

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**CLÁUDIA JÉSSICA DA SILVA CAVALCANTI**

**SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ETANOL ANIDRO  
COMBUSTÍVEL**

RECIFE  
2018

**CLÁUDIA JÉSSICA DA SILVA CAVALCANTI**

**SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ETANOL ANIDRO  
COMBUSTÍVEL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Linha de pesquisa: Modelagem, Simulação e Controle de Processos.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Fernanda Pimentel

Coorientador: Prof. Dr. Florival Rodrigues de Carvalho

RECIFE  
2018

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Valdicéa Alves, CRB-4 / 1260

C377s Cavalcanti, Cláudia Jéssica da Silva.  
Simulação e otimização da produção de etanol anidro combustível /  
Cláudia Jéssica da Silva Cavalcanti - 2018.  
114folhas. Il.; Tab.; Abr.e Siglas.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Fernanda Pimentel.  
Coorientador: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>o</sup> Florival Rodrigues de Carvalho.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.  
Inclui Referências e Apêndices.

1. Engenharia Química. 2. Destilação. 3. Desejabilidade. 4. Biocombustível.  
5. Azeótropo. 6. Energia. I. Pimentel, Maria Fernanda. (Orientadora). II. Carvalho,  
Carvalho. (Coorientador). III. Título.

UFPE

660.2CDD (22. ed.) BCTG/2018 - 159

**CLÁUDIA JÉSSICA DA SILVA CAVALCANTI**

**SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ETANOL ANIDRO  
COMBUSTÍVEL**

**Linha de Pesquisa:** Modelagem, Simulação e Controle de Processos

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 22 de Fevereiro de 2018 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Fernanda Pimentel/DEQ-UFPE  
(Orientadora)

---

Prof. Dr. Florival Rodrigues de Carvalho/DEQ-UFPE  
(Coorientador)

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa/DEQ-UFPE  
(Examinadora Interna)

---

Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho/DEQ-UFPE  
(Examinador Interno)

---

Prof. Dr. Mauro Antônio da Silva Sá Ravagnani/DEQ-UEM  
(Examinador Externo)

## AGRADECIMENTOS

Ao apoio incondicional da minha família;

A professora Fernanda Pimentel, pela excelente orientação. Por todo apoio, incentivo, compreensão, amizade, aconselhamento, pelas valiosas contribuições acadêmicas, profissionais e pessoais;

Ao professor Florival Carvalho, pela orientação e pelas inestimáveis contribuições profissionais;

Ao professor João Queiroz, pelo excelente e fundamental treinamento no simulador Aspen Plus®, por toda paciência, dedicação, atenção e maestria ao passar seus ensinamentos;

Ao professor Luiz Stragevitch, que também foi meu orientador contribuindo com o desenvolvimento dessa dissertação;

Ao engenheiro químico Thales Velho Barreto, por toda contribuição e esclarecimento sobre o tema desenvolvido nesse trabalho;

Aos Professores do DEQ-UFPE, pelos importantes ensinamentos;

A todos os integrantes do Laboratório de Combustíveis e aos colegas da pós-graduação;

Aos auxílios concedidos pela CAPES, NUQAAPE/FACEPE, INCTAA e ao PPGEQ-DEQ da UFPE;

A todos aqueles que acreditam e me incentivam a correr atrás dos meus sonhos, especialmente: meu querido pai (Cláudio Cavalcanti) e aos meus amigos Gustavo Garcia, Samuel Freitas e Patrícia Moraes.

