



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

PEDRO HENRIQUE MARQUES MEZENCIO

AVALIAÇÃO DA DESIDRATAÇÃO DE ETANOL COM DEEP EUTECTIC SOLVENT
(DES) VIA DESTILAÇÃO EXTRATIVA

CAMPINAS

2024

PEDRO HENRIQUE MARQUES MEZENCIO

AVALIAÇÃO DA DESIDRATAÇÃO DE ETANOL COM DEEP EUTECTIC SOLVENT
(DES) VIA DESTILAÇÃO EXTRATIVA

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: PATRÍCIA FAZZIO MARTINS MARTINEZ

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO
ALUNO PEDRO HENRIQUE MARQUES MEZENCIO,
E ORIENTADA PELA PROF(A). DR(A).
PATRÍCIA FAZZIO MARTINS MARTINEZ

CAMPINAS

2024

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura Rose
Meire da Silva - CRB 8/5974

M579a Mezencio, Pedro Henrique Marques, 1995-
Avaliação da desidratação de etanol com deep eutectic solvent (DES) via destilação extrativa / Pedro Henrique Marques Mezencio. – Campinas, SP : [s.n.], 2024.

Orientador: Patricia Fazzio Martins Martinez.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Faculdade de Engenharia Química.

1. Solventes eutéticos profundos. 2. Destilação extrativa. 3. Etanol. 4. Simulação de processos. I. Martinez, Patricia Fazzio Martins, 1978-. II. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações Complementares

Título em outro idioma: Evaluation of the ethanol dehydration with deep eutectic solvent (DES) by extractive distillation

Palavras-chave em inglês:

Deep eutectic solvent
Extractive distillation Ethanol
Process simulation

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química **Banca examinadora:**

Patricia Fazzio Martins Martinez [Orientador]
Andrea Komesu Sabino
Luciana Yumi Akisawa Silva

Data de defesa: 20-05-2024

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0009-0005-3643-6636>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/5356655119201995>

Folha de Aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado defendida por **PEDRO HENRIQUE MARQUES MEZENCIO** e aprovada em 20 de maio de 2024 pela Comissão Examinadora constituída pelos doutores:

Profa. Dra. Patrícia Fazzio Martins Martinez

Presidente e Orientador

FEQ / UNICAMP

Dra. Andrea Komesu Sabino

Universidade Federal de São Paulo - UNIFESP

Videoconferência

Dra. Luciana Yumi Akisawa Silva

Universidade Federal de São Paulo - UNIFESP

Videoconferência

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me dar forças durante esse período desafiador. Agradeço aos meus pais Renata e Paulo por sempre me incentivarem e investirem muito em meus estudos.

À professora Patrícia pela dedicada orientação, conhecimento e paciência que permitiu meu crescimento como acadêmico e profissional e ainda por fazer todo o possível para realização deste trabalho.

À professora Luciana pelas contribuições e todo apoio durante os estudos.

Aos meus colegas de laboratório Felipe, Jucelly, pelos momentos de amizade e colaboração.

À minha colega Giselle por todo apoio colaboração, amizade e incentivo sem o qual não seria possível a conclusão deste trabalho.

À professora Maria Regina Wolf Maciel pelos conselhos e direcionamentos quanto a simulações de processo.

À professora Mariana pelas discussões e conselhos pela permissão de uso dos equipamentos em seu laboratório.

Ao Laboratório de Propriedades Termodinâmicas (LPT), no qual passei boa parte do tempo escrevendo e estudando.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) - Bolsa processo- 139179/2019-4.

RESUMO

O Brasil se destaca mundialmente por ser o segundo maior produtor de etanol. De acordo com o teor de água, o etanol é classificado em hidratado ou anidro, sendo o último amplamente empregado como aditivo para gasolina. Industrialmente, uma das formas de obtenção de etanol anidro se dá via destilação extrativa utilizando o etilenoglicol como solvente extrator. Por ser um solvente orgânico, a utilização deste componente apresenta uma série de desvantagens do ponto de vista econômico e ambiental, visto a toxicidade humana. Então, o presente trabalho consiste em avaliar a viabilidade da utilização de uma classe de solventes neotéricos, os *Deep Eutetic Solvents* (DESs), na produção de etanol anidro via destilação extrativa. Os DESs são formados pela combinação de dois compostos, sendo em sua maioria abundantes na natureza, um doador (HBD) e um aceptor (HBA) de ligação de hidrogênio, que quando combinados em uma específica fração molar, formam uma mistura que possui características físicas propícias para serem considerados ambientalmente sustentáveis: baixa pressão de vapor, alta biodegradabilidade e de baixo custo de produção. Dessa forma, os DESs podem ser uma alternativa promissora para substituição de solventes orgânicos voláteis em diferentes tecnologias. Em vista do potencial de aplicação dos DESs, este trabalho avaliou a aplicabilidade do cloreto de colina: glicerol (razão molar 1:2), referido como ChCl:G (1:2) como solvente na desidratação do etanol por destilação extrativa, em comparação com etilenoglicol, usualmente empregado pela indústria e com o glicerol, que é o componente principal do DES estudado. Para isto, o software Aspen Plus V14 foi utilizado na regressão dos dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) para o sistema etanol:água:(ChCl:G) disponíveis na literatura. A simulação teve como objetivo a produção do etanol anidro com as condições de razão mássica do produto contendo 99,7% de etanol e com uma recuperação de 99% em relação a alimentação. Esses objetivos foram obtidos com uma razão de solvente sob alimentação (S/F), de 0,72 e razão de refluxo de 1 para a coluna de destilação. Finalmente, a análise técnico-econômica do processo revelou que o DES tem um custo operacional e de implementação 16% maior em comparação ao solvente etilenoglicol para atingir a especificação mássica do produto de 99,7%, com uma recuperação de etanol de 99%. Em comparação com o glicerol, o DES apresenta um custo ainda maior, sendo 29% superior no Custo Total Anual (TAC), embora também alcance os mesmos valores de pureza e recuperação do etilenoglicol.

Palavras-Chave: *deep eutectic solvent*, destilação extrativa, etanol anidro, simulação de processos.

ABSTRACT

Brazil stands out globally as the second-largest producer of ethanol. Depending on the water content, ethanol is classified as either hydrous or anhydrous, with the latter widely used as a gasoline additive. Industrially, one of the methods for obtaining anhydrous ethanol is through extractive distillation using ethylene glycol as the extracting solvent. As an organic solvent, the use of ethylene glycol presents several economic and environmental disadvantages due to its human toxicity. Therefore, this study aims to evaluate the feasibility of using a class of neoteric solvents, known as Deep Eutectic Solvents (DESs), in the production of anhydrous ethanol via extractive distillation. DESs are formed by combining two compounds, which are mostly abundant in nature, a hydrogen bond donor (HBD) and a hydrogen bond acceptor (HBA). When combined in a specific molar ratio, they form a mixture with physical characteristics that are environmentally sustainable: low vapor pressure, high biodegradability, and low production cost. Thus, DESs can be a promising alternative to replace volatile organic solvents in various technologies. Given the potential application of DESs, this study evaluated the applicability of choline chloride: glycerol (molar ratio 1:2), referred to as ChCl(1:2), as a solvent in the dehydration of ethanol by extractive distillation, compared to ethylene glycol, which is commonly used in the industry, and glycerol, which is the main component of the studied DES. For this purpose, Aspen Plus V14 software was used to regress the vapor-liquid equilibrium (VLE) data for the ethanol:water:(ChCl) system available in the literature. The simulation aimed to produce anhydrous ethanol with the product mass fraction containing 99.7% ethanol and a recovery of 99% relative to the feed. These objectives were achieved with a solvent-to-feed ratio (S/F) of 0.72 and a reflux ratio of 1 for the distillation column. Finally, the technical-economic analysis of the process revealed that the DES has 16% higher operational and implementation costs compared to ethylene glycol to achieve the product mass specification of 99.7%, with an ethanol recovery of 99%. Compared to glycerol, the DES has an even higher cost, being 29% greater in Total Annual Cost (TAC), although it also achieves the same purity and recovery values as ethylene glycol.

Keywords: Deep Eutectic Solvent, Anhydrous Ethanol, Extractive Distillation, Process simulation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Diagrama de equilíbrio líquido vapor do sistema etanol-água a 1 atm gerado pelo ASPEN-PLUS utilizando o modelo termodinâmico NRTL.....	16
Figura 2. Diagrama dos tipos de separação para misturas azeotrópicas.....	21
Figura 3. Representação da destilação simples para obtenção de etanol hidratado.	23
Figura 4. Representação da destilação azeotrópica para obtenção de etanol anidro.	26
Figura 5. Representação da destilação extrativa para obtenção de etanol anidro.....	28
Figura 6. Esquema do Fluxo do Líquido saindo do prato.	30
Figura 7. Tipos de bandejas. (1) <i>Bubble cap</i> , (2) valvulada e (3) <i>sieve</i>	31
Figura 8. Fluxograma de processo para destilação extrativa.....	37
Figura A. 1. Comparação Estimado x Experimental: Dados para a composição de Etanol vapor.	56
Figura A. 2. Comparação Estimado x Experimental: Dados para a composição de Etanol líquido.....	57
Figura A. 3. Comparação Estimado x Experimental: Dados para a composição de Água vapor.	58
Figura A. 4. Comparação Estimado x Experimental: Dados para a composição de Água líquido.	59
Figura A. 5. Comparação Estimado x Experimental: Dados para a composição de DES (ChCl:G 1:2) vapor.....	60
Figura A. 6. Comparação Estimado x Experimental: Dados para a composição de DES (ChCl:G 1:2) líquido.	61
Figura A. 7. Perfil de Temperatura da coluna Extrativa na modelagem utilizando DES como Solvente.	61
Figura A. 8. Composição na coluna Extrativa na modelagem utilizando DES como solvente.	62
Figura A. 9. Perfil de Temperatura da coluna de Recuperação de Solvente na modelagem utilizando DES como Solvente.....	62
Figura A. 10. Composição na coluna de Recuperação de solvente na modelagem utilizando DES como solvente.	62
Figura A. 11. Perfil de Temperatura da coluna Extrativa na modelagem utilizando Etilenoglicol como Solvente.	63

Figura A. 12. Composição na coluna Extrativa na modelagem utilizando Etilenoglicol como solvente.....	63
Figura A. 13. Perfil de Temperatura da coluna de Recuperação de Solvente na modelagem utilizando Etilenoglicol como Solvente.....	63
Figura A. 14. Composição na coluna de Recuperação de solvente na modelagem utilizando Etilenoglicol como solvente.	64
Figura A. 15. Perfil de Temperatura da coluna Extrativa na modelagem utilizando Glicerol como Solvente.	64
Figura A. 16. Composição na coluna Extrativa na modelagem utilizando Glicerol como solvente.....	64
Figura A. 17. Perfil de Temperatura da coluna de Recuperação de Solvente na modelagem utilizando Glicerol como Solvente.	65
Figura A. 18. Composição na coluna de Recuperação de solvente na modelagem utilizando Glicerol como solvente.....	65
Figura A. 19. Gráficos para a Otimização do número de estágios Coluna Extrativa Solvente DES.....	66
Figura A. 20. Gráficos para a Otimização da posição de Alimentação do Etanol Hidratado na Coluna Extrativa Solvente DES.	66
Figura A. 21. Gráficos para a Otimização da posição de Alimentação do Solvente na Coluna Extrativa Solvente DES.....	67
Figura A. 22. Gráficos para a Otimização da Razão de Refluxo Molar na Coluna Extrativa Solvente DES.....	67
Figura A. 23. Gráficos para a Otimização do fluxo de Massa na alimentação do Solvente na Coluna Extrativa Solvente DES.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais grupos de DESs [13, 14]	17
Tabela 2. Resumo dos trabalhos encontrados na literatura para desidratação do etanol com DES	18
Tabela 3. Tipos de sistemas e variação da constante α_{12}	33
Tabela 4. Dados referentes aos parâmetros de operação das colunas de destilação do processo de desidratação do etanol utilizando etilenoglicol como solvente [32].....	37
Tabela 5. Dados referentes aos parâmetros de operação dos demais equipamentos do sistema de desidratação do etanol utilizando etilenoglicol como solvente [32].....	37
Tabela 6. Parâmetros de interação binários para o sistema etanol:água:(ChCl:G) para o modelo NRTL a pressão 101,3kPa.	42
Tabela 7. Parâmetros de interação binários para os sistemas etanol:água:etilenoglicol e etanol:água:glicerol para o modelo NRTL a pressão 101,3kPa.	42
Tabela 8. Raiz Quadrada do erro médio e desvio padrão, (<i>Root Mean Squared Error</i>) dos dados estimados em relação aos dados experimentais.....	42
Tabela 9. Parâmetros otimizados para a simulação de processo.	43
Tabela 10. Comparação dos resultados otimizados de cada processo.....	44
Tabela 11. Custos estimados pela ferramenta <i>Aspen Process Economic Analyzer software Aspen Plus</i>	44
Tabela 12. Dimensionamento dos sistemas de destilação extrativa.	45
Tabela 13. Resultado das purezas e recuperação do etanol, DES e água.	46
Tabela 14. Resultado das purezas e recuperação do etanol, glicerol e água.	46
Tabela 15. Resultado das purezas e recuperação do etanol, etilenoglicol e água.....	47
 Tabela A. 1 Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor obtido por Li et al [20]	 55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEAC	Álcool Etílico Anidro Carburante
AEHC	Álcool Etílico Hidratado Carburante
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
CGEE	Centro de Gestão e Estudos Estratégicos
ChCl	Cloreto de Colina
DES	<i>Deep eutectic solvent</i>
EG	Etilenoglicol
ELV	Equilíbrio líquido-vapor
G	Glicerol
HBA	Receptor de ligação de hidrogênio
HBD	Doador de ligação de hidrogênio
HP	<i>High Pressure</i>
INPM	Instituto nacional de pesos e medidas
LIs	Líquidos iônicos
LP	<i>Low Pressure</i>
NRTL	<i>nonrandom two-liquid</i>
PL	Projeto de Lei
RMSE	<i>Root Mean Squared Error</i>
Te	Temperatura Eutética

LISTA DE SÍMBOLOS

x_i	Fração molar do componente i na fase líquida
y_i	Fração molar do componente i na fase gasosa
α_{ij}	Volatilidade relativa
Σ	Símbolo para Soma
cP	centi Poise
G _{ij}	Fator de ponderação entre as espécies i e j
g _{ij}	Gibbs
K	Kelvin
°C	Graus Celsius
T	Temperatura
x' _n	líquido sob o prato
x _n	líquido deixando o prato
y [*] _n	vapor em equilíbrio com líquido deixando o prato
y _n	vapor deixando o prato
y _{n-1}	vapor entrando no prato
α_{ij}	Parâmetro de não-aleatoriedade entre as espécies i e j
γ_i	coeficiente de atividade da espécie i
η	Eficiência de Murphree
τ_{ij}	Parâmetro de interação de energia entre as espécies i e j

SUMÁRIO

1.	Capítulo I - Introdução	15
2.	Objetivos.....	20
3.	Capítulo II - Revisão Bibliográfica	21
3.1.	Produção de etanol Anidro	22
3.1.1.	Destilação com variação de pressão	24
3.1.2.	Destilação Azeotrópica.....	25
3.1.3.	Pervaporação	26
3.1.4.	Destilação Extrativa.....	27
3.1.4.1.	Líquidos Iônicos	28
3.1.4.2.	Deep Eutectic Solvent	29
3.2.	Cálculos de Destilação.....	29
3.3.	Eficiência de Murphree	30
3.4.	Parâmetros operacionais	31
3.5.	Aspen Plus	32
3.6.	Modelo Termodinâmico NTRL.....	33
4.	Capítulo III - Materiais e Métodos	35
4.1.	Simulação do processo de destilação extrativa.....	35
4.1.1.	Processo de Destilação Extrativa.....	36
4.1.2.	Análise de sensibilidade	38
4.1.3.	Número de estágios	38
4.1.4.	Correntes de Alimentação	39
4.1.4.1.	Posição de alimentação.....	39
4.1.4.2.	Temperatura de alimentação.....	39
4.1.5.	Razão S/F.....	39
4.1.6.	Razão de Refluxo.....	39
4.1.7.	Especificação de Design.....	39

4.1.8.	Eficiência de Pratos	40
4.1.9.	Análise técnico-econômica.....	40
5.	Capítulo IV - Resultados e Discussão	41
5.1.	Regressão de dados de equilíbrio líquido-vapor	41
5.2.	Análise de sensibilidade	43
5.3.	Comparação entre os solventes.....	44
6.	Conclusão	48
7.	Trabalhos Futuros	49
8.	Referências Bibliográficas.....	50
9.	ANEXO A	55

1. Capítulo I - Introdução

O Brasil é amplamente reconhecido internacionalmente pela sua proeminente produção de etanol como uma fonte de combustível renovável. Desde a década de 1970, através do programa Proálcool, o governo brasileiro tem direcionado investimentos substanciais na fabricação doméstica de biocombustíveis, estabelecendo o país como o segundo maior produtor e consumidor global de etanol, sendo superado apenas pelos Estados Unidos. Em conjunto, essas nações compartilham a responsabilidade por 89% da produção global e 88% do consumo mundial de etanol [1]. Considerando esse cenário, a pesquisa e o desenvolvimento de novas tecnologias voltadas para a otimização da produção de etanol ganham uma relevância indiscutível para a indústria nacional. Com base em sua composição, o etanol pode ser classificado como hidratado ou anidro. O etanol hidratado, com uma concentração de 96 °INPM (96% de etanol em massa), é utilizado como combustível carburante. Por outro lado, o etanol anidro, cuja concentração deve ultrapassar 99,5 °INPM, desempenha a função de aditivo na gasolina.

A inclusão do etanol anidro como aditivo na gasolina está regulamentada desde 1993 pela Lei nº 8.723. Essa legislação estipulou que a proporção da mistura de etanol anidro na gasolina deve situar-se entre 20% e 25%. Posteriormente, em setembro de 2014, foi promulgada a Lei 13.033, a qual confere ao Poder Executivo a prerrogativa de elevar até 27,5% a proporção obrigatória de adição de etanol anidro à gasolina, mediante comprovação de sua viabilidade técnica. A partir de 2015, o teor de etanol anidro na gasolina é de 27,5% [2]. Recentemente, incentivos governamentais a favor da redução das emissões de CO₂, vem sendo estabelecidos através do programa Combustível do Futuro (PL 4516/23), no qual o eixo E30 propõe elevar o limite legal de etanol anidro na gasolina para 30%, ultrapassando o valor atual de 27,5% ainda em 2024. Isso demonstra a necessidade de ampliar a produção de etanol anidro e reiterando a importância desse componente na indústria nacional, implicando em esforços contínuos para otimizar as tecnologias de produção já existentes.

Entretanto a produção do etanol anidro traz complexidade uma vez que a mistura etanol/água forma um sistema azeotrópico. Existem dois tipos principais de sistemas azeotrópicos, cada um caracterizado pelo seu comportamento durante a destilação. O primeiro é conhecido como azeótropo de temperatura mínima, onde a mistura tem um ponto de ebulição mais baixo do que os pontos de ebulição dos componentes puros. O segundo é chamado de azeótropo de temperatura máxima, no qual a mistura possui uma temperatura de ebulição mais alta do que as temperaturas de ebulição dos componentes puros. A mistura etanol-água forma

um azeótropo de temperatura mínima e homogêneo, para a pressão de 1 atm, há a formação do ponto azeotrópico do sistema com teor de etanol igual a 89% molar, correspondente a 95,6% em massa, a 78,17°C. [3] A Figura 1 apresenta o diagrama de equilíbrio T-xy para esse sistema a 1 atm, com valores estimados pelo simulador Aspen Plus utilizando-se o modelo NRTL (Non Random Two Liquid).

