (R\$) p/ m3	custo (R\$) p/ 120.000 m3
Consumo de desidratante/dissecante:				
- ciclo hexano (litro)	0,50	1,35	0,675	81.000,00
- monoetileno glicol (litro)	0,25	3,69	0,923	110.700,00
- peneira molecular (Kg) (1)	0,009	8,70	0,078	9.396,00
Consumo de vapor: (2)				
- vapor direto: (Kg)				
- ciclohexano	-			
- monoetileno glicol	540,00	0,07/Kwh	2,910	348.923,00
- Sidpem	35,00	0,07/Kwh	0,190	22.615,00
- vapor baixa pressão: (Kg)				
- ciclohexano (esc 1.5 ou veg 0,8 kg/cm2)	1.500,00	-	-	-
- monoetileno glicol (esc 1.5 kg/cm2)	380,00	-	-	-
- Sidpem (esc 1.5 kg/cm2)	520,00	-	-	-

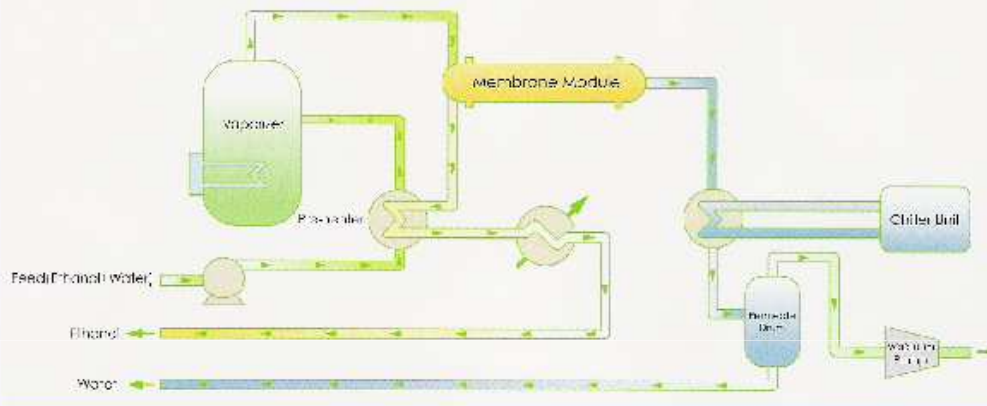
(1) Considerando que as resinas tem vida útil mínima de oito anos e consumo de 35Kg por semana/ 1US\$=2.90R\$.

(2) Equivalente ao potencial de geração de energia elétrica de um vapor com 21 Kg/cm² e turbina multi-estágio, ou seja, produzir 1 Kwh para cada 13 Kg de vapor.

DESIDRATAÇÃO DO ETANOL – Novos métodos

Pervaporação – Uma Alternativa Para O Futuro

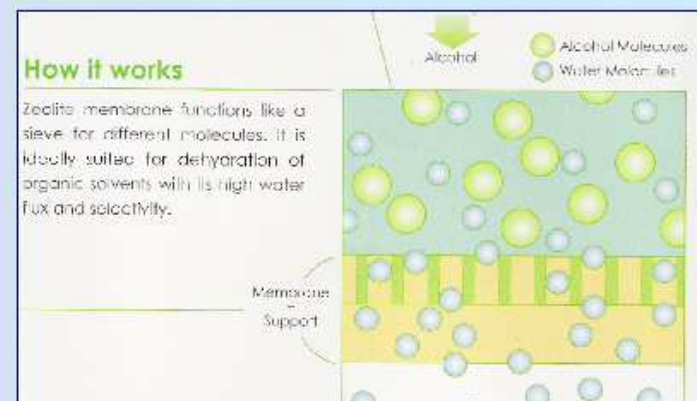
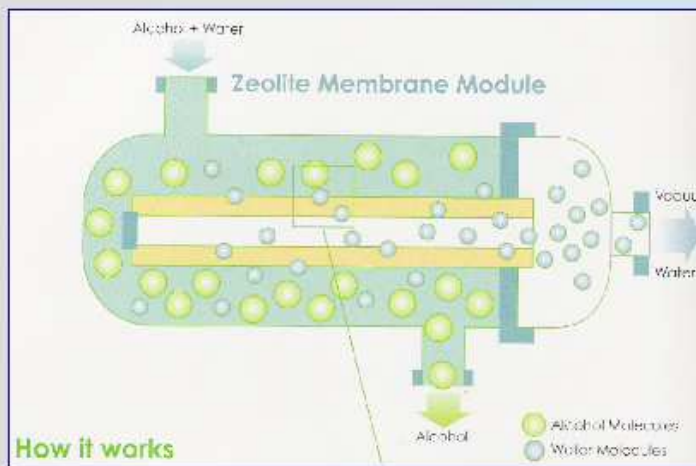
Dehydration of Hydrus Ethanol