## RESUMO

Diante da importância do etanol na matriz energética brasileira e do incentivo da política nacional para produção de biocombustíveis, a realização de pesquisas para minimizar os custos da produção de etanol e aumentar sua eficiência é importante para torná-lo mais competitivo frente aos combustíveis fósseis. Muitas vezes a implementação de novas tecnologias encontra dificuldades devido a fatores econômicos e técnicos. Nesse contexto, uma alternativa para melhorar a eficiência dos sistemas de destilação é a otimização dos processos vigentes, podendo alterar o tipo de solvente e/ou fazer modificações na estrutura da planta industrial. Assim, este trabalho teve o objetivo de simular e otimizar os processos de destilação para produzir etanol anidro. Para isto, usando o simulador Aspen Plus®, foram avaliados os desempenhos dos solventes ciclohexano, etilenoglicol e o líquido iônico metil sulfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMimMSO<sub>4</sub>), identificando as melhores condições operacionais do processo por meio de planejamentos experimentais e função de desejabilidade, visando maximizar a pureza do etanol anidro combustível e minimizar o consumo energético. Para a simulação dos processos definiu-se como modelo termodinâmico o *Non-Random Two-Liquid* (NRTL) devido à existência de componentes polares, e os dados da literatura foram utilizados para configurar as plantas dos processos. A otimização do processo de destilação azeotrópica utilizando ciclohexano foi realizada por meio de um planejamento composto central utilizando os fatores estágio de alimentação do reciclo, razão de refluxo da coluna P e a razão solvente/alimentação (S/F). A função de desejabilidade apresentou um resultado melhor apenas para recuperação de água da coluna P (elevação de 1,75%), entretanto o consumo energético aumentou em 18,6% na coluna P em relação à simulação proposta inicialmente (condições encontradas na literatura). Este resultado pode ser justificado pelo diagrama ternário que delimita uma região estreita para condições ideais de funcionamento da destilação de acordo com a variação da quantidade de solvente. Dessa forma foi considerado que o melhor resultado para esta simulação foi a proposta inicial, que resultou em uma pureza de 99,9% m/m de etanol anidro, 85,6 % m/m de água recuperada e um consumo energético de 3095 kJ.kg<sup>-1</sup> de etanol anidro produzido. Em relação ao processo de destilação extrativa utilizando etilenoglicol, utilizou-se um planejamento fatorial completo com 5 fatores: estágio de alimentação do etanol hidratado (ST-FEED), da coluna P (ST-COL P), razão S/F, razão de refluxo da coluna C (RR- COL C) e da coluna P (RR-COL P). A função de desejabilidade apresentou os melhores resultados com pureza do etanol anidro em 99,9 % m/m, recuperação de água de 96,8 % m/m e um consumo energético de 2090 kJ.kg<sup>-1</sup> de etanol anidro produzido, quando ST-FEED = 22, ST-COL P = 7, S/F = 0,65, RR-COL P = 0,5 e RR-COL C = 1,22. Quanto ao processo de destilação extrativa utilizando BMimMSO<sub>4</sub>, foi utilizado um planejamento composto central, apresentando suas respostas otimizados pela função desejabilidade quando ST-FEED = 22, a razão S/F = 0,22 e a alimentação de líquido iônico no estágio 6. Nestas condições, a pureza do etanol anidro foi de 99,9 % m/m, 94,9 % m/m de água recuperada e um consumo energético de 1636 kJ.kg<sup>-1</sup> de etanol anidro produzido. O menor consumo energético foi do processo de destilação extrativa utilizando BMimMSO<sub>4</sub> que apresentou um consumo 2,5 vezes menor em relação aos trabalhos publicados na literatura para o mesmo solvente. Em seguida, os processos de destilação extrativa utilizando etilenoglicol, e de destilação azeotrópica com ciclohexano que foi 36,2 % menor em relação à literatura. Exceto no caso da destilação azeotrópica com ciclohexano, que apresenta as restrições já mencionadas, as técnicas estatísticas multivariadas empregadas no trabalho mostraram-se efetivas para otimização dos processos estudados, levando a resultados que minimizam o consumo energético, mantendo a pureza do etanol dentro da especificação atual (maior que 99,3%).