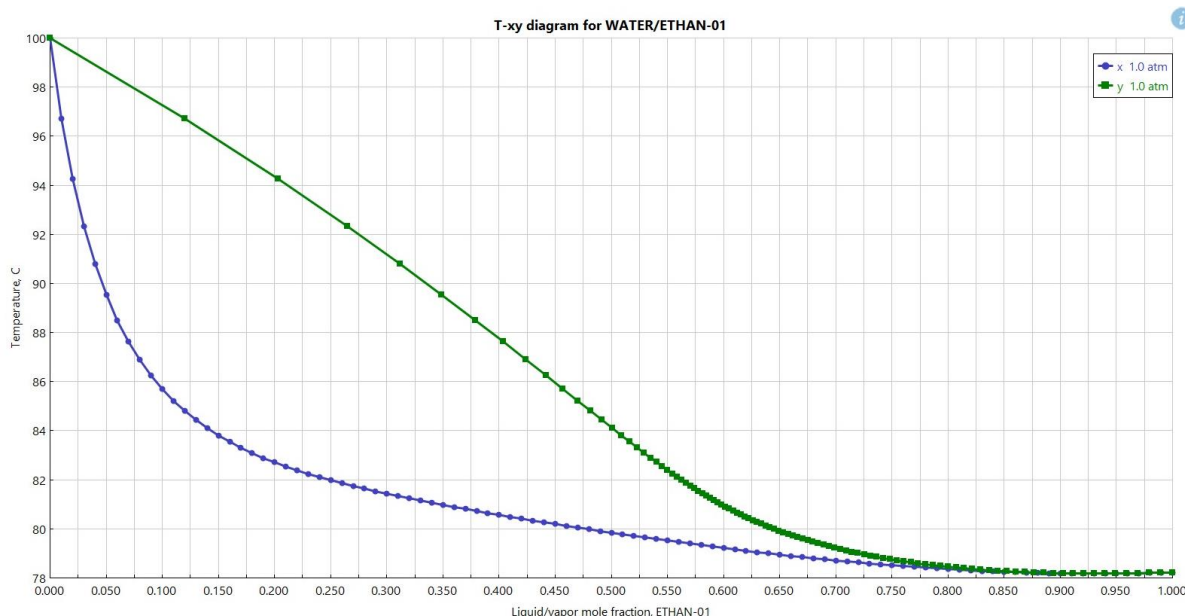


Figura 1. Diagrama de equilíbrio líquido vapor do sistema etanol-água a 1 atm gerado pelo ASPEN-PLUS utilizando o modelo termodinâmico NRTL.

Dentre os solventes mais empregados na técnica de destilação extrativa da mistura azeotrópica etanol-água, destaca-se o etilenoglicol. O etilenoglicol gera um etanol de alta qualidade, caracterizado por sua notável pureza, o que o torna uma opção viável para processos em larga escala. [8] No entanto, é importante notar que pode ser necessário utilizar quantidades substanciais de solvente, chegando a proporções de 5:1 na entrada da coluna, resultando em alto custo de produção e agravando os possíveis impactos ambientais devido a emissões de poluentes, além disso o etilenoglicol possui toxicidade humana se ingerido ou inalado trazendo maiores cuidados no manuseio [9]. Outro impacto é dado na produção do etilenoglicol que é predominante derivado de fontes não renováveis, quando liberado na atmosfera pode ser oxidado em glicolaldeído, que, sob fotólise, resultam em formaldeído e monóxido de carbono, representando riscos potenciais para a qualidade do ar e os ecossistemas terrestres e aquáticos [10][11]. Diante dessa realidade, assume um papel relevante a pesquisa dedicada ao desenvolvimento de solventes inovadores que possam aprimorar o processo de destilação extrativa de forma sustentável.

Uma classe promissora de solventes inovadores, com potencial para substituir os solventes convencionais, são os líquidos iônicos. Esses compostos constituem sais orgânicos líquidos e exibem propriedades físico-químicas "verdes", devido à baixa pressão de vapor e volatilidade, não inflamabilidade e à notável estabilidade química, térmica e eletroquímica. Em relação à composição, os líquidos iônicos possuem a capacidade de alterar o equilíbrio entre as fases líquida e vapor no sistema etanol-água. Entretanto, vale mencionar que a implementação dessa tecnologia em escala industrial é dificultada pela complexidade da síntese e pelo custo elevado dos precursores envolvidos na síntese desses materiais [12].

Outra classe de solventes inovadores, que compartilha propriedades físico-químicas análogas às dos líquidos iônicos, é a dos Solventes Eutéticos Profundos (DES) ou *Deep Eutectic solvents* [13]. Em contraposição aos líquidos iônicos, os DES se destacam por serem constituídos principalmente por componentes naturais de baixo custo. Em sua essência, os DES são misturas eutéticas constituídas por dois ou mais componentes que, quando misturados em uma proporção molar específica, resultam em uma notável redução da temperatura eutética ideal (T_E ideal), gerando um líquido que se mostra extremamente viável como solvente abrangendo um amplo espectro de temperaturas. Dependendo da natureza dos componentes, doadores (HBDs) e aceptores (HBAs) de ligações de hidrogênio, os DES podem ser classificados em cinco grupos distintos (I-V) (Tabela 1).

Tabela 1. Principais grupos de DESs [13, 14]

Tipo	Composição Geral	Exemplo
I	sal metálico + sal orgânico	ZnCl ₂ :cloreto de colina
II	sal metálico hidratado + sal orgânico	CoCl ₂ ·6H ₂ O:cloreto de colina
III	sal orgânico + HBD	cloreto de colina:ureia
IV	sal metálico + HBD	ZnCl ₂ :ureia
V	moléculas não-iônicas HBD e HBA	timol:mentol

HBD – Hydrogen Bond Donor, HBA – Hydrogen bond acceptor

Uma destacada vantagem dos DESs em relação aos líquidos iônicos é a sua facilidade de preparação e os custos de produção mais baixos e ainda não geram coprodutos como a maioria dos líquidos iônicos apróticos. Como resultado, os DESs podem representar uma alternativa promissora para substituir o etilenoglicol no processo de desidratação do etanol [12]. Conforme relatado em um artigo de revisão publicado em 2022 [15], a maioria dos estudos de desidratação do etanol emprega o cloreto de colina (ChCl) como precursor dos DESs, principalmente por ser facilmente e ser produzido já em abundância utilizado em rações de aves, neste trabalho foi escolhido o DES categorizado como tipo III de proporção molar Cloreto de Colina:Glicerol

(1:2), este se destaca por ter uma viscosidade menor a do glicerol puro, propriedade que é fundamental na escolha de um solvente para um processo de separação por ter relação diretamente proporcional a transferência de massa. Essa diminuição de viscosidade é resultado da forte rede de interações intermoleculares com ligações de hidrogênio do ChCl:G (1:2). No caso do ChCl:G (1:2) (472 cP a 293,15 K), a viscosidade do DES é menor que a viscosidade do glicerol puro (1490 cP a 293,15 K), o que seria favorável para o processo de separação. Apesar da viscosidade reduzida do ChCl:G (1:2), a indústria usualmente emprega etilenoglicol, que apresenta um valor de viscosidade ainda mais baixo (20 cP a 293,15 K) devido à sua baixa viscosidade, o etilenoglicol continua sendo o solvente extrator preferido.

A literatura sobre o uso de DES para desidratação de etanol é tipicamente dividida em duas áreas principais: aquisição de dados de equilíbrio líquido-vapor e simulação de processos. Embora uma parte significativa das pesquisas na literatura tenham se concentrado na aquisição de dados de ELV usando diferentes combinações de DES, esses dados experimentais podem ainda ser posteriormente utilizados para simulação de processos. A Tabela 2 oferece um resumo desses trabalhos disponíveis para a desidratação do etanol.

Tabela 2. Resumo dos trabalhos encontrados na literatura para desidratação do etanol com DES

Deep Eutectic Solvent	ELV/Simulação	Referência
Ácido láctico – Cloreto de Colina (2:1)	ELV	<i>Rodriguez et al., 2015 [17]</i>
Ácido Málico - Cloreto de Colina (1:1)	ELV	<i>Rodriguez et al., 2015 [17]</i>
Ácido glicólico - Cloreto de Colina (1:1)	ELV	<i>Rodriguez et al., 2015 [17]</i>
Ácido glicólico - Cloreto de Colina (3:1)	ELV	<i>Rodriguez et al., 2015 [17]</i>
Ureia - Cloreto de Colina (2:1)	ELV	<i>Peng et al., 2017 [18]</i>
Trietilenoglicol - Cloreto de Colina (3:1)	ELV	<i>Gjineci et al., 2016 [19]</i>
Etilenoglicol (EG) - Cloreto de Colina (2:1)	ELV	<i>Zhang et al., 2019 [21]</i>
Glicerol (G) - Cloreto de Colina (ChCl) (2:1)	ELV	<i>Souza et al., 2021 [16]</i>
Ácido glicólico - Cloreto de Colina (3:1)	Simulação	<i>Ma et al., 2017 [22]</i>
Ureia - Cloreto de Colina (2:1)	Simulação	<i>Han and chen, 2018 [23]</i>
Ureia - Cloreto de Colina (2:1)	Simulação	<i>Fontana et al., 2021 [24]</i>
Ureia - Cloreto de Colina (2:1)	Simulação	<i>Shang et al., 2019 [25]</i>
Ureia - Cloreto de Colina (2:1)	Simulação	<i>Pan et al., 2019 [26]</i>

Uma maneira de prever o rendimento e a eficiência da produção industrial é por meio da simulação de processos químicos e da análise da viabilidade de implementação do projeto. A utilização dessa ferramenta auxilia os engenheiros a anteciparem problemas e a proporem soluções para a operação da planta. Portanto, a simulação de processos é amplamente empregada no desenvolvimento e na realização de novos projetos na indústria.

Para simular o processo de destilação extrativa utilizando os DESs, são necessários os parâmetros de interação binária dos modelos termodinâmicos obtidos a partir dos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV). Além disso, os dados de ELV permitem avaliar o impacto do DES na volatilidade relativa etanol-água [22]. O aumento da volatilidade

relativa de uma mistura azeotrópica é um dos fatores determinantes na escolha do agente de separação, uma vez que o solvente influencia diretamente nos custos anuais do processo de destilação.

Li et al (2021) obteve os dados de equilíbrio líquido-vapor experimentalmente para o sistema de desidratação de etanol com o solvente eutético composto por Cloreto de Colina:Glicerol 1:2. Na abordagem de descrição termodinâmica do equilíbrio-líquido vapor, o autor descreveu o sistema como quaternário, e assim obteve os valores para os parâmetros de interação binários [20]. Embora Li et al (2021) tenha descrito o sistema como quaternário, para fins de simulação, neste trabalho o DES será introduzido como um *pseudo-puro* componente, sendo a abordagem que melhor descreve o sistema com DES. Para realizar a simulação da destilação extrativa, utilizando a abordagem do sistema ternário, abordagem que foi mais encontrada para a descrição do sistema etanol:água:DES na literatura, foram aplicados os dados experimentais ELV de Li et al (2021) para obtenção dos parâmetros termodinâmicos do modelo NRTL, capaz de descrever sistemas não ideais.

Esta dissertação apresentará os resultados da simulação do processo de destilação extrativa utilizando o Cloreto de Colina:Glicerol (1:2) como solvente extrator, a fim de comparar o desempenho dessa nova tecnologia com os solventes tradicionais, etilenoglicol e glicerol. A avaliação do desempenho do processo foi realizada por meio de uma análise técnico-econômica a fim de determinar a viabilidade da implementação dessa nova tecnologia.

2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal a simulação do processo de destilação extrativa para a desidratação do etanol com *Deep Eutectic Solvent* formado por cloreto de colina e glicerol, na razão molar 1:2. Como objetivos secundários tem-se:

- ✓ Revisar a literatura quanto aos Deep Eutectic Solvents e líquidos iônicos e explorando suas possíveis aplicações nos processos de desidratação de etanol.
- ✓ Realizar um Levantamento na literatura de dados de equilíbrio líquido vapor para o sistema de desidratação de etanol utilizando o Deep Eutectic Solvent formado por cloreto de colina e glicerol (1:2).
- ✓ Simular e otimizar o processo de desidratação de etanol via destilação extrativa, comparando o Deep Eutectic Solvent com etilenoglicol e glicerol.
- ✓ Comparar os processos de destilação extrativa quanto aos gastos energéticos, condições operacionais e produtividade.

3. Capítulo II - Revisão Bibliográfica

Este capítulo oferece uma revisão concisa dos temas centrais abordados nesta dissertação, incluindo a produção de etanol hidratado e etanol anidro, os principais métodos de produção de etanol anidro, bem como o emprego de líquidos iônicos e deep eutectic solvents na destilação extrativa.

O etanol anidro é obtido através de uma técnica de separação capaz de segregar a mistura azeotrópica de temperatura mínima formada, uma vez que as composições das fases líquida e vapor são idênticas, o que impossibilita a separação por destilação simples. Até o presente momento, as técnicas de desidratação mais reconhecidas incluem a destilação azeotrópica, a destilação extrativa, a destilação com variação de pressão e o uso de membranas de separação (pervaporação) [4]. A Figura 2 apresenta as principais técnicas de separação para misturas de sistemas azeotrópicos.

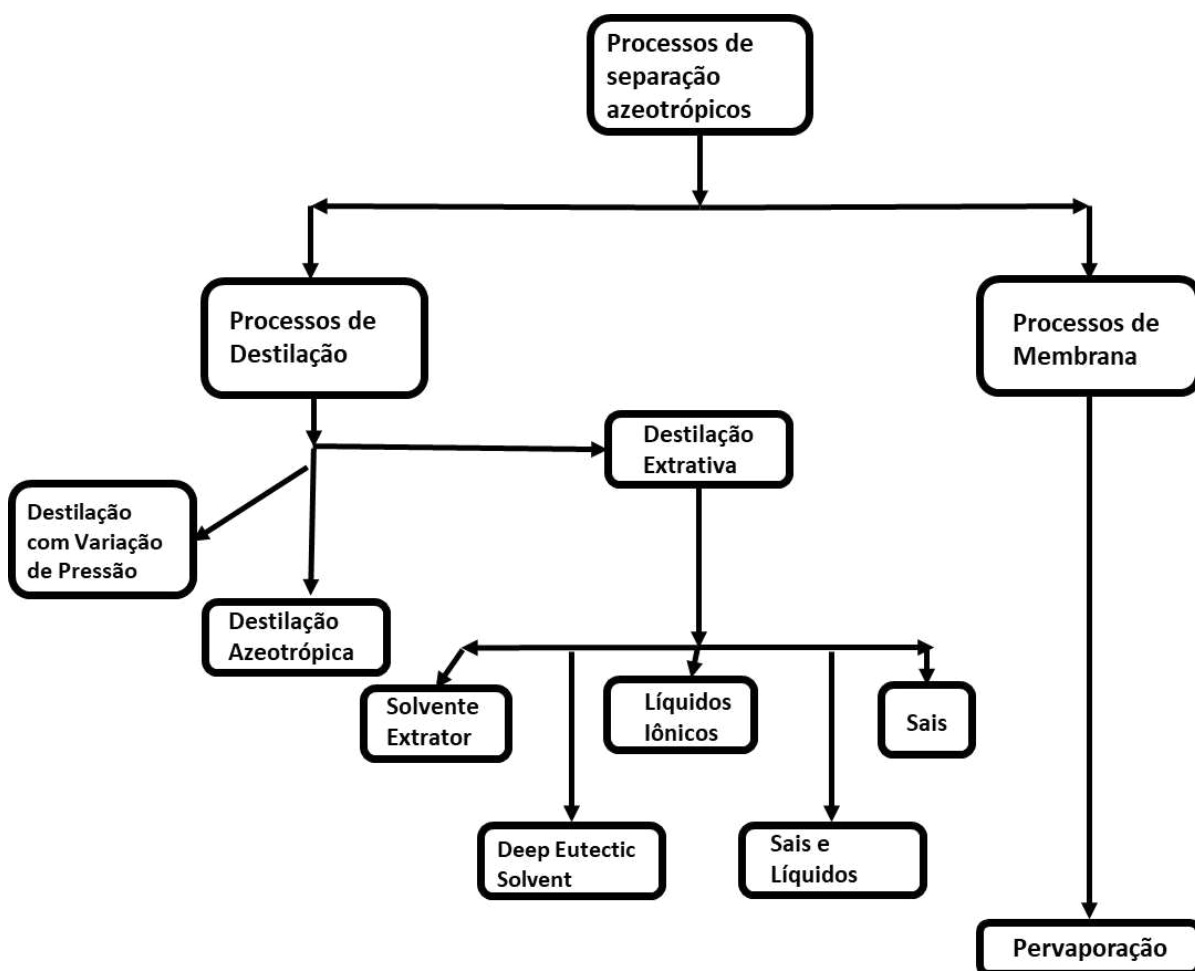


Figura 2. Diagrama dos tipos de separação para misturas azeotrópicas (adaptado Mahdi T. 2014).

3.1. Produção de etanol Anidro

Na primeira fase da produção do etanol anidro, inicia-se com a obtenção do etanol hidratado, também conhecido como Álcool Etílico Hidratado Carburante (AEHC). No Brasil, o etanol é predominantemente obtido a partir da cana-de-açúcar, embora também seja possível obtê-lo por meio do processamento e fermentação de outras fontes, como milho e beterraba (ANP) [2]. O processo de obtenção do AEHC pode ser subdividido em três etapas distintas:

- I. Processamento da cana-de-açúcar
 - i. Lavagem
 - ii. Moagem
- II. Fermentação
- III. Destilação

A etapa de **processamento**, por sua vez, pode ser dividida em várias fases. A preparação da cana-de-açúcar começa quando ela chega às usinas, onde é pesada e separada para **lavagem**. Nesta etapa, a cana passa por um rigoroso processo de limpeza utilizando água, quente ou fria, dependendo do processo de cada usina, para remover impurezas como terra, areia e folhas. Após a limpeza, a cana-de-açúcar é picada em pedaços menores, aumentando a eficiência da extração do caldo na **moagem**. Em seguida, é levada aos moinhos, onde o caldo é separado do bagaço fibroso. O caldo separado é rico em sacarose, enquanto o bagaço passa por extrações e moagens secundárias para aproveitar ao máximo a sacarose contida na cana-de-açúcar. Quando não é mais possível extrair caldo do bagaço, ele é queimado nas caldeiras como recurso energético para a usina, permitindo que as usinas sucroalcooleiras supram sua necessidade energética durante os períodos de safra. Por fim, o caldo obtido é misturado com água para formar o mosto.

O mosto, obtido pela diluição do caldo com água, é misturado com leveduras para iniciar a **fermentação**, a segunda grande etapa da produção de AEHC. Durante a fermentação, ocorre a liberação de calor e dióxido de carbono, necessitando de uma constante troca de calor para resfriar a mistura fermentada, mantendo a levedura na temperatura ideal para a conversão do etanol. A levedura *Saccharomyces cerevisiae*, comumente utilizada nesse processo, requer uma temperatura de fermentação de 32-35°C, permitindo também a reciclagem dessa levedura em processos de fermentação subsequentes.

Nesta etapa, a mistura fermentada é chamada de vinho. Com a fermentação concluída, o vinho passa por um processo de centrifugação para separar o fermento, enquanto o vinho sem levedura

é levado para a coluna de **destilação**, etapa final para a obtenção do AEHC. O etanol produzido nesta coluna tem uma especificação de 96°INPM. O etanol hidratado obtido é então submetido a um processamento refinado, visando aumentar seu grau alcoólico para a especificação do Álcool Etílico Anidro Carburante (AEAC), que fica na faixa de 99,5 a 99,8°INPM.

A Figura 3 apresenta o processo de obtenção do etanol hidratado.

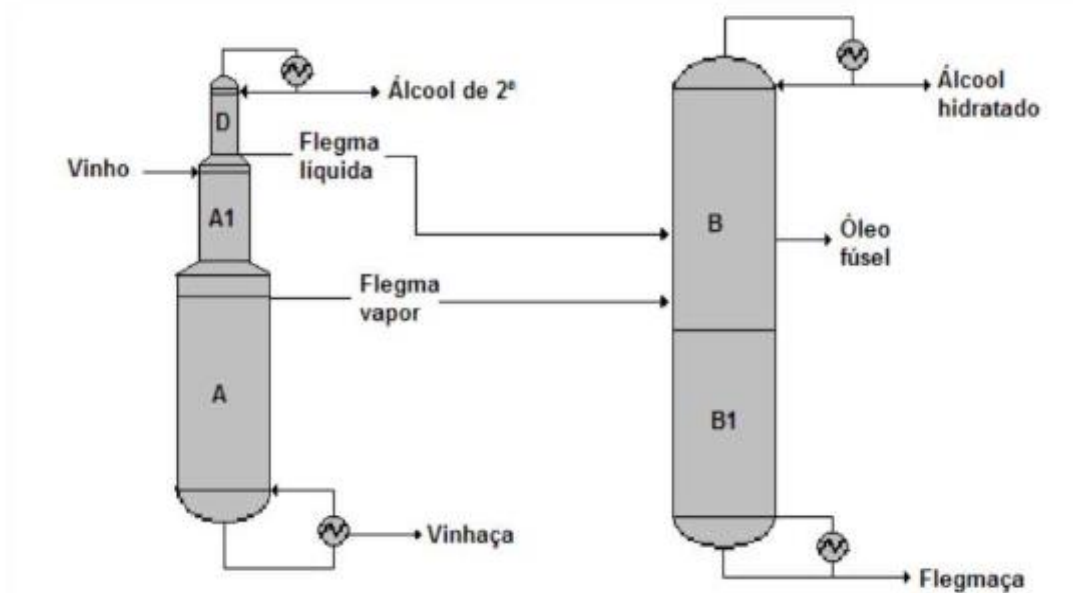


Figura 3. Representação da destilação simples para obtenção de etanol hidratado.