1. Pequeno Porte
= 30 a 60.000
L/dia.

2. Investimento
Elevado $> 1,5 \times$
Custo Peneira.

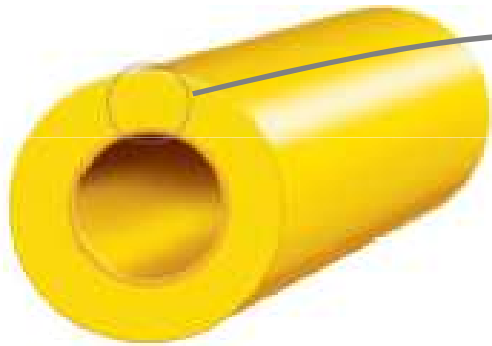
3. Consumo Vapor
= 0,18-0,20
Kg/L.



DESIDRATAÇÃO DO ETANOL – Novos métodos

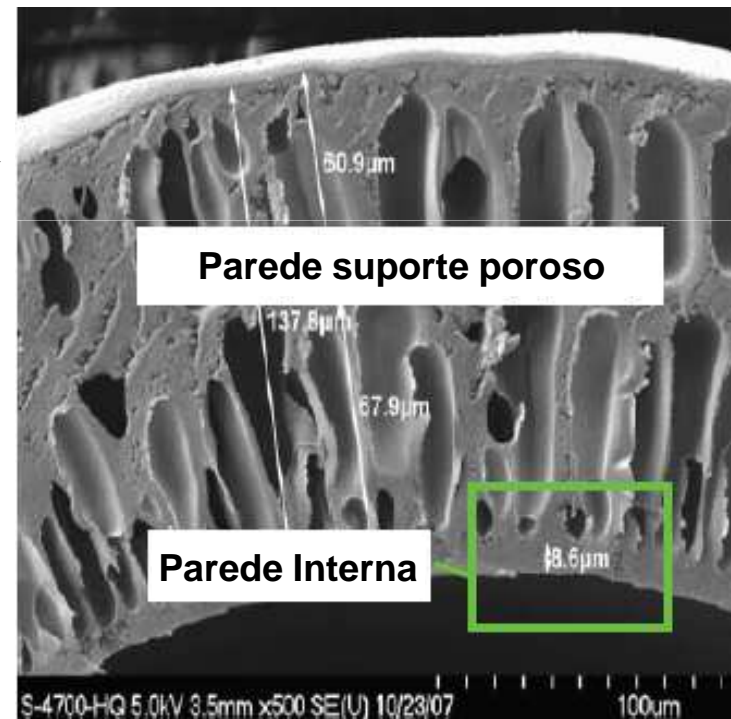
Membrana Polimérica Siftek™

Membrana de fibra oca com dupla camada



- Polímero Hidrofílico
- Resistente ao calor
- Resistente a solventes
- Patenteado