**Palavras-Chave:** Destilação. Desejabilidade. Biocombustível. Azeótropo. Energia.

## ABSTRACT

Given the importance of ethanol in the Brazilian energy matrix and the encouragement of national policy on the production of biofuels, conducting research to minimize the costs of production and increase its efficiency is important to make ethanol more competitive against fossil fuels. Often the implementation of new technologies encounters difficulties due to economic and technical factors. Given this, one way to improve the efficiency of the distillation processes is to optimize the existing by altering the type of solvent and/or to modifying the structure of the industrial plant. Therefore, the present work has the objective of simulating and optimizing the distillation processes to produce anhydrous ethanol. For this purpose, using the Aspen Plus® simulator, the performances of the solvents cyclohexane, ethylene glycol and the methyl 1-butyl-3-methylimidazolium methyl sulfate (BMimMSO<sub>4</sub>) ionic liquid were evaluated, identifying the best operating conditions for the process, using experimental design techniques and the desirability function to maximize the purity of anhydrous ethanol fuel and minimize the consumption of energy. For the simulation of the processes the Non-Random Two-Liquid (NRTL) was defined as the thermodynamic model due to the existence of polar components, and information from the literature was used to configure the process plants. The optimization of the azeotropic distillation process using cyclohexane was carried out using a central composite design for the recycle feed stage, reflux ratio of column P, and the solvent/feed ratio (S/F) factors. The desirability function presented a better result only for water recovery of the P column (increasing 1.75%), the energy consumption, however, increased by 18.6% in the P column compared to the initial proposed simulation (conditions found in the literature). These results were confirmed by the ternary diagram delimiting a narrow region for optimal distillation operating conditions according to the variation of the amount of solvent. Thus, it was considered that the best results for this simulation were those proposed initially, which resulted in a purity of 99.9% w/w of anhydrous ethanol, 85.6% w/w of recovered water and an energy consumption of 3095 kJ.kg<sup>-1</sup> of the anhydrous ethanol produced. A factorial design was used for the extractive distillation process of ethylene glycol with 5 factors: stage of hydration ethanol feed (ST-FEED), P-column (ST-COL P), S/F ratio, reflux ratio of column C (RR-COL C), and column P (RR-COL P). The desirability function presented the best results with purity of anhydrous ethanol in 99.9% w/w, recovery of water of 96.8% w/w and an energy consumption of 2090 kJ.kg<sup>-1</sup> of anhydrous ethanol produced, when ST-FEED = 22, ST-COL P = 7, S/F = 0.65, RR-COL P = 0.5 and RR-COL C = 1.22. For the extractive distillation process using BMimMSO<sub>4</sub>, a central composite design was used, presenting the best results for the desirability function when ST-FEED = 22, S/F ratio = 0.22 and ionic liquid feed in stage 6. Under these conditions, the purity of anhydrous ethanol was 99.9% w/w, with 94.9% w/w of recovered water, and an energy consumption of 1636 kJ.kg<sup>-1</sup> of the anhydrous ethanol produced. The lowest energy consumption was from the extractive distillation process using BMimMSO<sub>4</sub>, which consumed 2.5 times less than the values found in the literature for the same solvent. The energy consumption of the extractive distillation processes using ethylene glycol, and azeotropic distillation with cyclohexane was 36.2% lower than the literature presented. Except for azeotropic distillation with cyclohexane, with the restrictions mentioned above, the multivariate statistical techniques employed in the present work were effective in the optimization of the processes evaluated, enabling detection of conditions that would minimize the energetic consumption, and maintain the purity of the ethanol according to the current specifications (above 99.3%).

**Keywords:** Distillation. Desirable. Biofuel. Azeotrope. Energy.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama temperatura-composição para a mistura etanol/água a 1 atm. ....	17
Figura 2 - Fluxograma simplificado do processo de destilação azeotrópica. ....	19
Figura 3 - Fluxograma simplificado do processo de destilação extrativa. ....	21
Figura 4 - Fluxograma de decisão para escolha do modelo termodinâmico a partir da polaridade dos componentes. ....	28
Figura 5 - Fluxograma de decisão para escolha do modelo termodinâmico para componentes polares não eletrólitos. ....	29
Figura 6 - Mapa de curvas residuais para uma mistura ternária com dois azeótropos binários de ponto de ebulição mínimo. ....	33
Figura 7 - Tipos de pontos singulares encontrados em um mapa de curvas de resíduos. ....	33
Figura 8 - Mapa de curva de resíduo para a mistura etanol / água / ciclohexano. ....	34
Figura 9 - Interpretação do mapa de curvas de resíduos em conjunto com o fluxograma. ....	35
Figura 10 - Mapa de curva de resíduo para a mistura etanol / água / etilenoglicol. ....	36
Figura 11 - Mapa de curva de resíduo para a mistura etanol / água / BMINMSO <sub>4</sub> (líquido iônico). ....	37
Figura 12 - Fluxograma do processo de destilação azeotrópica utilizando ciclohexano. ....	49
Figura 13 - Gráfico Normal de probabilidade para a variável pureza do etanol anidro no processo de destilação azeotrópica. ....	54
Figura 14 - Gráfico Normal de probabilidade para a variável pureza da água recuperada no processo de destilação azeotrópica. ....	55
Figura 15 - Gráfico Normal de probabilidade para a variável energia do refeedor da coluna C no processo de destilação azeotrópica. ....	55
Figura 16 - Gráfico Normal de probabilidade para a variável energia do refeedor da coluna P no processo de destilação azeotrópica. ....	56
Figura 17 - Resultado da função de desejabilidade para o processo de destilação azeotrópica. ....	58
Figura 18 - Fluxograma do processo de destilação extrativa utilizando etilenoglicol. ....	61