Fonte: Junqueira (2021) [35]

A configuração apresentada na Figura 3 é dividida em duas colunas. A primeira coluna é subdividida em três seções: A, A1 e D. A Coluna 2 é dividida em duas seções: seção B e B1. O vinho alcoólico é introduzido no topo da Coluna 1, na seção A1, cuja principal função é a separação dos compostos mais voláteis e dos gases dissolvidos.

A Coluna 1 seção D recebe o produto do topo da seção A1, e o produto do topo da seção D é condensado, gerando o etanol de segunda, uma classificação dada ao etanol com concentração de cerca de 54,5% em massa, que é usado também como reciclo para melhorar a qualidade do etanol hidratado.

A seção A da Coluna 1 produz vinhaça como produto de fundo. Ainda na primeira coluna, são retiradas, respectivamente, das seções D e A, as correntes de alimentação para a Coluna 2: Flegma líquida e vapor. Na Coluna 2, o produto no topo é o etanol hidratado com um grau alcoólico de até 96°INPM. No meio da coluna, os álcoois de cadeia longa (óleo fúsel) são retirados para melhorar a qualidade do etanol hidratado [27].

O sistema etanol-água forma uma mistura não ideal, apresentando um ponto azeotrópico na concentração mássica de 95,6% de etanol. Portanto, o processo de destilação convencional não consegue atingir concentrações superiores a esse ponto sob pressão atmosférica, necessitando assim de uma etapa adicional na produção de etanol anidro. Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a concentração mínima de etanol (AEAC) deve ser de 99,3% em massa. Para alcançar essa concentração, são empregadas outras técnicas de desidratação do etanol.

O Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE) [5], uma organização vinculada ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação responsável pelo desenvolvimento científico e tecnológico no Brasil, relata os gastos de energia das principais técnicas de desidratação de etanol utilizadas. Para a destilação azeotrópica, o gasto médio é de 23 quilowatt-hora por metro cúbico (kWh/m³) de AEAC produzido, enquanto para a destilação extrativa é de 15 kWh/m³, e para a pervaporação é de 34 kWh/m³. Cada uma dessas técnicas tem seus pontos positivos e negativos em relação à desidratação do etanol, que serão abordados com mais detalhes nos próximos tópicos.

3.1.1. Destilação com variação de pressão

A destilação por variação de pressão fundamenta-se na influência da volatilidade relativa pelas alterações na pressão de um sistema contendo uma mistura líquida. Quando a pressão é aumentada no sistema, o ponto azeotrópico desloca-se para composições de valores mais baixos. Isso resulta em um aumento na volatilidade relativa e mudanças positivas no ponto azeotrópico, favorecendo a separação. Dessa forma, torna-se possível separar essas misturas azeotrópicas sem a necessidade do uso de um solvente extrator. Dependendo da composição de entrada da alimentação é utilizada a estratégia apropriada para esse tipo de processo. [4] Por exemplo, se a alimentação possui uma concentração do componente leve menor do que a do ponto azeotrópico utiliza-se a coluna de baixa pressão (*LP = Low Pressure*) caso contrário, a alimentação é introduzida na coluna de alta pressão (*HP = High Pressure*). Num processo contínuo, ambas as colunas são utilizadas. Quando o componente leve possui uma concentração menor do que a do azeótropo, a alimentação é introduzida na coluna LP tendo um produto de fundo rico e uma mistura azeotrópica no topo da coluna. Essa mistura tem uma concentração mais próxima ao azeótropo e é levada a coluna HP para remoção do componente mais pesado

também no fundo desta coluna enquanto o produto de topo é reintroduzido na primeira coluna LP como recuperação. Uma vez que a destilação com variação de pressão exige uma complexidade operacional elevada, em comparação aos outros métodos de destilação, devido a um sistema de controle e automação complexo e sofisticado, ela é pouco empregada industrialmente para a separação da mistura azeotrópica etanol-água.

3.1.2. Destilação Azeotrópica

A Destilação Azeotrópica se configura como um método crucial para a separação de misturas azeotrópicas, que, por suas características singulares, não podem ser destiladas de forma tradicional. A técnica consiste na adição estratégica de um solvente cuidadosamente selecionado, capaz de modificar a volatilidade relativa dos componentes da mistura original. Esse solvente, por sua vez, possui afinidade específica por um dos componentes da mistura azeotrópica, o que leva à formação de uma nova mistura azeotrópica, agora heterogênea, com características distintas da original.

Essa nova mistura apresenta uma concentração significativamente maior do componente com maior afinidade pelo solvente, facilitando consideravelmente a separação dos componentes por destilação convencional, viabilizando a purificação dos compostos desejados.

O solvente empregado para separação do sistema etanol-água é o cicloexano, este tem melhor afinidade com a água formando a mistura azeotrópica ternária com uma maior concentração de água e uma pequena quantidade de etanol, essa mistura é concentrada no topo da coluna, passa por um condensador e por um decantador para separar as duas fases líquidas formadas principalmente por cicloexano e água, de maneira que a fase contendo uma concentração maior de cicloexano retorna a coluna azeotrópica e a fase que contém água etanol e cicloexano em baixa quantidade é levada a uma segunda coluna de destilação para separar a água do solvente, nessa segunda coluna a água é recuperada como produto de fundo e o cicloexano como produto de topo, o etanol com alta concentração (anidro) é obtido como produto de fundo da coluna azeotrópica [4]. A representação do sistema de destilação azeotrópico é mostrada pela Figura 4.

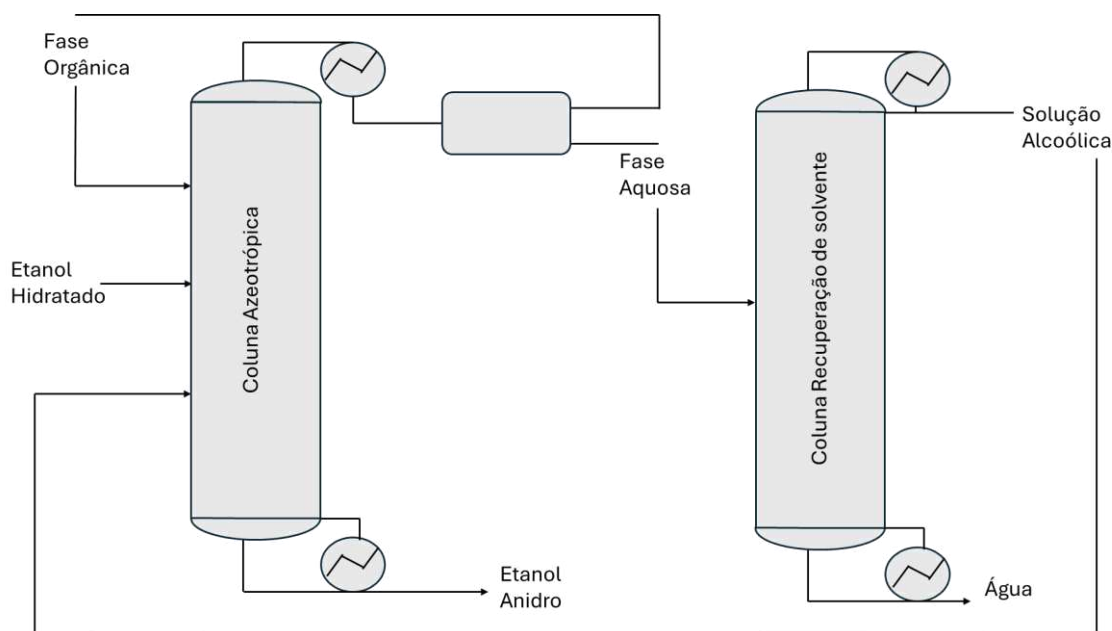


Figura 4. Representação da destilação azeotrópica para obtenção de etanol anidro.

Fonte: Autor

O principal solvente desidratante utilizado nos processos de destilação azeotrópica é o cicloexano, dentre as vantagens desse processo para desidratação do etanol destaca-se o baixo custo de investimento inicial e operação relativamente simples. Todavia, a destilação azeotrópica apresenta um alto custo operacional devido aos custos da geração de vapor, superiores aos da destilação extrativa, e devido ao uso do cicloexano, o etanol anidro produzido pode apresentar traços de cicloexano limitando sua inserção em mercados mais exigentes. [5]

3.1.3. Pervaporação

Pervaporação é um método de separação por membranas onde a mistura azeotrópica é separada através da vaporização parcial durante a passagem pela membrana, existe um vácuo aplicado no processo que viabiliza a passagem devido a diferença de pressão, é um processo complexo e tem sua eficiência com grande dependência do tipo de material da membrana, definido previamente de acordo com a mistura a ser separada, sua espessura, a temperatura da alimentação e ainda o diferencial de pressão do sistema, o que gera altos gastos em energia e vapor.

Entretanto, essa abordagem enfrenta desafios, como altos custos de investimento, e não está amplamente difundida na indústria nacional. Uma das principais vantagens desse método é a sua independência em relação ao equilíbrio líquido-vapor, pois não é limitado pelas volatilidades relativas. No entanto, o contato direto entre a mistura e a superfície da membrana pode ser afetado pelo fluxo de entrada da alimentação, tornando crucial a escolha do material

adequado para garantir maior seletividade na separação, de acordo com a composição da mistura alimentada. Além disso, o método requer uma área superficial significativa para otimizar o processo de separação e é restrito pelas temperaturas de ebulição da mistura e de seus componentes. Um estudo abrangente sobre as propriedades desejadas da membrana é essencial para garantir alta seletividade na separação, estabilidade do processo e vida útil do material. Os materiais que compõem as membranas utilizadas para a desidratação de etanol podem ser poliméricos, inorgânicos ou híbridos, tendo como destaque o melhor tipo formado por membranas nano-híbridas de orgânicos-inorgânicos, contudo mesmo com resultados promissores em escalas laboratoriais ainda não foi possível comprovar a eficiência do método na escala industrial. [6]

3.1.4. Destilação Extrativa

Destilação extrativa utiliza a adição de outro componente, esse possui uma volatilidade relativa menor do que dos outros componentes na mistura, dessa forma o componente mais volátil pode ser obtido no topo da coluna enquanto o menos volátil em conjunto com o solvente é obtido como produto de fundo da coluna de destilação extrativa, esse produto de fundo é redirecionado para a coluna de recuperação de solvente.

Com o sistema etanol-água o solvente mais utilizado é o etilenoglicol, nesse sistema o componente mais volátil é o etanol sendo ele retirado no topo da coluna extrativa, pode-se observar como é o processo de acordo com a Figura 5 representada. Dentre os solventes estudados para a aplicação em desidratação de etanol pode-se destacar líquidos iônicos e deep eutectic solvents que são abordados a seguir.

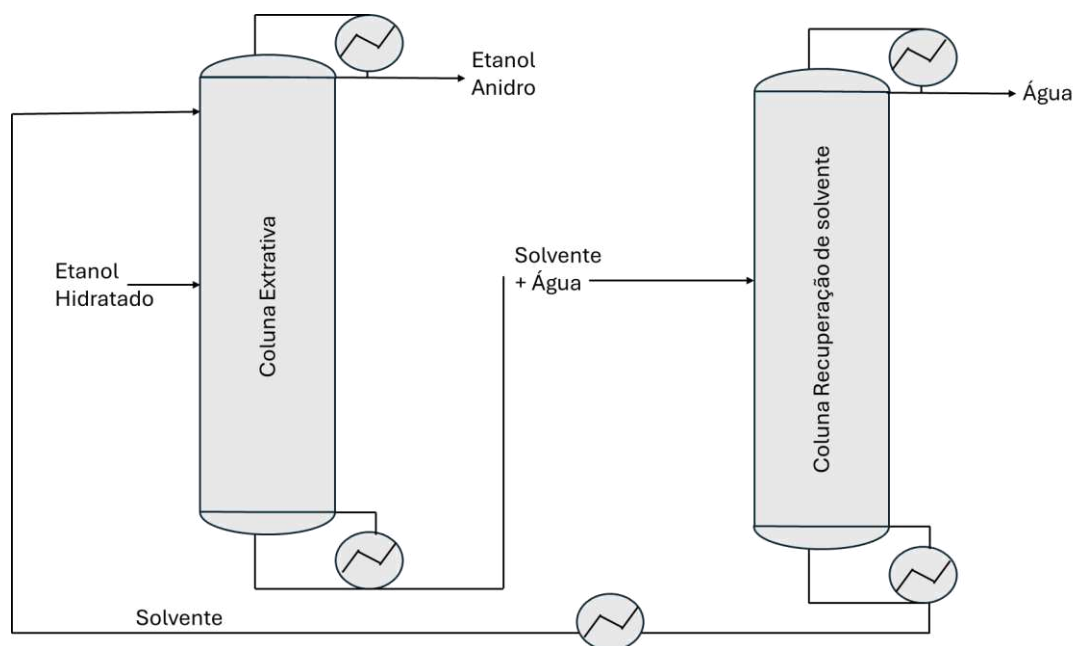


Figura 5. Representação da destilação extrativa para obtenção de etanol anidro.

Fonte: Autor.

Na indústria brasileira, a destilação extrativa se destaca como a tecnologia amplamente difundida para a produção de etanol anidro. A destilação extrativa destaca-se principalmente pelo baixo requerimento energético, a pureza do etanol produzido e grande gama de solventes extratores que podem ser utilizados. [7]

3.1.4.1. Líquidos Iônicos

Líquidos iônicos (LIs) têm despertado grande interesse entre os pesquisadores como uma alternativa promissora aos compostos orgânicos voláteis. Esses líquidos apresentam características vantajosas, como baixa ou desprezível pressão de vapor, ampla faixa de estabilidade térmica e, na maioria dos casos, são líquidos a temperaturas inferiores a 100°C. Além disso, os LIs podem ser reciclados e reutilizados, o que os torna uma opção mais ecológica em comparação aos compostos orgânicos.

Outra vantagem significativa dos LIs é a capacidade de serem constituídos por diferentes combinações de cátions e ânions, permitindo que suas propriedades extrativas e termofísicas sejam especificamente ajustadas para aplicações determinadas. Essa flexibilidade na composição química permite a otimização dos LIs para uma ampla variedade de usos industriais, desde a extração de substâncias específicas até o desenvolvimento de processos mais eficientes e sustentáveis.

3.1.4.2. Deep Eutectic Solvent

Igualmente atrativos a comunidade científica, em comparação com os líquidos iônicos, os deep eutectic solvents (DES), tem características favoráveis ao processo sendo facilmente obtidos, muitas vezes por misturas simples com aquecimento em condições de composição definidas, possuem pressão de vapor muito baixa ou desprezível, e são considerados menos tóxicos em relação aos LIs. DES são formados pela combinação de doadores de ligação de hidrogênio (HBDs) e aceptores de ligação de hidrogênio (HBAs) de maneira a potencialmente um número ilimitado de misturas possíveis, ademais os DES se destacam vantajosamente dos LIs por seus componentes serem geralmente não-tóxicos, acessíveis, sustentáveis e mais baratos [15].

O DES formado por cloreto de colina e glicerol, proporção molar de 1:2, é apresentado com esmagadora maioria em estudos de desidratação de etanol na literatura com a medição de dados de equilíbrio líquido vapor [20] [16], devido principalmente a nessa proporção molar existir uma queda significativa da viscosidade da mistura em relação ao glicerol puro, principal componente em composição molar, todavia esse sistema não aparece aplicado a simulações até o presente trabalho.

A grande abundância dos componentes cloreto de colina e glicerol é uma das principais razões para a exploração desse DES. O cloreto de colina, utilizado na indústria animal como suplemento alimentar, possui uma síntese relativamente simples a partir da trimetilamina e do cloreto de etileno. Tanto a produção do cloreto de colina quanto sua aplicação em DES têm sido amplamente exploradas devido às suas vantagens em termos de sustentabilidade, segurança e grande flexibilidade de aplicação, destacando sua contribuição significativa para a química verde. De forma semelhante, o glicerol também é produzido de maneira fácil, principalmente como subproduto na produção de biodiesel. Sua ampla aplicação em diversas indústrias, devido à sua versatilidade, reforça a característica do DES estudado como um solvente verde.

3.2. Cálculos de Destilação

O cálculo de colunas de destilação fundamenta-se em modelos rigorosos que se dividem em duas categorias: modelos de estágios de equilíbrio e modelos de não equilíbrio. O modelo de equilíbrio, por sua vez, se destaca por sua capacidade de representar e detalhar com precisão o processo de destilação em simuladores de processos. O Modelo de estágio de equilíbrio, pode ser descrito pelas equações MESH, o que incorpora equações de balanço de massa (M), relações

de equilíbrio do sistema (E), equações de conservação (S) e por fim as equações para o balanço de entalpia (H), já o modelo baseado em taxa, ou *rate-based*, considera as taxas de reação e trocas entre as fases vapor e líquida que deixam qualquer estágio, as eficiências são usadas para contabilizar os desvios de equilíbrio que possam ocorrer, apesar dos métodos de previsão muitas vezes limitados não condizerem com a realidade.

Os modelos de não-equilíbrio levam em conta as condições da coluna para definição das eficiências dos estágios, ou seja, a eficiência fica atrelada as condições operacionais da coluna. O modelo *rate-based* (modelo de estágios de não equilíbrio) é mais confiável e preciso do que o modelo de equilíbrio porque descreve a configuração da coluna real, podendo reduzir o risco de projetos inadequados ou operação fora das especificações, desta maneira as simulações são próximas a realidade e apresentam valores confiáveis para sistemas azeotrópicos usando o modelo rigoroso [28].

3.3. Eficiência de Murphree

Murphree introduziu um método para "Cálculos de Coluna de Retificação", fundamentado em uma abordagem de transferência de massa. Embora tenha empregado uma formulação distinta em sua publicação original, a eficiência de Murphree é comumente determinada pela Equação 2 [33]. (IN denota o fluxo de vapor de entrada, usualmente o vapor que deixa o estágio inferior $n+1$, mas também podendo ser uma alimentação de vapor ou uma mistura de ambos. Figura 6 apresenta o fluxo de líquido saindo do prato.

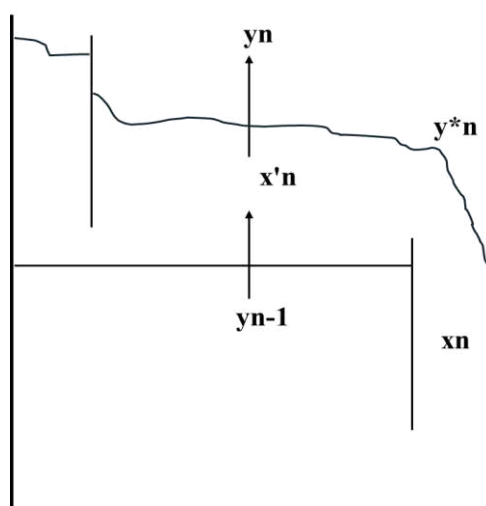


Figura 6. Esquema do Fluxo do Líquido saindo do prato.

y_n - vapor saindo do prato, y^{*n} - vapor em equilíbrio com líquido saindo do prato, x'^n - líquido sob o prato, x_n - líquido saindo do prato.

A eficiência η pode ser concebida como um parâmetro de transferência de massa que descreve a variação da composição do vapor da composição de entrada y_{IN} para a composição de saída y_n ao se aproximar da composição de equilíbrio y^* (em equilíbrio termodinâmico com a fase líquida no prato n). Dessa forma, $\eta = 1$ indica uma resistência negligenciável à transferência de massa, resultando no equilíbrio termodinâmico dos fluxos de líquido e vapor que deixam um prato. Por outro lado, $\eta = 0$ denota nenhuma transferência de massa, resultando em uma composição de vapor inalterada ao passar pelo prato.

Equação 1

$$y_{n,i} = y_{IN,i} + \eta (y_{n,i}^* - y_{IN,i})$$

3.4. Parâmetros operacionais

As colunas de destilação tipicamente são compostas por pratos ou por recheio estruturado que são responsáveis por promover o contato entre a fase de vapor ascendente e a fase líquida descendente, dessa forma permitindo a transferência de calor e massa essencial para a separação de misturas. As bandejas ou pratos possuem diversos tipos e para cada tipo suas características de usos e vantagens sendo destacados os três tipos mais comuns, podemos identificar na Figura 6 cada um dos três tipos: [1] bandejas *bubble cap*, [2] bandejas valvuladas e [3] bandejas sieve (perfuradas).