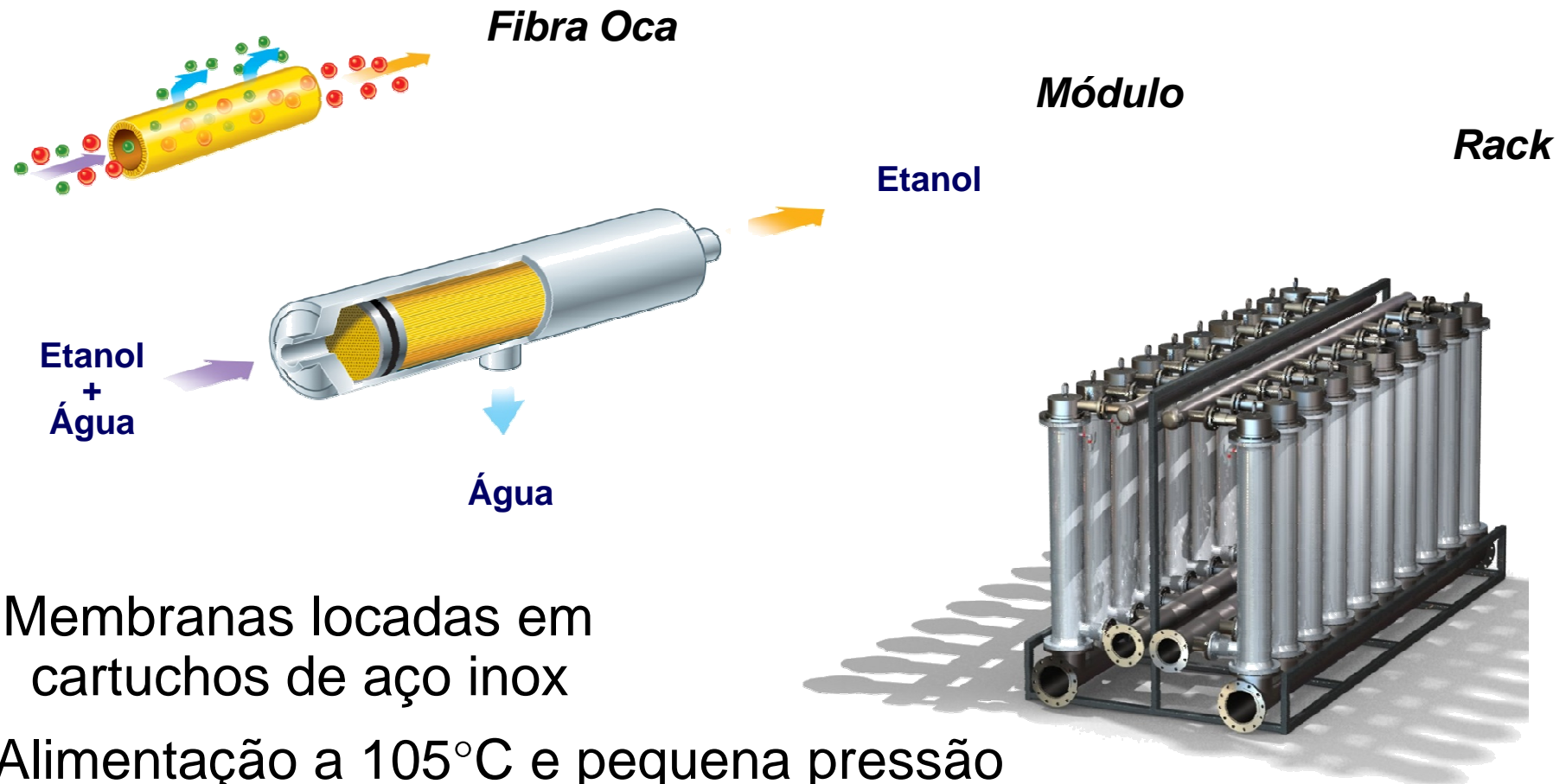
Parede micro-porosa para suporte mecânico de 0,2 mm