Figura 7. Tipos de bandejas. (1) *Bubble cap*, (2) valvulada e (3) *sieve*.

Fonte: Site koch-glitsch.[29]

Existem alguns fatores operacionais conhecidos que podem afetar o desempenho das colunas de destilação. São eles:

- Condições de alimentação: temperatura, estado físico, composição e presença de contaminações.
- Condições internas dos fluidos e líquidos.
- Estado das bandejas.
- Condições climáticas.

As condições de alimentação na coluna de destilação desempenham um papel crucial, influenciando diretamente a eficiência e a estabilidade da operação. Desvios significativos em relação ao projeto original podem comprometer o desempenho da coluna, levando a diversos problemas e até mesmo inviabilizando sua operação. As condições internas do vapor ascendente e do líquido descendente em uma coluna podem promover alguns problemas já conhecidos como *Foaming*, se dá a partir da expansão do líquido pela passagem de vapor ou fluido gasoso normalmente necessário para o contato entre as fases se excessivo pode afetar também outras bandejas na coluna diminuindo a eficiência na transferência de massa. Quando isso ocorre é possível que o líquido possa ser carregado pelo vapor entre as bandejas, esse fenômeno é chamado de *entrainment*, esse reduz consideravelmente a eficiência de cada bandeja o que impacta na qualidade do produto destilado, caso exista um fluxo de vapor excessivo pode gerar *Flooding* na coluna o aumento de pressão do vapor gera um acúmulo de líquido na bandeja acima. Outro problema é quando não existe fluxo de vapor suficiente, portanto a pressão gerada pelo vapor é insuficiente o que promove o gotejamento do líquido pelas perfurações da bandeja reduzindo drasticamente a eficiência de separação, isso é chamado de *wheeping* e em casos mais severos *dumping* [30].

3.5. Aspen Plus

Aspen Plus é amplamente utilizado como um simulador de processos comercial, possuindo uma grande robustez e confiabilidade com as indústrias químicas pelo mundo, melhorando o desempenho e qualidade delas também utilizando o aprimoramento computacional via inteligência artificial. [28]

Destaca-se ainda por ser confiável, sendo construído a mais de 40 anos e acumulado experiência e melhorias durante sua existência, pode ser moldado de acordo com os objetivos específicos de cada seguimento, possuindo análise econômica, energética, de segurança e de emissões integradas de forma a melhorar a eficiência e sustentabilidade do processo.

3.6. Modelo Termodinâmico NRTL

No ano de 1968, Renon e Prausnitz apresentaram o modelo non-random two-liquids (NRTL) em português, modelo não aleatório de dois líquidos. Baseado na teoria de composição local, que permite analisar o entorno imediato dada uma molécula central, x_i , que é cercada por outras molécula x_i e x_j , representadas pelas frações molares x_{ij} e x_{ji} .

Os autores também aplicam no modelo NRTL, de forma similar a teoria de Guggenheim, acrescentam o termo α_{12} como uma constante, que captura a natureza de não aleatoriedade da mistura, sendo ela independente da temperatura. O valor de α_{12} varia de 0,2 a 0,47, dependendo apenas da natureza do sistema, como é mostrado por Renon e Prausnitz, na Tabela 3.

Tabela 3. Tipos de sistemas e variação da constante α_{12}

Tipo	Sistema	Exemplo	α_{12}
Ia	Mistura de substâncias não polares	Hidrocarbonetos e CCl_4 ; (Excluí fluorocarbonetos e parafinas).	0,3
Ib	Misturas de líquidos não associados polares e não polares	n-heptano e metiletilcetona; Benzeno e acetona; CCl_4 e nitroetano.	
Ic	Misturas de líquidos polares com energia de Gibbs de excesso negativa ou positiva, porém baixa	Acetona e clorofórmio; Acetona e metilacetato; Etanol e água	
II	Hidrocarbonetos saturados com líquidos polares não associados	n-hexano e acetona; Isooctano e nitroetano	
III	Mistura de hidrocarbonetos saturados e perfluorocarbonetos	n-hexano e perfluor-nhexano	0,4
IV	Substâncias fortemente associadas	Álcool e hidrocarboneto; Álcool e CCl_4	0,47
V	Substâncias polares com CCl_4	Acetonitrila e CCl_4 Nitrometano e CCl_4	
VI	Substância polar não associada e água	Acetona e água; Dioxano e água	0,3
VII	Substância polar associada e água	Piridina e água; Butilglicol e água	0,47

FONTE: Renon e Prausnitz (1968) [31]

Outra modificação na teoria de Guggenheim, foi substituir o termo da energia potencial resultante da interação entre as moléculas, pela energia de Gibbs g_{ij} . Dessa forma, Renon e Prausnitz chegaram ao modelo representado pela equação 1 abaixo,

Equação 2

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

Onde,

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

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T$$

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

$$\tau_{jj} = 0$$

$$G_{ii} = 1$$

O modelo NRTL é amplamente utilizado para descrever misturas complexas e não ideais, destacando-se pela flexibilidade de aplicação em sistemas binários e multicomponentes. Sua principal vantagem é a capacidade de oferecer uma modelagem robusta e precisa de sistemas não ideais, utilizando parâmetros ajustáveis para representar as interações moleculares.

Pela revisão bibliográfica apresentada, é evidente a ampla gama de aspectos considerados no estudo de solventes alternativos em processos de separação. Assim, a contribuição deste trabalho será o estudo da substituição do solvente etilenoglicol pelo solvente DES (cloreto de colina:glicerol 1:2) na destilação extrativa de etanol, analisando as vantagens e desvantagens deste novo solvente, especialmente em relação ao consumo energético e à sustentabilidade do processo.

4. Capítulo III - Materiais e Métodos

Este estudo foi conduzido no Laboratório de Processos de Separação (LPS) do Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos (DESQ) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). As análises e simulações foram realizadas empregando o software de simulação de processos *Aspen Plus V14*.

Os três sistemas de destilação extrativa estudados consistem em uma coluna de destilação extrativa e uma coluna de recuperação de solvente convencional. Os solventes utilizados nessas colunas foram o Deep Eutectic Solvent (DES), composto por cloreto de colina e glicerol 1:2, o etilenoglicol e o glicerol, respectivamente.

Para incorporar os dados do novo solvente eutético no simulador, foram coletados dados de equilíbrio líquido-vapor da literatura, e as propriedades dos solventes, incluindo peso molecular, densidade e viscosidade, também obtidos na literatura.

Embora Li et al., tenha considerado um sistema quaternário essa abordagem não é a mais adequada no sistema com DES devido as interações moleculares e mudanças das propriedades da mistura eutética em relação aos componentes separados, o solvente foi incorporado como um pseudo-componente e para isso os valores de peso molecular, densidade e de viscosidade bem como uma estimativa da pressão de vapor do DES foi incluído na aba de propriedades dos pseudo-compoentes do Aspen Plus. Os dados de equilíbrio líquido-vapor foram utilizados para ajustar os parâmetros de interação binária via regressão de dados pelo algoritmo de *Britt-Luecke* utilizando a função de *Maximum-likelihood* conforme é recomendado pelos desenvolvedores do Aspen Plus, método de inicialização *Weighted least squares* com o número máximo de interações em 50, a partir da regressão desses dados conforme o modelo de NRTL, definido nesse trabalho pela poderosa capacidade de lidar com complexidades termodinâmicas de maneira flexível sendo muito bem representado pelo sistema com variações de composição, a fim de obter uma melhor definição do DES para a inclusão na simulação das colunas de destilação extrativa.

4.1. Simulação do processo de destilação extrativa

Este trabalho teve como base uma usina sucroalcooleira com média de produção de etanol anidro de 44000 kg/h, sendo a corrente de alimentação composta por 50000 kg/h de etanol hidratado na fração molar 0,896 etanol/0,104 água. Ainda tendo como objetivo de etanol anidro no produto de topo da coluna de destilação a concentração em massa de 99,7%.

O simulador escolhido para este estudo foi o Aspen Plus, cujo funcionamento é fundamentado na resolução precisa de balanços de massa e energia, assim como em relações de equilíbrio [28]. Inicialmente, foram incorporados os parâmetros termodinâmicos de interação binária obtidos da literatura como estimativa inicial [32] e regredidos dentro do simulador Aspen Plus, possibilitando uma descrição satisfatória do equilíbrio de fases.

As equações foram representadas pelo modelo termodinâmico Non-Random Two-Liquid (NRTL), assim como foi representado o sistema dos dados experimentais de Li et al (2021) [20].

A otimização da simulação de processo de destilação extrativa foi avaliada quanto ao impacto operacional do número de estágios, a posição de alimentação e de solvente, a razão de solvente/alimentação (S/F) na alimentação da coluna de destilação e os gastos energéticos de operação nos modelos rigorosos *RadFrac*.

4.1.1. Processo de Destilação Extrativa

No processo de destilação extrativa, a configuração de separação compreende duas colunas, como ilustrado na Figura 8. A primeira coluna é responsável pelo aumento da volatilidade relativa por meio da adição do solvente de arraste, resultando na obtenção de etanol anidro como produto do topo, chamada também de coluna extrativa. A segunda coluna, por sua vez, tem a finalidade de recuperar o solvente extrator [7]. Além das duas colunas o processo conta também com um sistema de reciclo composto por uma bomba hidráulica e um misturador conectado também ao *make-up* de solvente do sistema. As concentrações em mol de etanol hidratado na alimentação e de etanol anidro no topo da primeira coluna são de 89,6% e 99,7%, respectivamente. Os dados essenciais para a simulação do processo estão apresentados nas Tabela 4 e 5 as quais trazem as condições base para operação das colunas e condições dos equipamentos adjacentes, respectivamente.

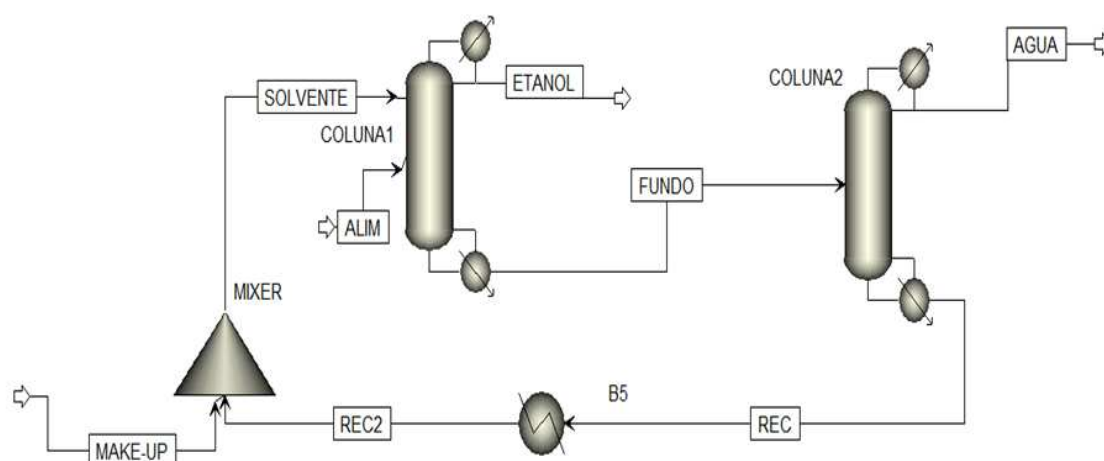


Figura 8. Fluxograma de processo para destilação extrativa.

Fonte: Autor, Software Aspen Plus.

Tabela 4. Dados referentes aos parâmetros de operação das colunas de destilação do processo de desidratação do etanol utilizando etilenoglicol como solvente [32].

Especificações	Coluna Extrativa	Coluna de Recuperação
Número de estágios	22	32
Pressão da coluna (kPa)	101,325	101,325
Vazão de alimentação (kmol.h ⁻¹)	100	80,05
Posição de alimentação	14	17
Tipo de condensador	Total	Total
Razão de refluxo	0,38	0,6
Vazão de destilado (kmol.hr ⁻¹)	89,97	10,04
Vazão de produto de fundo (kmol.hr ⁻¹)	80,05	70,01

Tabela 5. Dados referentes aos parâmetros de operação dos demais equipamentos do sistema de desidratação do etanol utilizando etilenoglicol como solvente [32].

Equipamento	
Bomba Hidráulica	
Eficiência da bomba	0,80
Eficiência Mecânica da bomba	0,99
Pressão de descarga (kPa)	101,3
Condensador	
Temperatura de saída (°C)	100
Pressão de Operação (kPa)	101,3
Make-up	
Pressão (kPa)	101,3
Temperatura (°C)	100

4.1.2. Análise de sensibilidade

A análise de sensibilidade foi empregada para avaliar o impacto das alterações nas saídas do processo, mediante a variação dos dados de entrada, e para identificar as condições ótimas de operação do processo. Essa metodologia constitui uma ferramenta aplicada para manipular um ou mais parâmetros do processo, com o intuito de investigar as consequências que tais variações acarretam ao sistema. A análise de sensibilidade pode ainda ser utilizada como método de otimização para o processo, com o foco na obtenção do produto em especificação e recuperação utilizando a mínima energia requerida possível (calor do reboiler), neste trabalho foram otimizados:

- O número de estágios da coluna de destilação
- As posições de alimentação
- As temperaturas dos fluxos de alimentação*
- Método de Minimização (Razão de Solvente/Alimentação (S/F))*
- Razão de Refluxo

**Parâmetros avaliados somente para a coluna extrativa.*

Após a simulação com os parâmetros iniciais de entrada, a análise da sensibilidade determinou as condições ótimas de operação das colunas. Foram otimizados os seguintes parâmetros: número de estágios das colunas de extração e recuperação; posição da alimentação; razão S/F para verificar a quantidade de solvente requerido para obtenção do etanol anidro e razão de refluxo de ambas as colunas. Foram considerados a maior concentração do etanol anidro possível e a menor carga térmica do *reboiler* como parâmetros para análise de sensibilidade.

4.1.3. Número de estágios

Foi realizada uma análise de sensibilidade para examinar o desempenho da coluna de destilação com o menor número de estágios possível, levando em conta os valores esperados para a recuperação e pureza do etanol anidro e com o menor consumo de calor no *reboiler* da coluna de destilação.

4.1.4. Correntes de Alimentação

As Correntes de alimentação foram otimizadas quanto a posição e temperatura de entrada na coluna extrativa e na coluna de recuperação de solvente de acordo com os itens em sequência.

4.1.4.1. Posição de alimentação

A análise de sensibilidade foi conduzida para determinar a posição de alimentação mais adequada, para a corrente de etanol hidratado e a corrente de solvente, na coluna extrativa. A posição de alimentação da coluna de recuperação de solvente, também será otimizada.

4.1.4.2. Temperatura de alimentação

De maneira a otimizar a destilação a temperatura das correntes de alimentação devem ser próximas ou iguais a temperatura do estágio na qual estão sendo inseridas. Uma vez que para temperatura de corrente de alimentação diferentes para um estágio específico pode fazer com que a separação seja dificultada.

4.1.5. Razão S/F

A razão S/F para cada caso de desidratação de etanol será avaliada com uma alimentação da coluna extrativa de 50.000 kg/h de etanol hidratado assim como é numa indústria sucroalcooleira. O valor a ser obtido da razão S/F tem como objetivo avaliar a quantidade necessária de cada solvente para que o etanol anidro produzido possua concentração mássica de 99,7%.

4.1.6. Razão de Refluxo

Dando sequência as análises de sensibilidade, a razão de refluxo foi avaliada de maneira a obter a produção de etanol anidro especificada com 99,7% de concentração mássica e ainda com a menor quantidade de calor possível consumido no *reboiler*.

4.1.7. Especificação de Design

A especificação de Design ou *Design Spec* permite o cálculo de uma variável de processo dentro da simulação, nessa especificação é necessário determinar qual variável de processo deve ser manipulada para atingir a especificação desejada. Igualmente é necessário determinar quais serão as variáveis fixadas no modelo, possível ainda aplicar equações ou argumentos em Fortran.

4.1.8. Eficiência de Pratos

As purezas dos produtos da coluna de destilação bem como as purezas dos produtos da coluna de recuperação de solvente serão avaliadas conforme a eficiência de Murphree para cada prato ou estágio. A análise de eficiência é uma etapa crucial de projeto pois define o desempenho e otimização da coluna de maneira a alcançar os objetivos de separação especificados.

4.1.9. Análise técnico-econômica

Em seguida, com os parâmetros operacionais já otimizados, foi realizada a análise econômica do projeto, estimando-se o custo anual total (TAC) do processo de separação. O custo anual total é a soma do custo operacional (OP) e do capital anual investido. O capital anual de investimento é assumido como sendo o capital total de investimento (CTI) dividido por um período de retorno (*payback period*). Na Equação 3 é apresentado como foi calculado o custo anual. [34]

Equação 3

$$TAC = OP + \frac{CTI}{PayBack}$$

O custo de equipamentos e utilidades foi estimado pelo software. No Aspen Plus, os custos econômicos são calculados principalmente por meio do recurso de Análise de Custos. Este recurso permite estimar os custos associados à operação de um processo ou simulação desenhada no software. A partir de um *template* modelo, a simulação é especificada quanto aos custos envolvidos, como o tempo de vida operacional da planta e os custos iniciais de início operacional. Os valores dos materiais nas correntes devem ser especificados como entrada. Feita a análise econômica, verificou-se, o DES cloreto de colina:glicerol 1:2 é uma alternativa viável para ser implantado na indústria sucroalcooleira.

5. Capítulo IV - Resultados e Discussão

Neste Capítulo é discutido os resultados das simulações de processo para desidratação do etanol com os solventes: glicerol, etilenoglicol, e DES formado por 1:2 Cloreto de colina/Glicerol. Este trabalho teve como base uma usina sucroalcooleira com média de produção de etanol anidro de 44000 kg/h, sendo a corrente de alimentação composta por 50000 kg/h de etanol hidratado na fração molar 0,896 etanol/0,104 água. Ainda tendo como objetivo de etanol anidro no produto de topo da coluna de destilação a concentração em massa de 99,7%.

No simulador de processos Aspen Plus® o DES foi incluído como *pseudo*-componente utilizando as propriedades listadas a seguir:

- peso molecular 107,9
- densidade 1,1923 g/cm³ (25°C)
- viscosidade 472 cP (25°C)

Além disso, a pressão de vapor foi considerada muito baixa quase nula.

5.1. Regressão de dados de equilíbrio líquido-vapor

Regressão dos dados de equilíbrio líquido-vapor obtidos por Li et al (2021), foi realizado através da ferramenta disponível no software Aspen Plus®. Através da regressão é possível melhor adaptar o sistema com o Deep Eutectic Solvent no simulador, os dados experimentais são apresentados na Tabela A.1 no Anexo, esses foram utilizados para a regressão conforme o modelo termodinâmico NRTL, durante a regressão, os parâmetros do modelo são ajustados de forma a minimizar a diferença entre os valores previstos pelo modelo e os valores experimentais observados para propriedades termodinâmicas, como a atividade ou coeficiente de atividade.

Os valores encontrados na regressão de acordo com o modelo termodinâmico NRTL estão apresentados na Tabela 6, esta regressão refinou a descrição do sistema dentro do simulador, particularmente em relação às proporções de ChCl:G (1:2). O modelo termodinâmico NRTL (Equação 1) [31] foi utilizado para a regressão, com parâmetros do modelo ajustados para minimizar a disparidade entre os valores previstos e as observações experimentais de ELV com o algoritmo de *Britt-Luecke* usando da função de *maximum-likelihood*.

Na tabela 7 são apresentados os valores para os parâmetros utilizados nas outras simulações com os solventes etilenoglicol e glicerol que podem ser encontrados na base de dados do Aspen Plus.

Tabela 6. Parâmetros de interação binários para o sistema etanol:água:(ChCl:G) para o modelo NRTL a pressão 101,3kPa.

Componente (i)	Componente (j)	a_{ij}	a_{ji}	$b_{ij}/(^{\circ}\text{C})$	$b_{ji}/(^{\circ}\text{C})$	α_{ij}
Água	DES	0.927136	-0.178869	175.919	-556.342	0.3
Etanol	DES	-2.14159	0.182261	1300.87	-18.7896	0.3
Água	Etanol	7.16739	-0.640057	-1863.73	174.06	0.3

Tabela 7. Parâmetros de interação binários para os sistemas etanol:água:etilenoglicol e etanol:água:glicerol para o modelo NRTL a pressão 101,3kPa.

Componente (i)	Componente (j)	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}	α_{ij}
Água	Etilenoglicol	0.3479	-0.0567	34.8234	-147.137	0.3
Etanol	Etilenoglicol	14.8422	-0.1115	-4664.41	157.594	0.47
Água	Etanol	3.4578	-0.8009	-586.081	246.18	0.3
Água	Glicerol	-1.2515	-0.7318	272.608	170.917	0.3
Etanol	Glicerol	0	0	442.713	36.139	0.3
Água	Etanol	3.4578	-0.8009	-586.081	246.18	0.3

**Disponível em base de dados Aspen Plus V14.*

A aderência aos dados experimentais pode ser comprovada ainda pelos baixos valores representados na Tabela 8 em referência ao desvio padrão e RMSE (*Root Mean Squared Error*)

Tabela 8. Raiz Quadrada do erro médio e desvio padrão, (*Root Mean Squared Error*) dos dados estimados em relação aos dados experimentais.

	RMSE, %	Desvio Padrão
Temperatura	0,120645	0,038284981
Pressão	0,025254	-0,000101952
Etanol Líquido Fração molar	0,011177	3,40E-07
DES Líquido Fração molar	0,009433	-1,38E-06
Água Líquido Fração molar	0,091376	1,04E-06
Etanol Vapor Fração molar	0,409602	-4,76E-05
DES Vapor Fração molar	0	0
Água Vapor Fração molar	1,06526	4,76E-05

O Modelo de regressão provou estar aderente aos dados experimentais obtidos por Li et als (2021) As Figura A.1 até A.8 no anexo A apresentam os gráficos das diferenças entre os dados estimados pela regressão e experimentais e o gráfico com o diagrama dos dados experimentais sob os estimados para o DES.

5.2. Análise de sensibilidade

Análises de sensibilidade foram empregadas para ajustar os objetivos especificamente para colunas utilizando ChCl:G (1:2), etilenoglicol e glicerol. Através desta análise, determinou-se as condições operacionais ideais para o processo, identificando os valores ideais para os parâmetros de entrada que maximizam a produção de etanol anidro, conforme descrito na seção de Metodologia. De maneira a melhor comparar os resultados com a simulação otimizada para os processos de destilação e os resultados para as colunas na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros otimizados para a simulação de processo.

Parâmetro	ChCl:G (1:2)	Etilenoglicol	Glicerol
Coluna Extrativa			
Número Real de Estágios	23	28	23
Fluxo de massa da alimentação, kg/h	50000	50000	50000
Posição de alimentação	P19	P13	P16
Posição de alimentação do solvente	P5	P3	P7
Calor Refervedor, kW	28.879,3	22.336,9	24.612,4
Taxa de Refluxo, molar/h	1	0.8	1
Temperatura alimentação, °C	71	71	71
Temperatura solvente, °C	87	87	87
Fluxo de massa de produto destilado, kg/h	47969	47600	47500
Fluxo de massa de solvente, kg/h	36000	35000	36000
Razão Solvente-Alimentação	0,72	0,7	0,72
Make-up de Solvente, kg/h	387,72	26	0
Coluna de recuperação de solvente			
Número Real de Estágios	8	15	10
Posição de alimentação	P7	P11	P6
Calor Refervedor, kW	6.943,55	4.040,28	5.658,17
Taxa de Refluxo, molar/h	1	1.5	1
Temperatura alimentação, °C	145,5	142,4	147,4

(P= Prato ou estágio da coluna)

As perdas de DES no processo foram de 387,72 kg/h, sendo 27,99 kg/h de DES no topo, juntamente com o etanol anidro na coluna extrativa, e 359,7 kg/h de DES no topo, juntamente com a água na coluna de recuperação. As perdas de solvente DES neste processo representam, portanto, 1,08% em massa, com base em uma alimentação de 36.000 kg/h. Este valor foi significativamente maior do que nos outros solventes, que tiveram uma perda total de 26 kg/h no produto de topo para a coluna de etilenoglicol e apenas vestígios ($<10^{-6}$) foram perdidos na coluna de glicerol as colunas de etilenoglicol e glicerol não tiveram perdas no topo da segunda coluna. Em comparação a outros DES na literatura não foi apresentado DES no topo da coluna

de destilação dentre os artigos e trabalhos encontrados, Pan [26] utilizou o DES formado por Cloreto de colina:Ureia 1:2 e relatou apenas vestígios no topo (2^{-7}).

5.3. Comparação entre os solventes

Após a definição das condições ótimas identificadas na Tabela 9, as simulações realizadas permitiram uma análise detalhada das principais discrepâncias entre os solventes. Esses resultados proporcionaram insights valiosos sobre o desempenho do sistema em diferentes cenários.

Tabela 10. Comparação dos resultados otimizados de cada processo.

Solvente	Composição Mássica Etanol	Recuperação de Etanol	Calor Refervedor	Recuperação de Solvente
ChCl:G	99.7 %	98 %	28,879.3 kW	98.9 %
Etilenoglicol	99.7 %	99 %	22,336.9 kW	99.9 %
Glicerol	99.7 %	99 %	24,612.4 kW	99.9 %

**Dados levando em consideração a eficiência Murphree de cada prato 90%.*

Quanto aos resultados de custo e utilidades foram calculados pela ferramenta Aspen Plus, nela os valores são dados de acordo com o Dólar americano e custo médio de equipamentos e utilidades como base, na Tabela 11 abaixo os valores são apresentados em reais, de acordo com a conversão do valor registrado no mês de março-2024 (5,04R\$/1US\$).

Tabela 11. Custos estimados pela ferramenta Aspen Process Economic Analyzer software Aspen Plus.

	DES	Etilenoglicol	Glicerol
Custo Capital Total, Reais	27.795.549,6	27.350.808,26	34.714.243,16
Custo Operacional Total, Reais/Ano	67.474.512,19	62.326.380,61	44.567.336,25
Custo de Utilidades Total, Reais/Ano	55.741.896,21	50.974.563,38	33.951.222,42
Custo de Equipamento, Reais	8.555.904,05	7.526.381,33	14.409.645,90
Custo Total Instalado, Reais	18.568.368	17.800.121,17	26.375.347,31

Conforme apresentado na Tabela 11, ao comparar apenas os custos de equipamento e operacionais, o custo total com o solvente DES é superior ao custo com o solvente Etilenoglicol

em todos os aspectos calculados pela ferramenta. No entanto, teve um custo menor em comparação ao solvente Glicerol. Esses cálculos não levaram em conta o custo das alimentações de solvente e de etanol hidratado. Inserindo os valores calculados pelo software Aspen Plus na equação 3 de custo total do processo e assumindo uma taxa de retorno de 5 anos, temos para o solvente DES um TAC igual a 73.033.621,9 reais, para o glicerol 51.510.184,88 reais e para o etilenoglicol 67.796.542,26 reais

Ao analisar a literatura disponível que emprega sistemas semelhantes, por exemplo, o DES ChCl:Ácido Glicólico (1:3) teve uma redução de 43,24% no consumo de energia em comparação com o etilenoglicol, e até uma economia de 26% com TAC [22]. Para o sistema com DES ChCl:Ureia (1:2), Han e Chen [23] descrevem uma economia de 14%; além disso, Fontana [24] mostrou que o ChCl:Ureia (1:2) requer menos energia do que o etilenoglicol, e ainda menos solvente é necessário no processo.

As dimensões de cada uma das colunas, respectivamente para cada solvente, podem ser observadas na Tabela 12 abaixo. Os valores são fornecidos conforme estipulado pelo software ASPEN PLUS. A coluna de destilação foi dividida em 3 seções, representando os estágios, respectivamente: Seção 1, estágios 2-4; Seção 2, estágios 5-18; e Seção 3, estágios 19-24. A coluna de recuperação foi separada em dois estágios, sendo eles: Seção 1, estágios 2-6; e Seção 2, estágios 7-9.

Tabela 12. Dimensionamento dos sistemas de destilação extrativa.

	DES	glicerol	etilenoglicol
Coluna de destilação			
Altura total, m	14,02	14,02	17,07
Diâmetro 1, m	3,50	3,48	3,27
Diâmetro 2, m	3,43	3,37	3,12
Diâmetro 3, m	3,51	3,56	3,24
Altura 1, m	1,83	3,05	0,6
Altura 2, m	8,53	5,48	6,096
Altura 3, m	3,66	5,48	10,36
Coluna de recuperação			
Altura total, m	4,88	6,09	9,14
Diâmetro 1, m	1,22	0,94	1,05
Diâmetro 2, m	2,17	1,21	1,22
Altura 1, m	3,05	2,43	5,46
Altura 2, m	1,83	3,65	3,65

Descrição dos valores de pureza e de recuperação dos componentes estudados para diferentes valores de eficiências Murphree para as colunas de destilação. A Tabela 13 abaixo apresenta os resultados de pureza para o etanol destilado na primeira coluna bem como os valores de recuperação de solvente e água na coluna de recuperação.

Tabela 13. Resultado das purezas e recuperação do etanol, DES e água.

DES	100 %	90 %	70 %	50 %
Eficiência				
Coluna Extrativa				
Pureza do etanol	0.997	0.997	0.993	0.986
Recuperação do etanol (D/F)	0.999	0.980	0.925	0.946
Coluna de Recuperação				
Pureza do solvente	0.999	0.999	0.999	0.995
Pureza da água	0.851	0.479	0.342	0.390
Recuperação de solvente	0.999	0.988	0.985	0.979
Recuperação água	0.948	0.965	0.947	0.860

A Tabela 13 relata a diminuição dos valores dos parâmetros analisados com a respectiva diminuição na eficiência das colunas de destilação, com destaque para a pureza e recuperação da água que apresentou redução de pureza acima de 45%, sendo impactado os custos de recuperação dessa água por tratamentos posteriores.

As Tabelas 14 e 15 apresentam os resultados de pureza para o etanol destilado na primeira coluna bem como os valores de recuperação de solvente e água na coluna de recuperação para as simulações com o solvente glicerol e etilenoglicol, respectivamente.

Tabela 14. Resultado das purezas e recuperação do etanol, glicerol e água.

Glicerol	100 %	90 %	70 %	50 %
Eficiência				
Coluna Extrativa				
Pureza do etanol	0.997	0.997	0.996	0.989
Recuperação do etanol (D/F)	0.991	0.99	0.989	0.901
Coluna de Recuperação				
Pureza do solvente	0.999	0.999	0.999	0.994
Pureza da água	0.356	0.354	0.348	0.310
Recuperação de solvente	0.999	0.999	0.999	0.999
Recuperação água	0.987	0.982	0.964	0.859

Tabela 15. Resultado das purezas e recuperação do etanol, etilenoglicol e água.

Etilenoglicol Eficiência	100%	90%	70%	50%
Coluna Extrativa				
Pureza do etanol	0.997	0.997	0.996	0.964
Recuperação do etanol (D/F)	0.992	0.990	0.989	0.887
Coluna de Recuperação				
Pureza do solvente	0.999	0.999	0.999	0.930
Pureza da água	0.356	0.354	0.347	0.104
Recuperação de solvente	0.999	0.999	0.999	0.999
Recuperação água	0.986	0.981	0.962	0.289

Nas tabelas, a pureza da água no topo da coluna de recuperação se apresenta como o fator de menor grandeza. Apesar disso, a recuperação final da água é superior a 95%. Embora a modelagem com o solvente DES tenha sido otimizada, os mesmos parâmetros, quando aplicados a outros solventes, produzem resultados igualmente bons para as purezas do etanol e do solvente. O DES se destaca na recuperação de água e na pureza, especialmente considerando a alta eficiência.

No entanto, a maior desvantagem observada é na recuperação do solvente. As colunas com o Deep Eutectic Solvent (DES) não atingiram valores aceitáveis para a perda de solvente durante o processo, resultando em uma grande necessidade de make-up, chegando a 1% em massa por hora. Para valores ótimos de recuperação do solvente, não seria possível atingir os objetivos de recuperação de etanol e pureza em massa, que são 0,98 e 0,997, respectivamente.

6. Conclusão

Este trabalho teve como objetivo avaliar a viabilidade da utilização do deep eutectic solvent (DES) formado por cloreto de colina e glicerol no processo de destilação extrativa do etanol. As simulações de processo foram realizadas utilizando dados de equilíbrio líquido-vapor disponíveis na literatura. Embora o DES formado por cloreto de colina e glicerol (1:2) consiga quebrar o azeótropo do sistema etanol-água, alguns fatores limitantes para sua aplicação industrial foram observados.

Primeiramente, os custos dos equipamentos e operacionais foram relativamente maiores em comparação com o sistema atual que utiliza etilenoglicol. Além disso, a recuperação do solvente apresentou desafios significativos devido à sua alta afinidade com a água, resultando em uma taxa de make-up de 1% em massa por hora.

A simulação do design de um processo de desidratação de etanol utilizando solventes eutéticos profundos (DES) apresenta desafios únicos, como a falta de dados experimentais mais detalhados e a vasta gama de possíveis combinações de solventes. No entanto, os DES ainda possuem relevância como solventes alternativos, oferecendo um potencial significativo para o desenvolvimento de processos mais sustentáveis e eficientes.

Este estudo destaca a necessidade de mais pesquisas para superar as limitações identificadas e explorar plenamente as vantagens dos DES na destilação extrativa e em outras aplicações industriais.

7. Trabalhos Futuros

Trabalhos futuros podem explorar a utilização de diferentes tipos e composições de DES para a simulação da destilação extrativa do etanol. Isso permitirá confirmar a viabilidade operacional desses solventes na indústria, ampliando a aplicação dos deep eutectic solvents como agentes desidratantes.

A investigação de outras combinações de compostos doadores de pontes de hidrogênio e compostos aceptores de pontes de hidrogênio, bem como variações nas proporções dos componentes, poderá revelar soluções ainda mais eficientes e sustentáveis para o processo de desidratação do etanol. Além disso, a aplicação de dados de equilíbrio líquido-vapor para novos solventes pode ser implementada em softwares e simuladores, aprimorando a precisão e a eficácia das simulações de processos industriais.

8. Referências Bibliográficas

- [1] A. Santos do Nascimento, F. de Lima Silva, S. Maria Peixoto Cavalcante da Silva, G. da Silva Sodré, C. Alfredo Lopes de Carvalho, Principais Tecnologias para Produção de Etanol Anidro no Brasil, *Rev. Virtual Quím.* 13 (2021) 1268–1277. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20210071>.
- [2] Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP No 907, de 18/11/2022 (2022).
- [3] C.A. Torres Cantero, R. Pérez Zúñiga, M. Martínez García, S. Ramos Cabral, M. Calixto-Rodríguez, J.S. Valdez Martínez, M.G. Mena Enriquez, A.J. Pérez Estrada, G. Ortiz Torres, F. de J. Sorcia Vázquez, A. García Rebolledo, J.Y. Rumbo Morales, Design and control applied to an extractive distillation column with salt for the production of bioethanol, *Processes (Basel)* 10 (2022) 1792. <https://doi.org/10.3390/pr10091792>.
- [4] T. Mahdi, A. Ahmad, M.M. Nasef, A. Ripin, State-of-the-Art Technologies for Separation of Azeotropic Mixtures, *Sep. Purif. Rev.* 44 (2014) 308–330. <https://doi.org/10.1080/15422119.2014.963607>.
- [5] CGEE – CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável. Rio de Janeiro: BNDES, 2008. 316 p.
- [6] P. Peng, Y. Lan, L. Liang, K. Jia, Membranes for bioethanol production by pervaporation, *Biotechnol. Biofuels* 14 (2021) 10. <https://doi.org/10.1186/s13068-020-01857-y>.
- [7] DIAS, M. O. DE S. Simulação do processo de produção de etanol a partir do açúcar e do bagaço, visando a integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes do bagaço. 2008. Tese (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

- [8] C. Tadini, V.R. Telis, A.J. Meirelles, Operações unitárias na indústria de alimentos, Rio de Janeiro: LTC 2 (2019).
- [9] H. Yue, Y. Zhao, X. Ma, J. Gong, Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 4218. <https://doi.org/10.1039/c2cs15359a>.
- [10] I. Magneron, A. Mellouki, G. Le Bras, G.K. Moortgat, A. Horowitz, K. Wirtz, Photolysis and OH-initiated oxidation of glycolaldehyde under atmospheric conditions, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 4552–4561. <https://doi.org/10.1021/jp044346y>.
- [11] E.C. Wood, W.B. Knighton, E.C. Fortner, S.C. Herndon, T.B. Onasch, J.P. Franklin, D.R. Worsnop, T.R. Dallmann, D.R. Gentner, A.H. Goldstein, R.A. Harley, Ethylene glycol emissions from on-road vehicles, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 3322–3329. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00557>.
- [12] T. Welton, Solvents and sustainable chemistry, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 471 (2015). <https://doi.org/10.1098/rspa.2015.0502>.
- [13] E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder, Deep eutectic solvents (DESs) and their applications, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11060–11082. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>.
- [14] J.A.P. Abranches, Type V deep eutectic solvents: Design and applications Dinis O, Abranches and João A. P. Coutinh (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2022.100612>
- [15] M. Neubauer, T. Wallek, S. Lux, Deep eutectic solvents as entrainers in extractive distillation – A review, *Chem. Eng. Res. Des.* 184 (2022) 402–418. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.06.019>.
- [16] G.A.L. Souza, L.Y.A. Silva, P.F.M. Martinez, Vapour-liquid equilibria of systems containing deep eutectic solvent based on choline chloride and glycerol, *J. Chem. Thermodyn.* 158 (2021) 106444. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106444>.

- [17] N.R. Rodríguez, A.S.B. González, P.M.A. Tijssen, M.C. Kroon, Low transition temperature mixtures (LTTMs) as novel entrainers in extractive distillation, *Fluid Phase Equilib.* 385 (2015) 72–78. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.10.044>.
- [18] Y. Peng, X. Lu, B. Liu, J. Zhu, Separation of azeotropic mixtures (ethanol and water) enhanced by deep eutectic solvents, *Fluid Phase Equilib.* 448 (2017) 128–134. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.03.010>.
- [19] N. Gjineci, E. Boli, A. Tzani, A. Detsi, E. Voutsas, Separation of the ethanol/water azeotropic mixture using ionic liquids and deep eutectic solvents, *Fluid Phase Equilib.* 424 (2016) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.07.048>.
- [20] P. Li, Y. Wu, X. Hao, L. Zhang. Performance of the Glycerol–Choline Chloride Deep Eutectic Solvent as an Entrainer for Separation of Ethanol and Water, *J. Chem. Eng. Data.* 66 (2021) 3101–3106. DOI: 10.1021/acs.jced.1c00207.
- [21] Y. Zhang, J. Fang, L. Zhang, Isobaric vapor–liquid equilibria for the Quaternary system water + ethanol + ethylene glycol + choline chloride and the ternary system water + ethanol + choline chloride at 101.3 kPa, *J. Chem. Eng. Data* 64 (2019) 2894–2903. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00254>.
- [22] S. Ma, Y. Hou, Y. Sun, J. Li, Y. Li, L. Sun, Simulation and experiment for ethanol dehydration using low transition temperature mixtures (LTTMs) as entrainers, *Chem. Eng. Process.* 121 (2017) 71–80. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.08.009>.
- [23] D. Han, Y. Chen, Combining the preconcentration column and recovery column for the extractive distillation of ethanol dehydration with low transition temperature mixtures as entrainers, *Chem. Eng. Process.* 131 (2018) 203–214. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.08.005>.
- [24] M. Fontana, A.N. Marchesan, R. Maciel Filho, M.R.W. Maciel, Extractive distillation to produce anhydrous bioethanol with choline chloride with urea (1:2) as a solvent: a comparative evaluation of the equilibrium and the rate-based models, *Chem. Eng. Process.* 168 (2021) 108580. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108580>.

- [25] X. Shang, S. Ma, Q. Pan, J. Li, Y. Sun, K. Ji, L. Sun, Process analysis of extractive distillation for the separation of ethanol–water using deep eutectic solvent as entrainer, *Chem. Eng. Res. Des.* 148 (2019) 298–311. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.06.014>.
- [26] Q. Pan, X. Shang, J. Li, S. Ma, L. Li, L. Sun, Energy-efficient separation process and control scheme for extractive distillation of ethanol-water using deep eutectic solvent, *Sep. Purif. Technol.* 219 (2019) 113–126. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.03.022>.
- [27] LEITE, R. C. DE C. Bioetanol combustível: uma oportunidade para o Brasil. [s.l.] Centro de Gestão e Estudos Estratégicos., 2009.
- [28] ASPEN PLUS. Help. Versão V.14. ASPENTECH, 2024.
- [29] KOCH-GLITSCH. Sieve Trays, Bubble Cap Trays, and Valve Trays. [Site]. Disponível em: <https://koch-glitsch.com/>. Acesso em: abr. 2024
- [30] PERRY, Robert H.; GREEN, Don W.; MALLINCKRODT, James R. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 9^a ed. New York: McGraw-Hill Education, 2018. 2544 p. ISBN: 978-0-07-183408-7.
- [31] H. Renon and J.M. Prausnitz, "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures," *AIChE J.*, Vol. 14, No. 1, (1968), pp. 135 – 144.
- [32] N. T. Miranda, R. Maciel, M. R. W. Maciel. Comparison of complete Extractive and Azeotropic Distillation Processes for Anhydrous Ethanol Production Using AspenPlus™ Simulator. University of Campinas, Brazil. *Chemical Engineering Transactions* VOL. 80, 2020 DOI: 10.3303/CET2080008.
- [33] E.V. Murphree, Rectifying column calculations, *Ind. Eng. Chem.* 17 (1925) 747–750. <https://doi.org/10.1021/ie50187a044>.