Parede ativa não porosa de 100-200 nm

DESIDRATAÇÃO DO ETANOL – Novos métodos

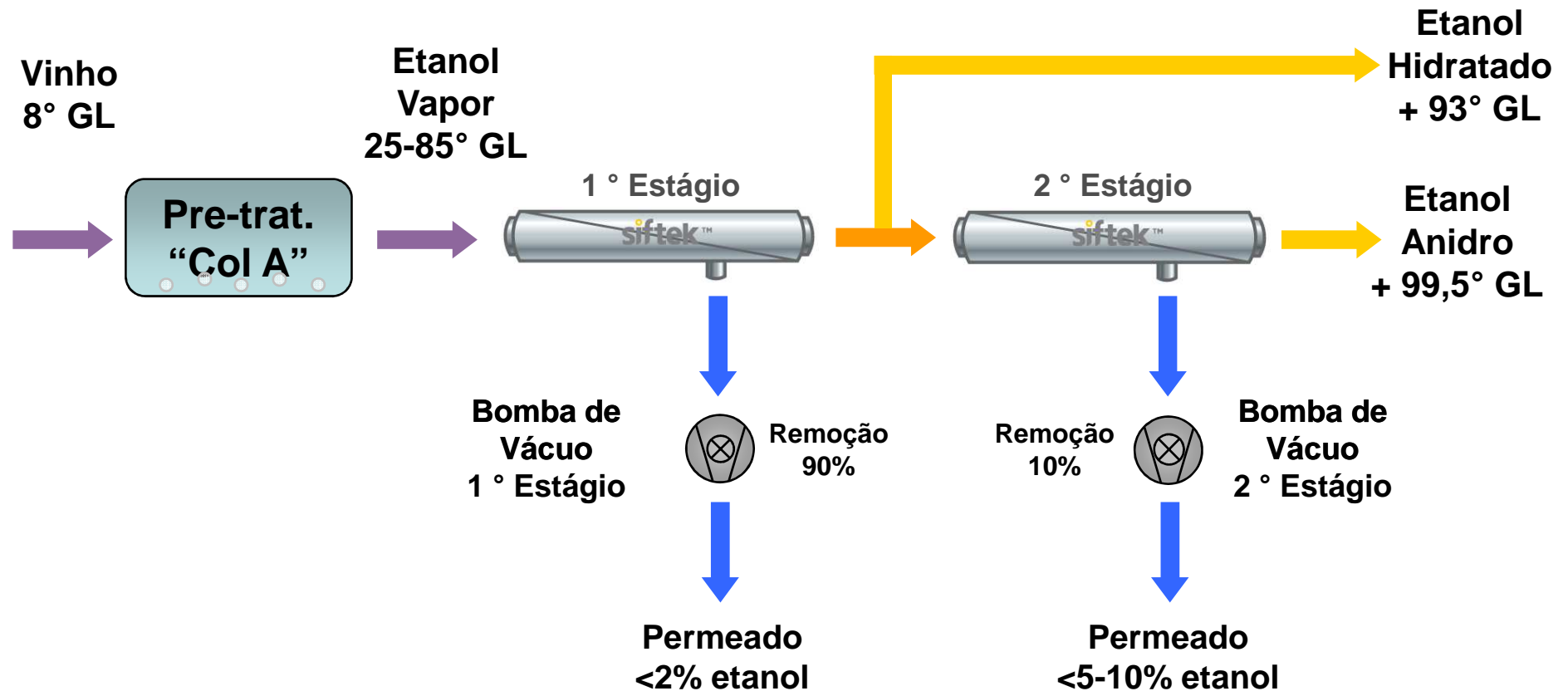
Módulo de Membrana



- Membranas locadas em cartuchos de aço inox
- Alimentação a 105°C e pequena pressão positiva (até 0,5 kgf/cm² man)
- Água removida continuamente sob ação do vácuo