- [34] D. Meng, Y. Dai, Y. Xu, Y. Wu, P. Cui, Z. Zhu, Y. Ma, Y. Wang, Energy, economic and environmental evaluations for the separation of ethyl acetate/ethanol/water mixture via distillation and pervaporation unit, *Process Saf. Environ. Prot.* 140 (2020) 14–25.

- [35] T. Lopes Junqueira, Simulação de colunas de destilação convencional, extrativa e azeotrópica no processo de produção de bioetanol através da modelagem de não equilíbrio e da modelagem de estágios de equilíbrio com eficiência, Universidade Estadual de Campinas, 2021.

9. ANEXO A

Apresentado na Tabela A.1 os dados de equilíbrio líquido-vapor obtidos por Li at els, ajustados para o modelo ternário introduzido no software de simulações de processos Aspen Plus.

Tabela A. 1 Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor obtido por Li at els [20]

Temperatura, K	ÁGUA, X	ETANOL, X	DES, X	ÁGUA, Y	ETANOL, Y	DES, Y
370,85	0,424669	0,106832	0,4685	0,2913	0,7087	0
364,21	0,52522	0,13188	0,3429	0,3161	0,6839	0
360,56	0,598581	0,150019	0,2514	0,3385	0,6615	0
358,47	0,654876	0,163924	0,1812	0,3659	0,6341	0
357,28	0,695398	0,174502	0,1301	0,3884	0,6116	0
356,54	0,730857	0,182943	0,0862	0,4121	0,5879	0
356,12	0,757651	0,189649	0,0527	0,4337	0,5663	0
355,86	0,780285	0,195315	0,0244	0,4504	0,5496	0
366,05	0,287101	0,191799	0,5211	0,1609	0,8391	0
360,61	0,364186	0,244414	0,3914	0,1876	0,8124	0
357,86	0,422541	0,283459	0,294	0,2166	0,7834	0
356,17	0,47172	0,31448	0,2138	0,2486	0,7514	0
355,17	0,505986	0,339014	0,155	0,2788	0,7212	0
354,46	0,536732	0,358568	0,1047	0,3054	0,6946	0
353,97	0,559897	0,375603	0,0645	0,3327	0,6673	0
353,62	0,580784	0,389616	0,0296	0,3625	0,6375	0
364,35	0,174235	0,264865	0,5609	0,0895	0,9105	0
359,81	0,227634	0,341166	0,4312	0,1114	0,8886	0
357,55	0,274535	0,400165	0,3253	0,1404	0,8596	0
355,95	0,308041	0,448259	0,2437	0,1675	0,8325	0
354,84	0,336638	0,489062	0,1743	0,1958	0,8042	0
354,1	0,355388	0,522113	0,1225	0,2196	0,7804	0
353,35	0,366894	0,557506	0,0756	0,2465	0,7535	0
352,7	0,381499	0,583101	0,0354	0,2701	0,7299	0
363,69	0,078684	0,319716	0,6016	0,038	0,962	0
359,31	0,106553	0,426747	0,4667	0,0514	0,9486	0
357,17	0,127054	0,510446	0,3625	0,0656	0,9344	0
355,83	0,14442	0,58058	0,275	0,0801	0,9199	0
354,7	0,159201	0,639199	0,2016	0,0979	0,9021	0
353,82	0,170972	0,686029	0,143	0,1144	0,8856	0
352,92	0,182749	0,731451	0,0858	0,1359	0,8641	0
352,1	0,1915	0,7684	0,0401	0,158	0,842	0
363,81	0,01818	0,34542	0,6364	0,0085	0,9915	0
359,51	0,02483	0,47477	0,5004	0,0117	0,9883	0
357,36	0,03017	0,57933	0,3905	0,0154	0,9846	0
356,1	0,034681	0,661719	0,3036	0,0198	0,9802	0
355,08	0,038443	0,735057	0,2265	0,0241	0,9759	0
354,14	0,042081	0,801219	0,1567	0,0296	0,9704	0
353,31	0,044429	0,856771	0,0988	0,0353	0,9647	0
352,4	0,047645	0,905255	0,0471	0,0436	0,9564	0

Os dados obtidos a partir da regressão pelo modelo NRTL são apresentados pelos Gráficos, nas Figuras A.1 a A.6, nos quais os dados experimentais são representados pelos pontos azuis, eixo X e os dados estimados pela regressão pela linha tracejada, eixo Y.

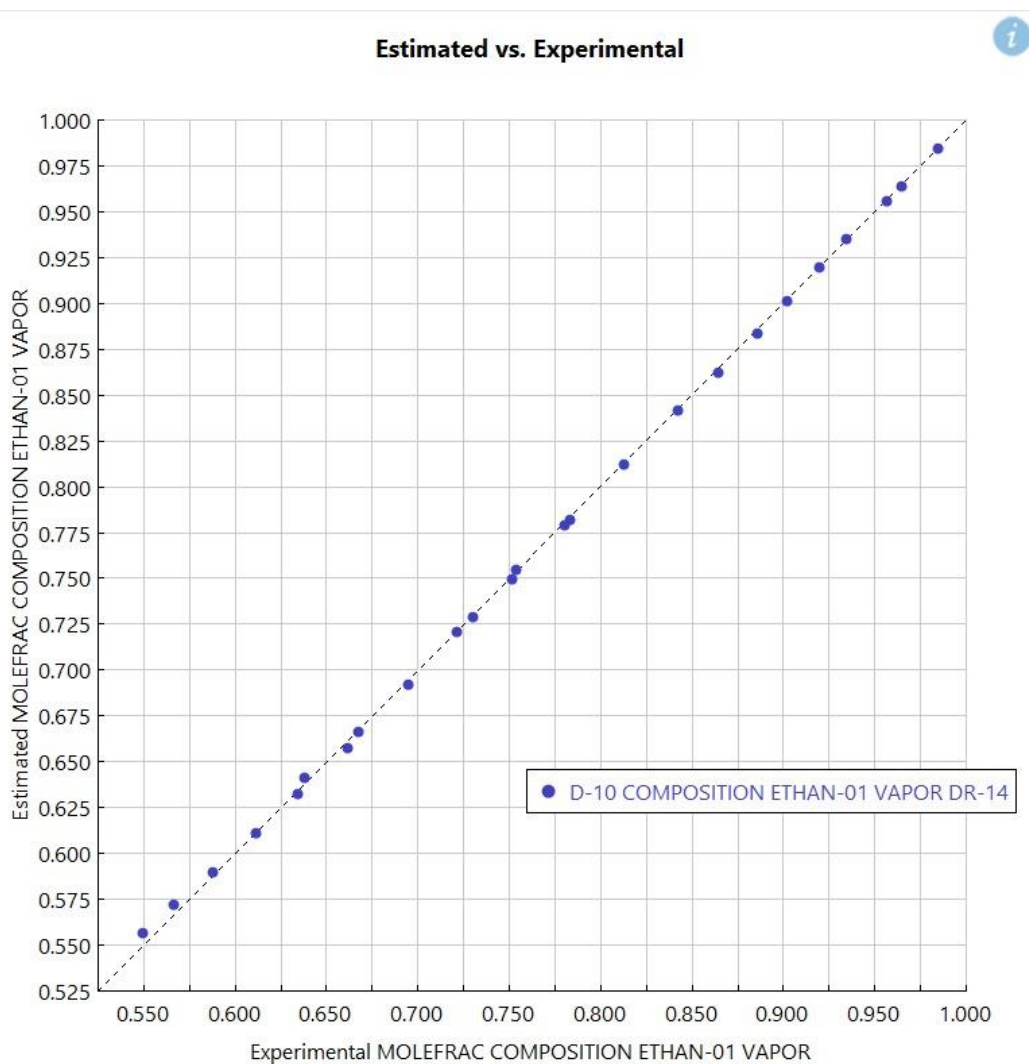


Figura A. 1. Comparação Estimado x Experimental: Dados para a composição de Etanol vapor.

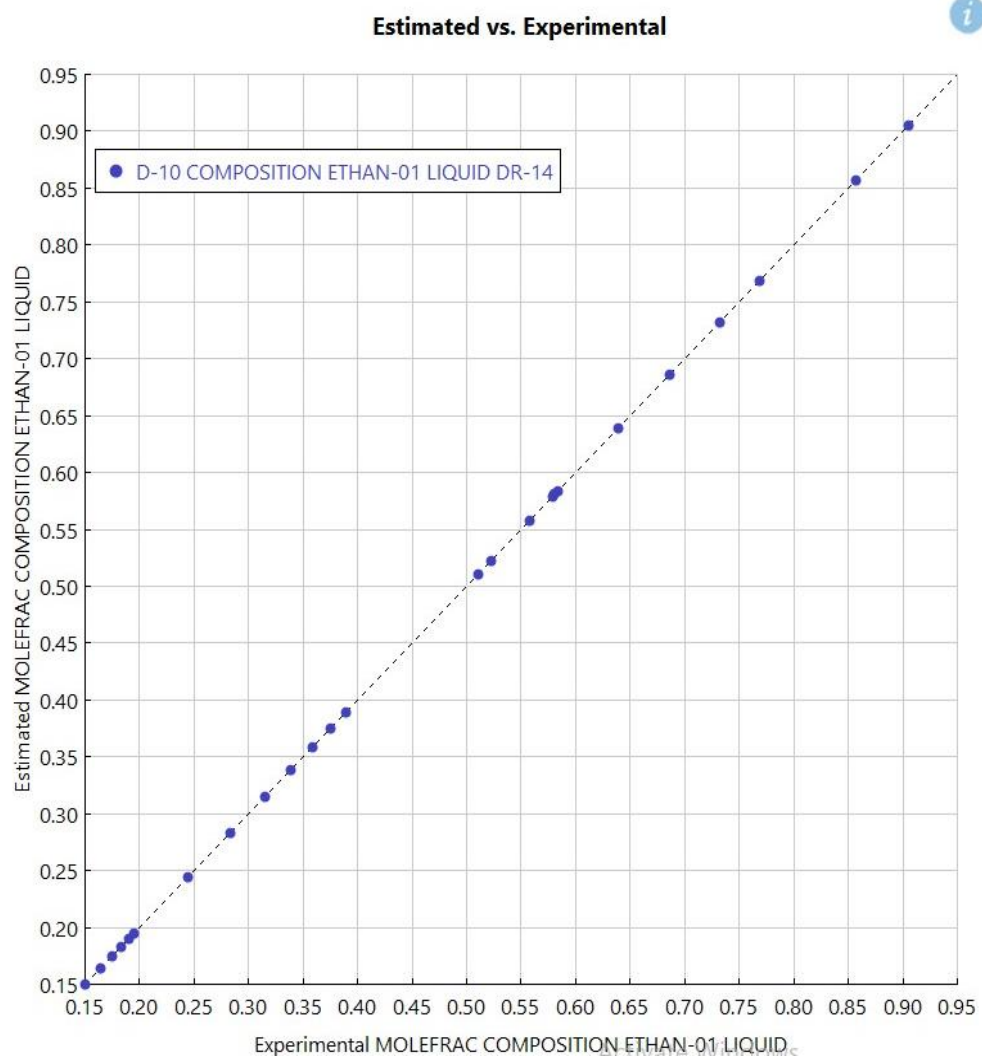


Figura A. 2. Comparação Estimado x Experimental: Dados para a composição de Etanol líquido.

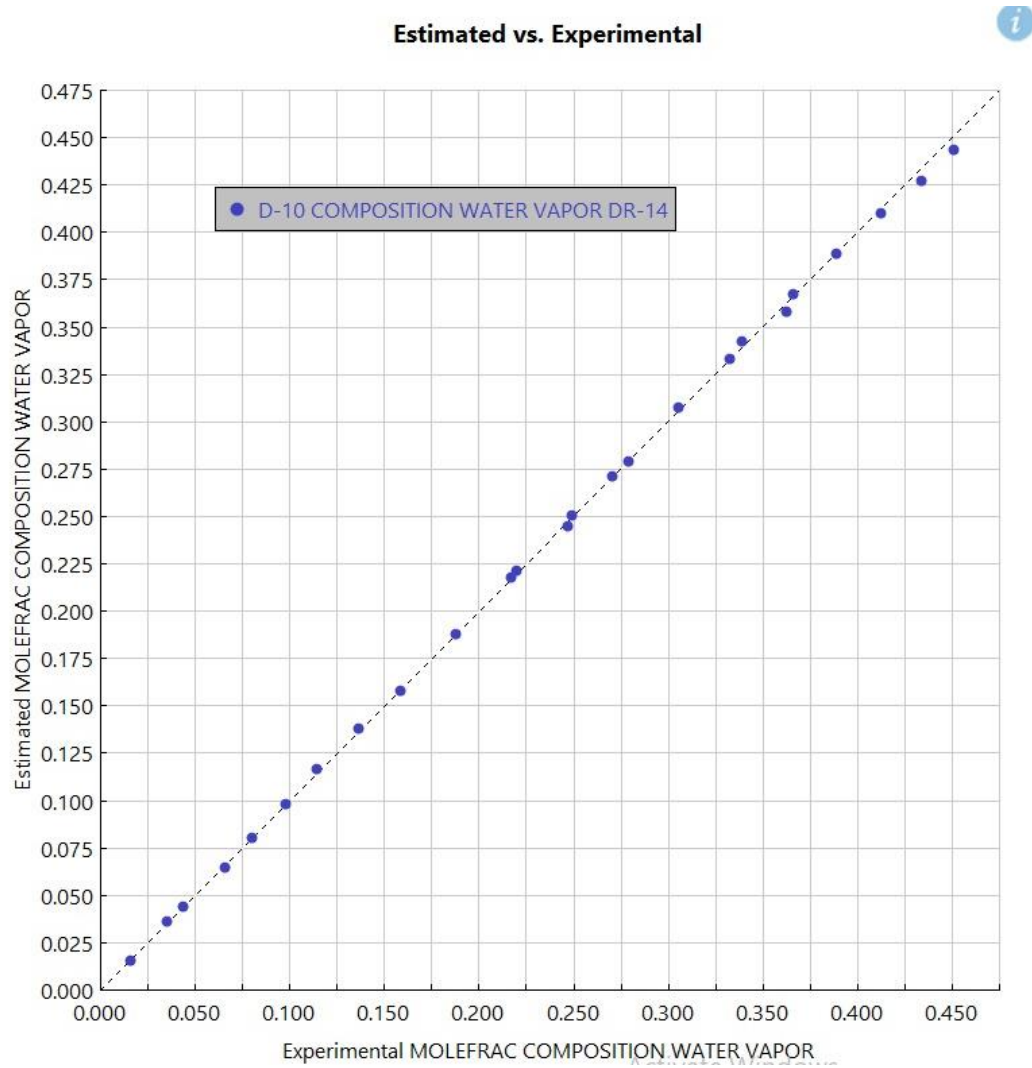


Figura A. 3. Comparação Estimado x Experimental: Dados para a composição de Água vapor.

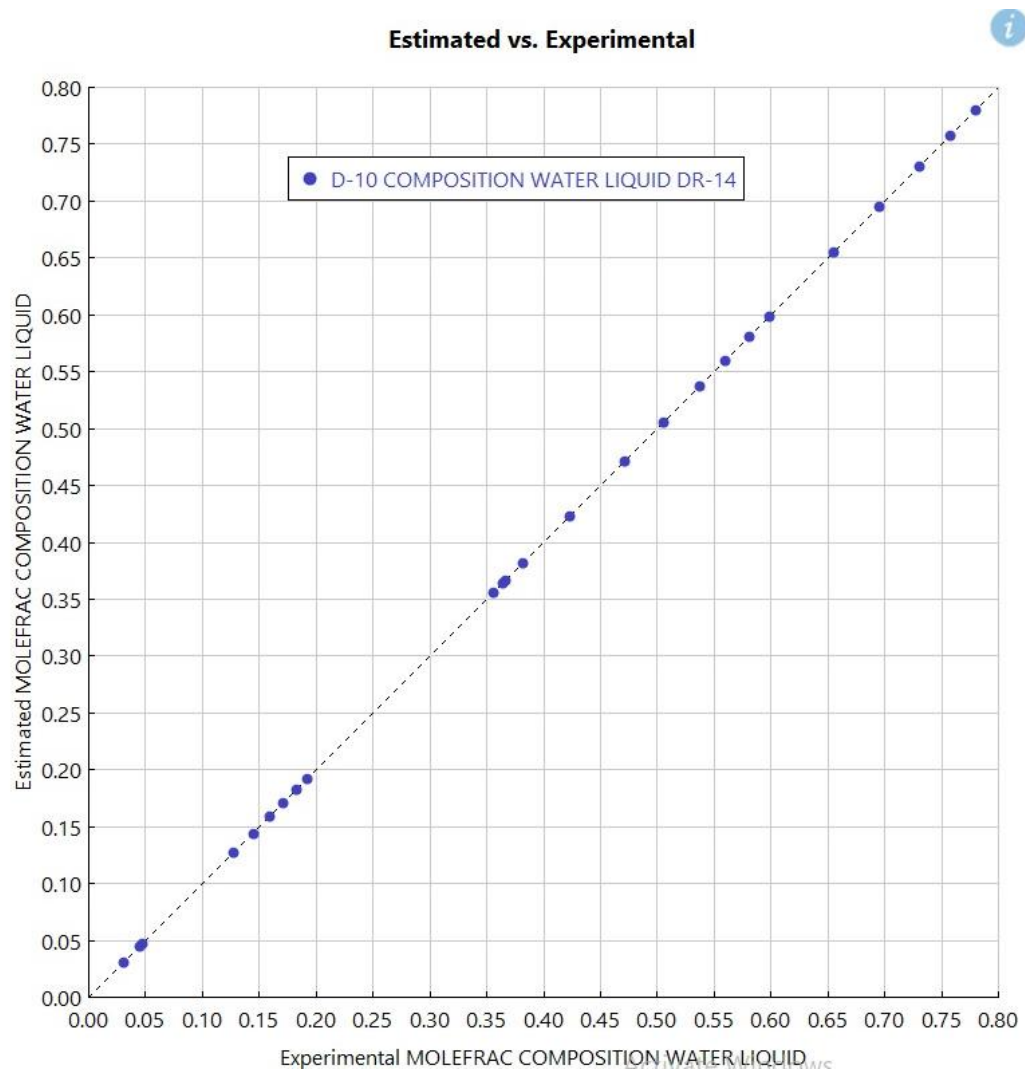


Figura A. 4. Comparação Estimado x Experimental: Dados para a composição de Água líquido.

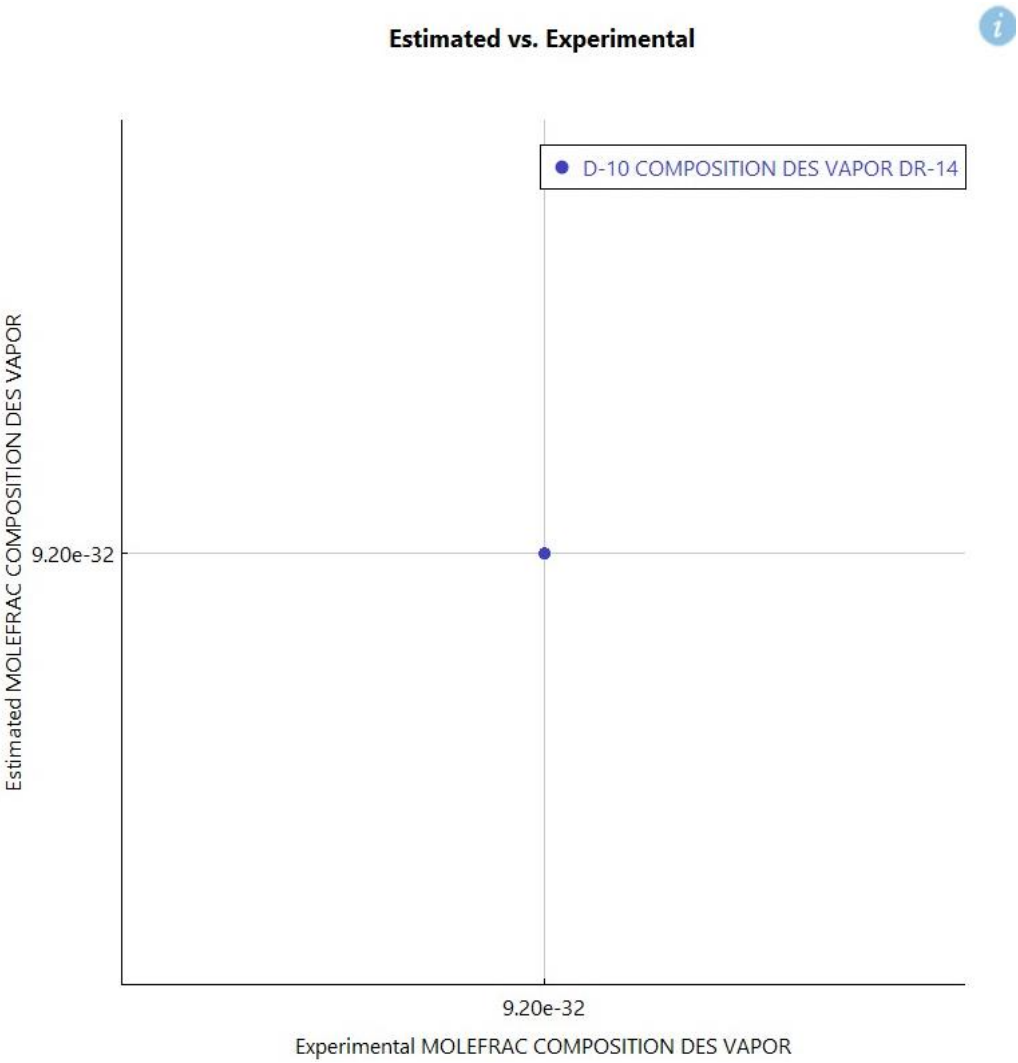


Figura A. 5. Comparação Estimado x Experimental: Dados para a composição de DES (ChCl:G 1:2) vapor.

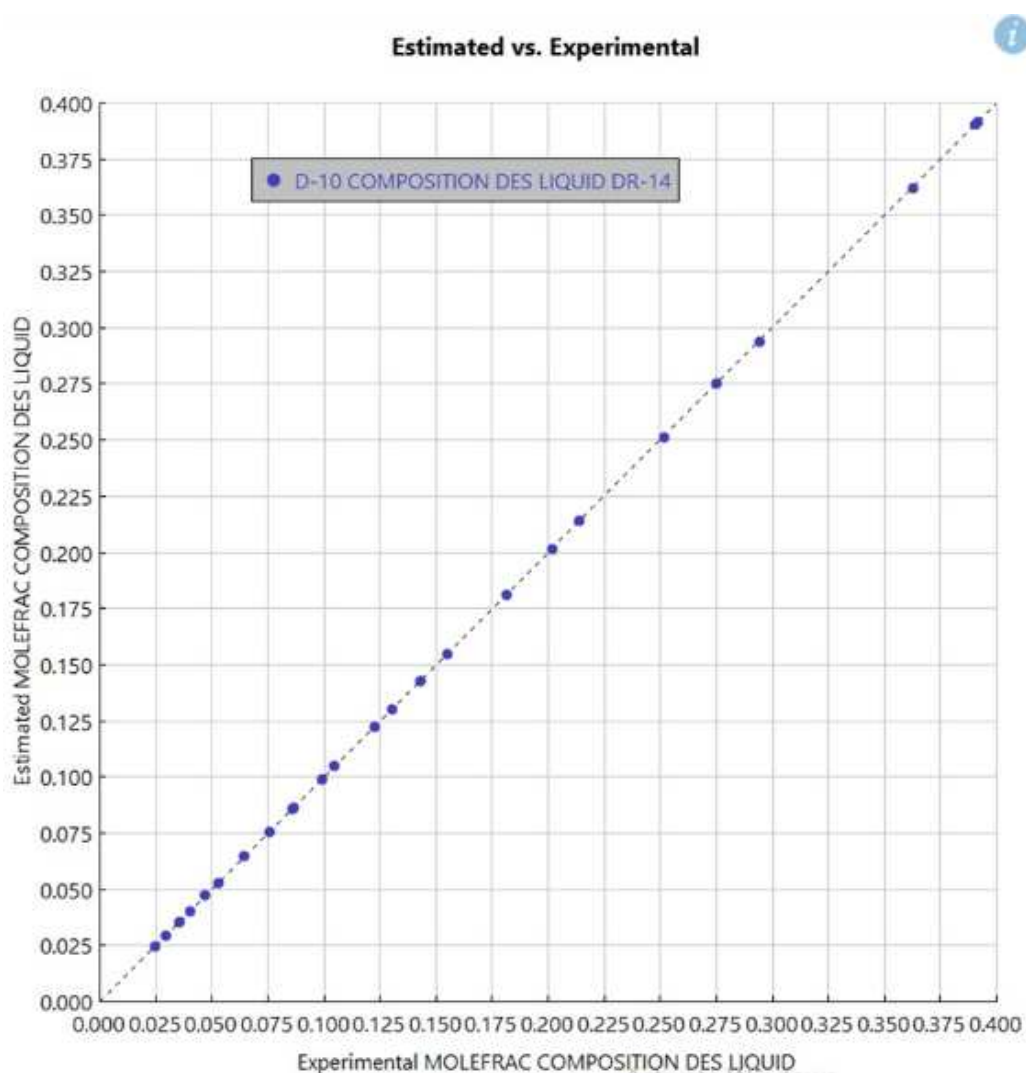


Figura A. 6. Comparação Estimado x Experimental: Dados para a composição de DES (ChCl:G 1:2) líquido.

As figuras com os perfis de temperatura nas colunas e as composições são representadas pelas Figuras A.7 a A.18

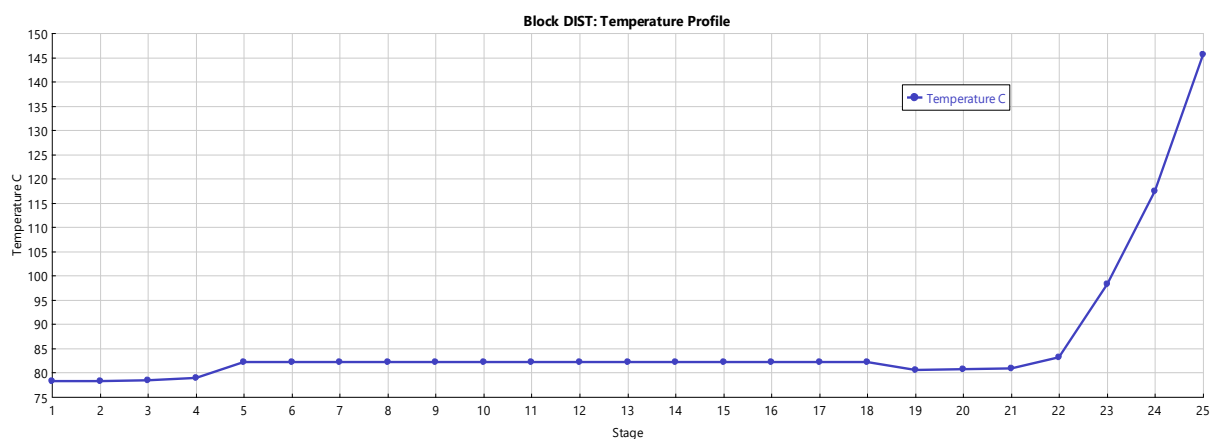


Figura A. 7. Perfil de Temperatura da coluna Extrativa na modelagem utilizando DES como Solvente.

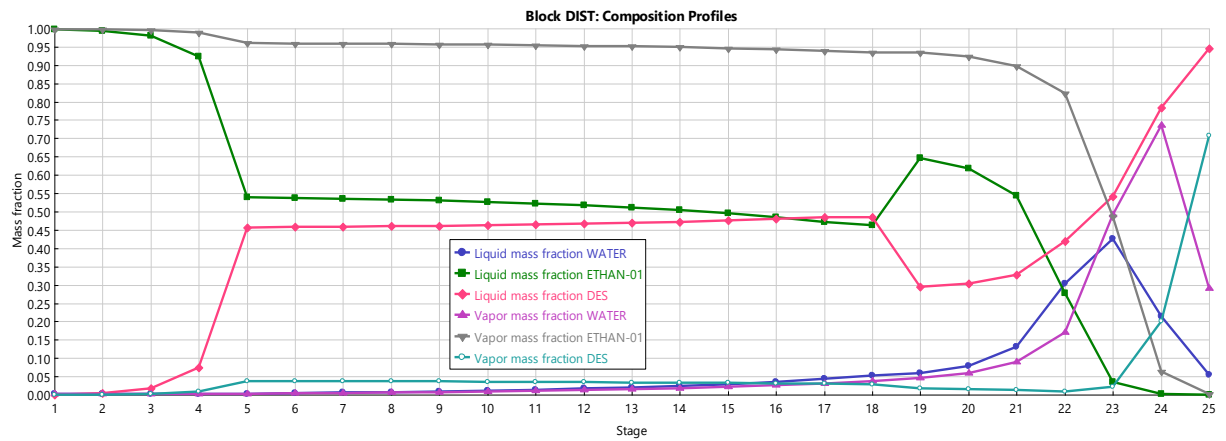


Figura A. 8. Composição na coluna Extrativa na modelagem utilizando DES como solvente.

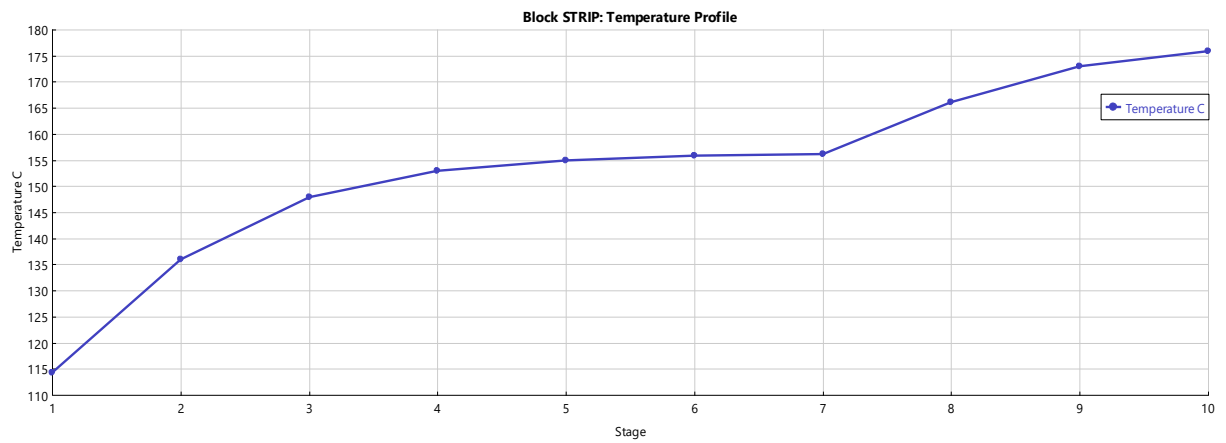


Figura A. 9. Perfil de Temperatura da coluna de Recuperação de Solvente na modelagem utilizando DES como Solvente.

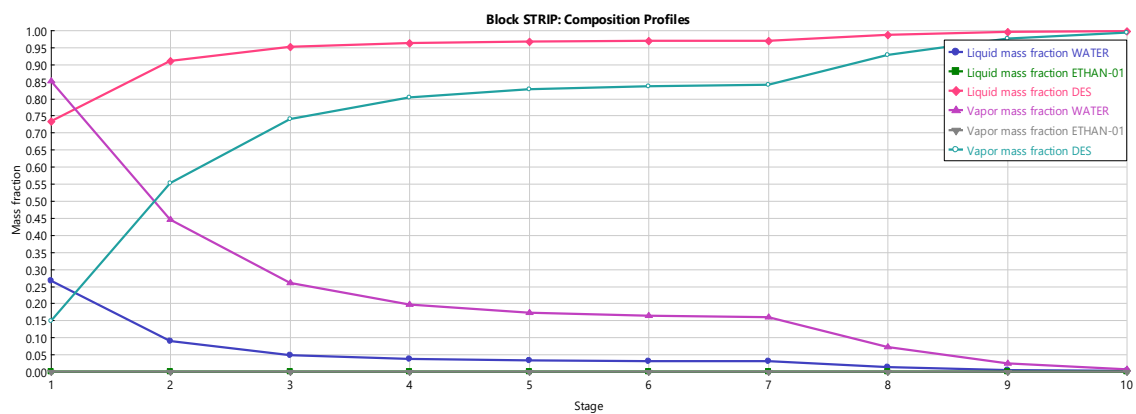


Figura A. 10. Composição na coluna de Recuperação de solvente na modelagem utilizando DES como solvente.

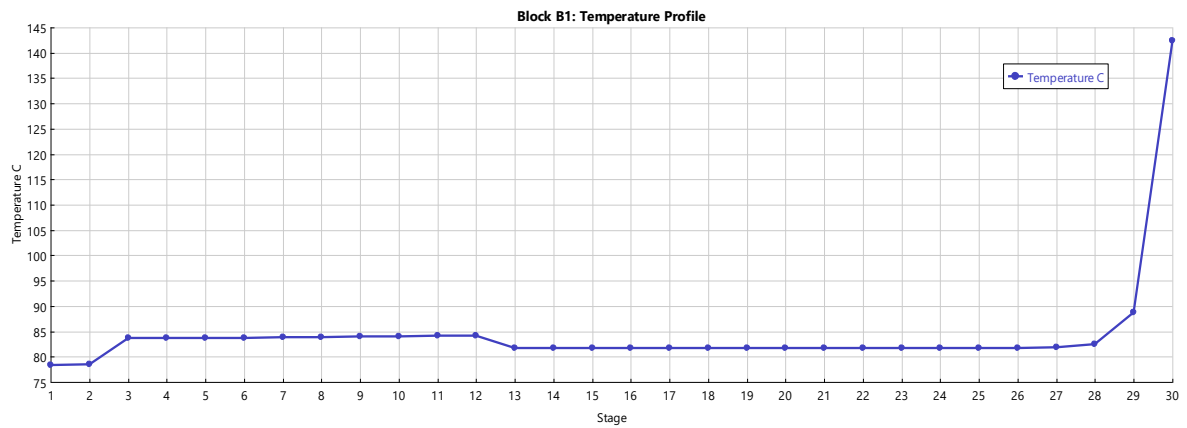


Figura A. 11. Perfil de Temperatura da coluna Extrativa na modelagem utilizando Etilenoglicol como Solvente.

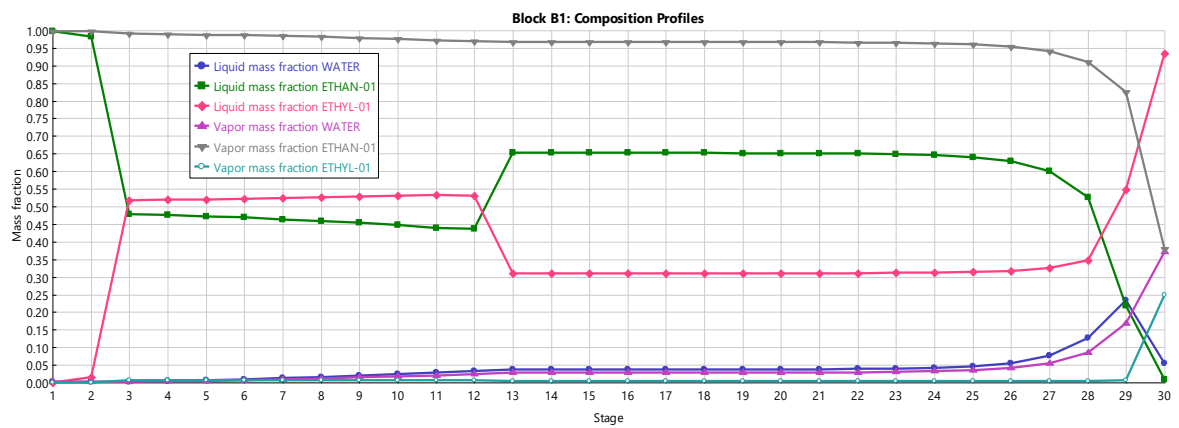


Figura A. 12. Composição na coluna Extrativa na modelagem utilizando Etilenoglicol como solvente.

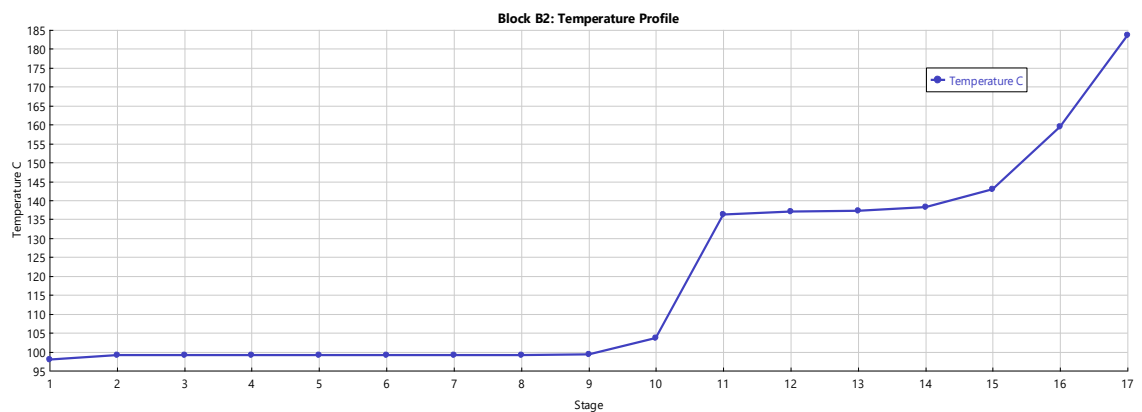


Figura A. 13. Perfil de Temperatura da coluna de Recuperação de Solvente na modelagem utilizando Etilenoglicol como Solvente.

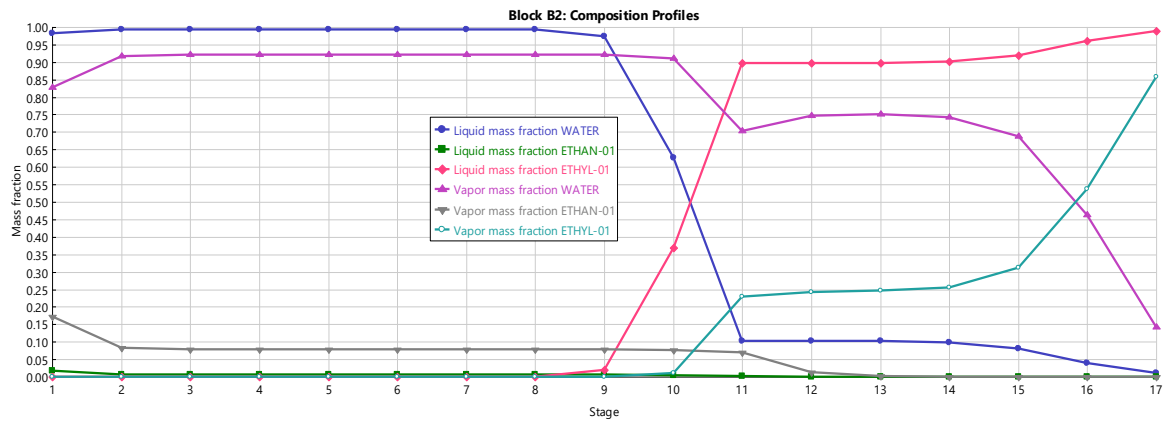


Figura A. 14. Composição na coluna de Recuperação de solvente na modelagem utilizando Etilenoglicol como solvente.

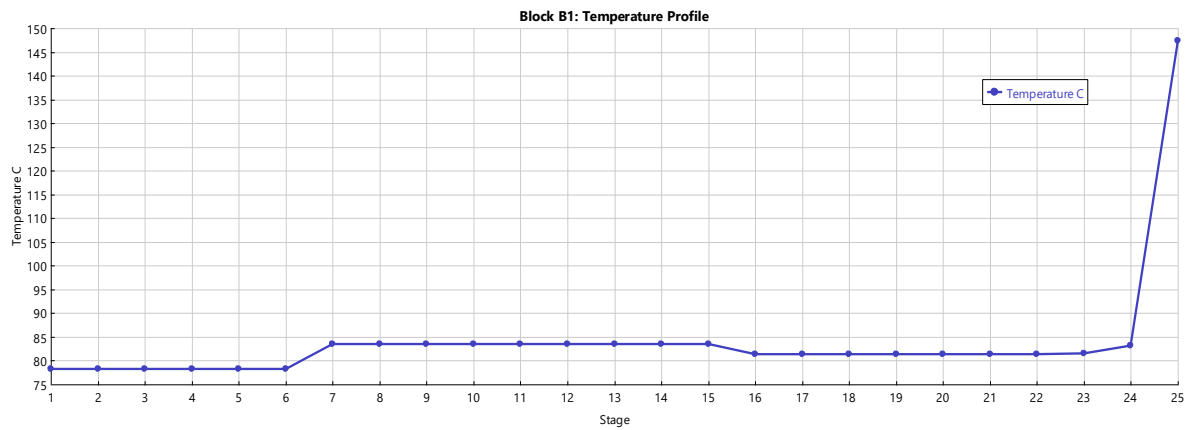


Figura A. 15. Perfil de Temperatura da coluna Extrativa na modelagem utilizando Glicerol como Solvente.