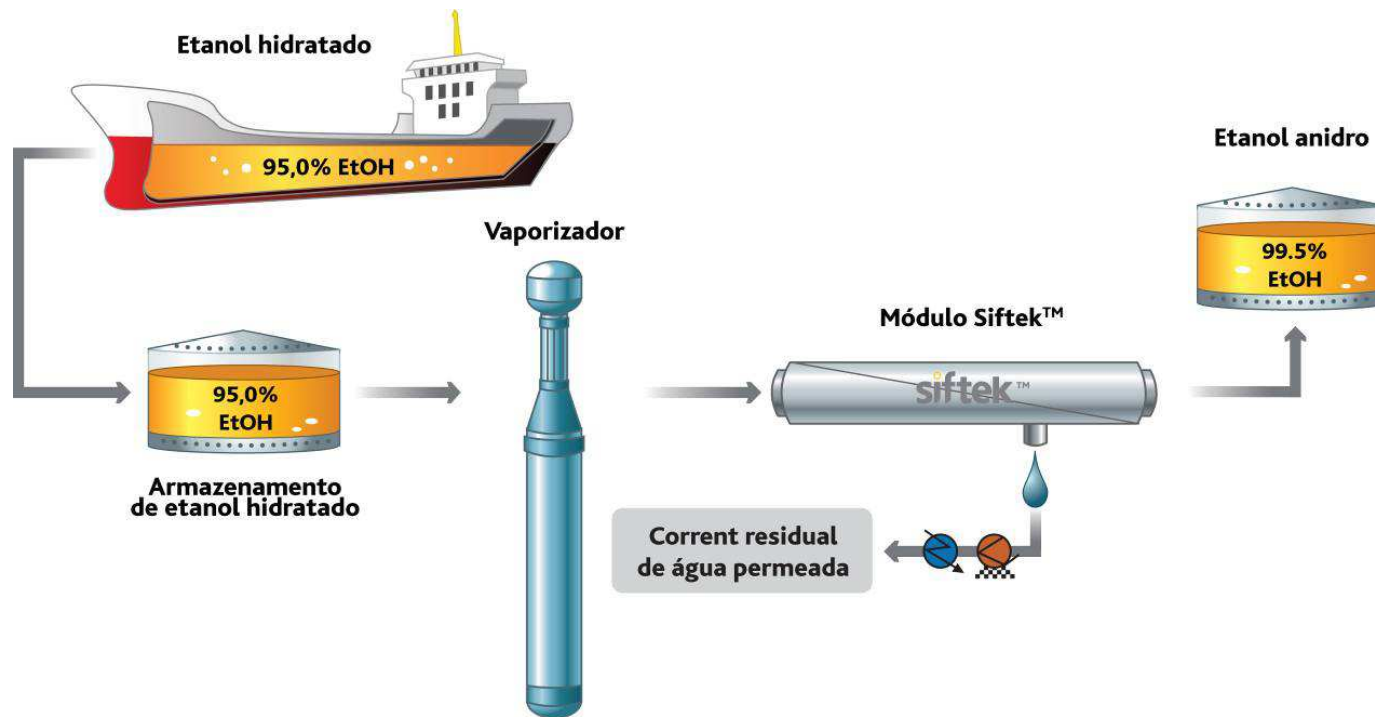
DESIDRATAÇÃO DO ETANOL – Novos métodos

Componentes do Sistema de Membranas

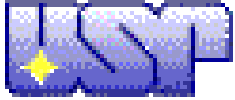


DESIDRATAÇÃO DO ETANOL – Novos métodos

Planta de Desidratação Autônoma

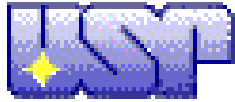


Economia de até 70% no custo da energia



CONSIDERAÇÕES FINAIS

- ✓ *A destilação e a retificação do vinho são realizadas para se atingir o teor alcoólico exigido por lei para o álcool hidratado ou anidro;*
- ✓ *A destilação do vinho resulta no flegma (sol. Hidroalcoólica de 45 a 50 °GL) e na vinhaça;*
- ✓ *A retificação é realizada para retirar as impurezas do álcool (álcoois superiores, ésteres, ácidos e outros); os produtos da retificação são: álcool hidratado, óleo fúsel e flegmaça;*



CONSIDERAÇÕES FINAIS

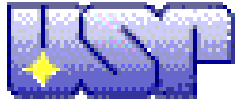


Existem várias estratégias para obter o álcool anidro;

Os processos mais utilizados para a desidratação do etanol são: desidratação com ciclo hexano, desidratação com MEG e desidratação com peneira molecular;

Os novos métodos de desidratação são baseados na aplicação de membranas poliméricas, as quais garantem alta eficiência e reduzem o consumo de energia;

As novas tecnologias para a desidratação de álcool são pervaporação, permeação e membrana “Siftek™”.



REFERÊNCIAS - DESIDRATAÇÃO DE ETANOL



COOPERATIVA DOS PRODUTORES DE CANA-DE-AÇÚCAR E
ÁLCOOL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Centro de
Tecnologia. Divisão industrial. **Destilação**. São Paulo,
COPERSUCAR, 1987. 505p.

USHIMA, A.K., RIBEIRO, A.M.M., SOUZA, M.E.P., SANTOS
N.F. **Conservação de energia na indústria do açúcar e do
álcool**. São Paulo, IPT, 1990. 796p.

Perry, Robert H., 1924-1978; Green, Don W.; Perry's chemical
engineers' handbook . 8th ed. / prepared by a staff of
specialists under the editorial direction of editor-in-chief, Don
W. Green, late editor, Robert H. Perry. New York : McGraw-
Hill, 2008. 1108p.

<http://www.simtec.com.br/simposio/index.htm>. Acesso em 22-03-
2009.