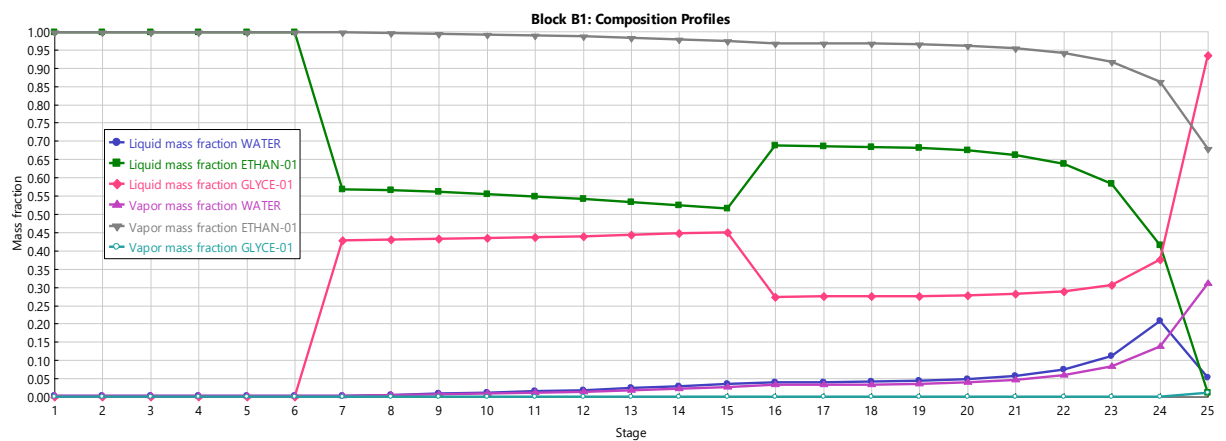


Figura A. 16. Composição na coluna Extrativa na modelagem utilizando Glicerol como solvente.

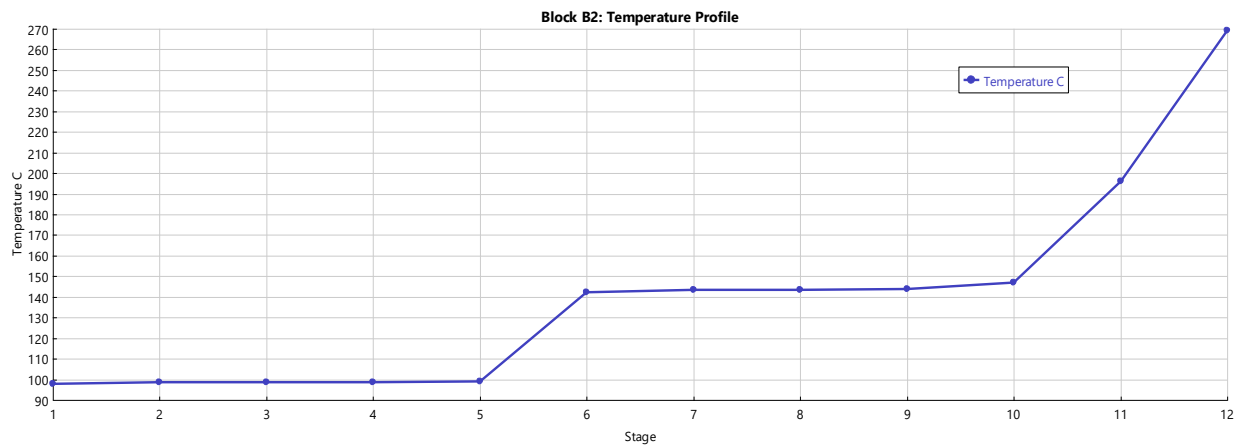


Figura A. 17. Perfil de Temperatura da coluna de Recuperação de Solvente na modelagem utilizando Glicerol como Solvente.

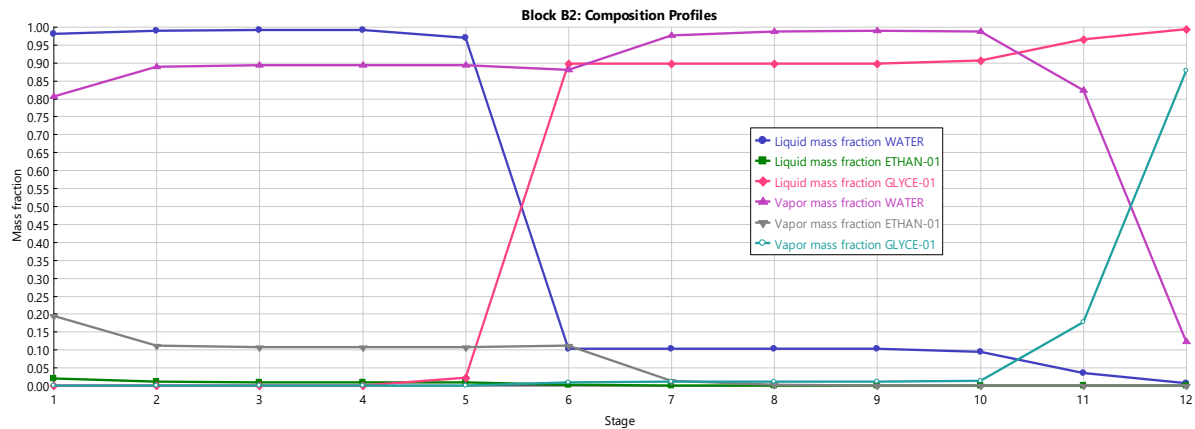
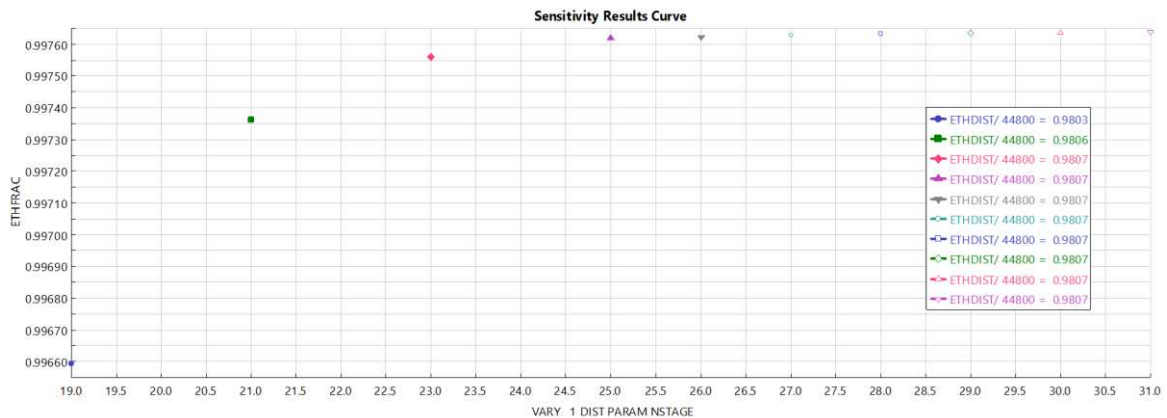


Figura A. 18. Composição na coluna de Recuperação de solvente na modelagem utilizando Glicerol como solvente.

Figuras A.20. a A.24. apresentam as otimizações realizadas nas colunas por sensibilidade ferramenta disponível no simulador de processos Aspen Plus.



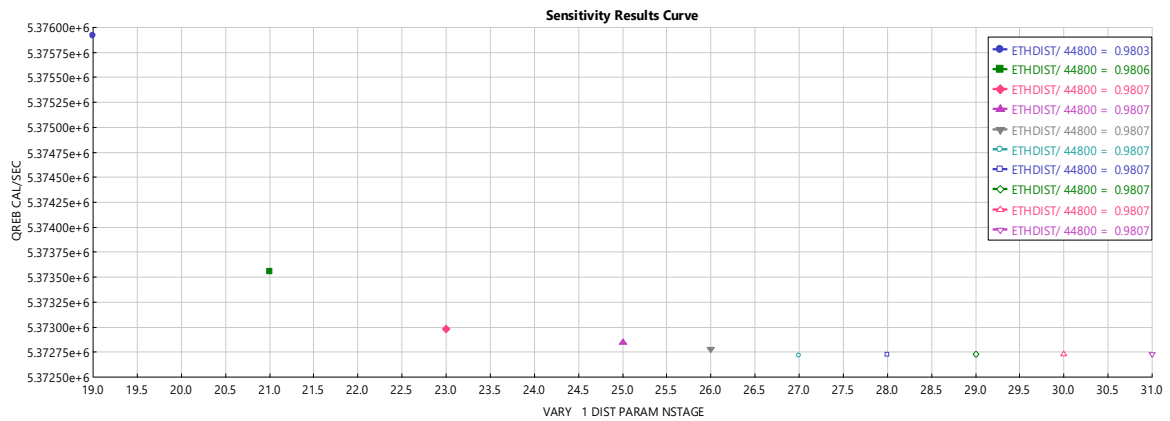


Figura A. 19. Gráficos para a Otimização do número de estágios Coluna Extrativa Solvente DES.

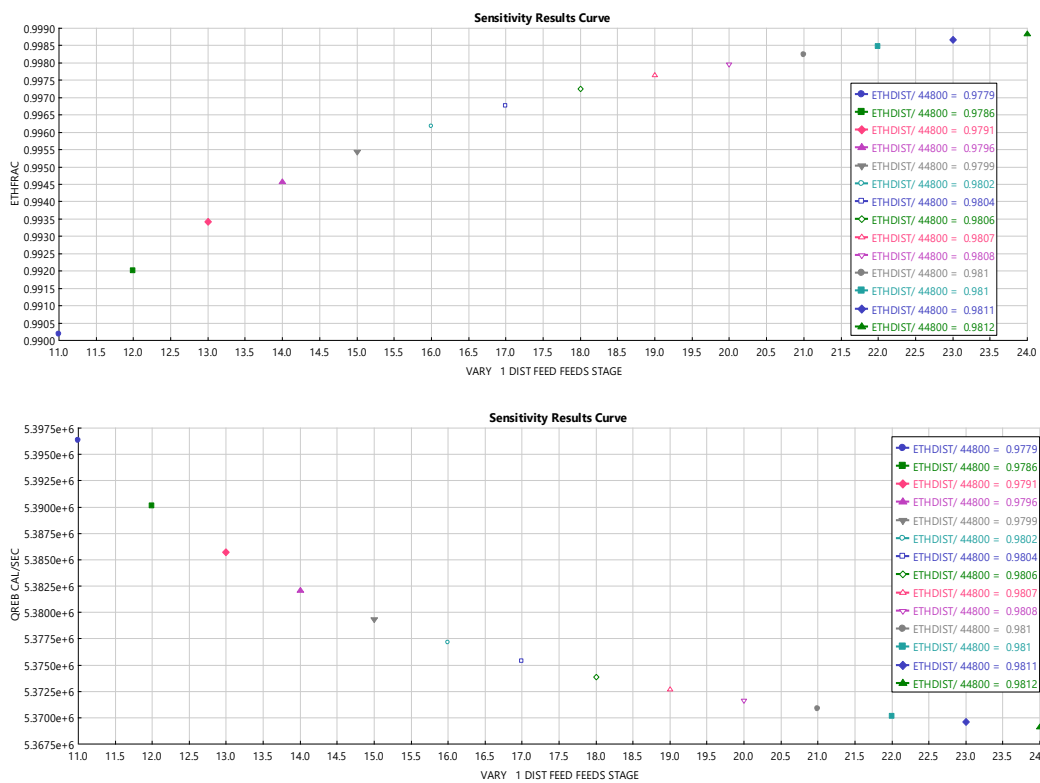


Figura A. 20. Gráficos para a Otimização da posição de Alimentação do Etanol Hidratado na Coluna Extrativa Solvente DES.

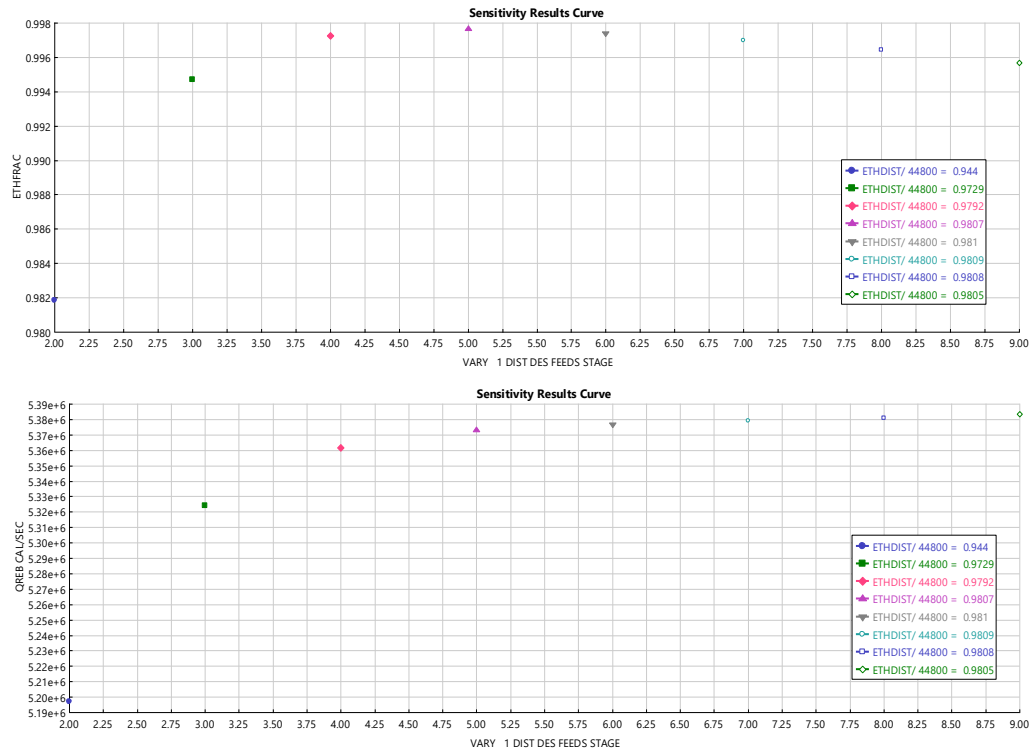


Figura A. 21. Gráficos para a Otimização da posição de Alimentação do Solvente na Coluna Extrativa Solvente DES.

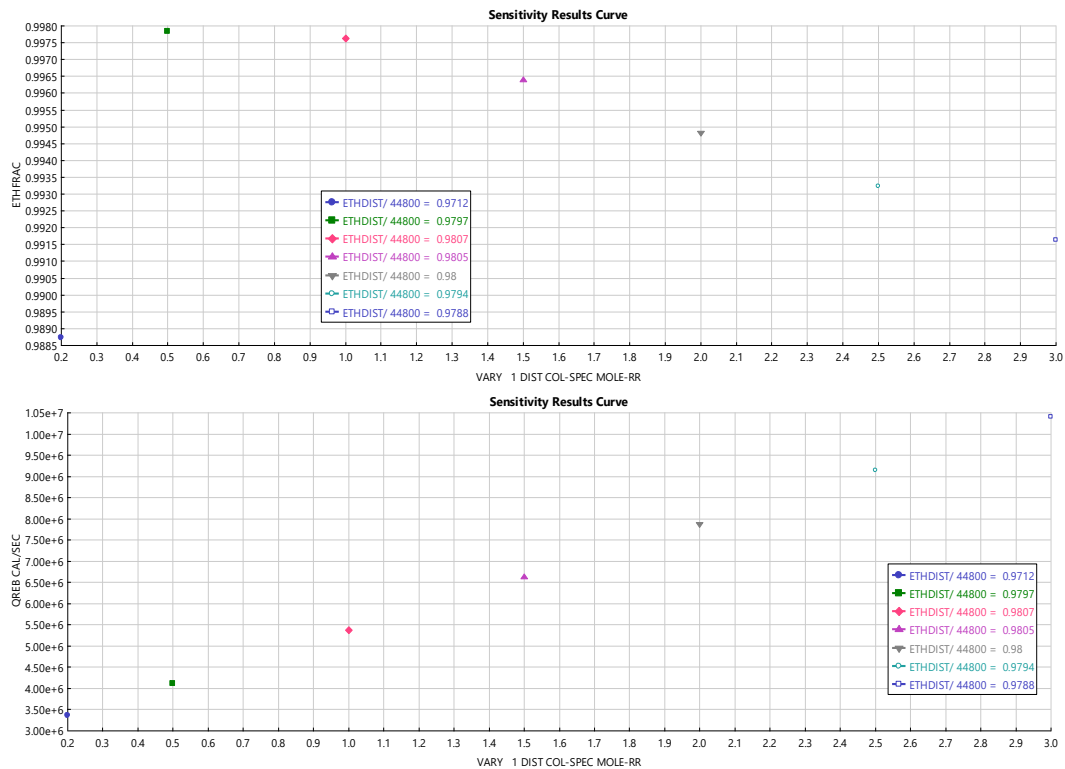


Figura A. 22. Gráficos para a Otimização da Razão de Refluxo Molar na Coluna Extrativa Solvente DES.

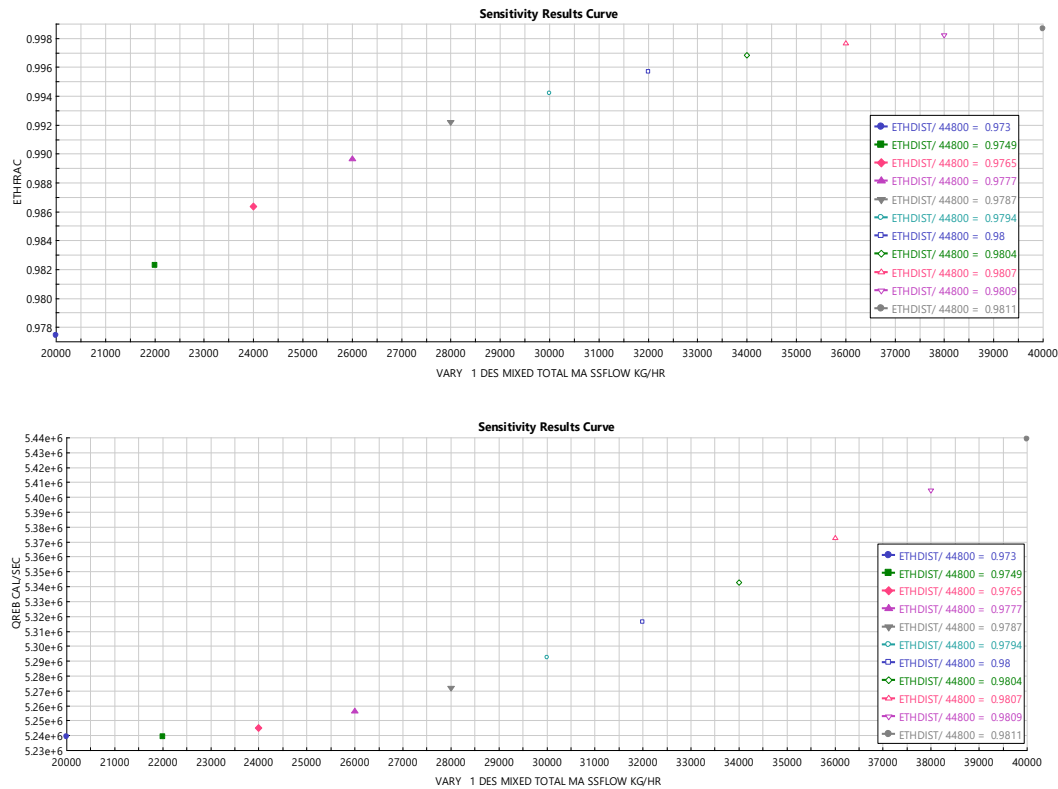


Figura A. 23. Gráficos para a Otimização do fluxo de Massa na alimentação do Solvente na Coluna Extrativa Solvente DES.