Figura 19 - Gráfico Normal de probabilidade para a variável pureza do etanol anidro no processo de destilação extrativa utilizando etilenoglicol. ....	65
Figura 20 - Gráfico Normal de probabilidade para a variável pureza da água recuperada no processo de destilação extrativa utilizando etilenoglicol. ....	66
Figura 21 - Gráfico Normal de probabilidade para a variável vazão de etilenoglicol recuperado no processo de destilação extrativa utilizando etilenoglicol.....	66
Figura 22 - Gráfico Normal de probabilidade para a energia do refeedor da coluna C no processo de destilação extrativa utilizando etilenoglicol. ....	67
Figura 23 - Gráfico Normal de probabilidade para a energia do refeedor das colunas P no processo de destilação extrativa utilizando etilenoglicol. ....	67
Figura 24 - Função de desejabilidade para o processo de destilação extrativa usando etilenoglicol. ....	69
Figura 25 - Fluxograma do processo de destilação extrativa utilizando líquido iônico.....	72
Figura 26 - Gráfico Normal de probabilidade para a variável pureza do etanol anidro no processo de destilação extrativa utilizando líquido iônico. ....	80
Figura 27 - Gráfico Normal de probabilidade para a variável energia do refeedor da coluna C no processo de destilação extrativa utilizando líquido iônico. ....	81
Figura 28 - Gráfico Normal de probabilidade para a variável energia do refeedor da coluna P no processo de destilação extrativa utilizando líquido iônico. ....	81
Figura 29 - Gráfico Normal de probabilidade para a variável pureza da água recuperada no processo de destilação extrativa utilizando líquido iônico. ....	82
Figura 30 - Resultado da função de desejabilidade para o processo de destilação extrativa utilizando líquido iônico.....	84

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Descrição dos equipamentos utilizados na simulação.....	45
Tabela 2 - Coeficientes de interação binária para mistura BMimMSO <sub>4</sub> / água e BMimMSO <sub>4</sub> / etanol.....	47
Tabela 3 - Dados de entrada das colunas de destilação azeotrópica. ....	50
Tabela 4 - Parâmetros de operação dos demais equipamentos do processo de destilação azeotrópica.....	50
Tabela 5 - Resultados da simulação do processo de destilação azeotrópica utilizando ciclohexano como solvente.....	51
Tabela 6 - Resultados da análise de sensibilidade para variação da razão S/F. ....	52
Tabela 7- Fatores do planejamento 2 <sup>5</sup> . ....	54
Tabela 8- Fatores do planejamento 2 <sup>3</sup> com face centrada. ....	57
Tabela 9 - Especificações da função desejabilidade para o processo de destilação azeotrópica. ....	57
Tabela 10 - Resultados da simulação antes e após otimização do processo de destilação azeotrópica e modificações dos fatores .....	60
Tabela 11- Dados de entrada das colunas de destilação extrativa utilizando etilenoglicol. ....	61
Tabela 12 - Resultados da simulação utilizando etilenoglicol. ....	62
Tabela 13- Fatores do planejamento 2 <sup>6</sup> . ....	65
Tabela 14 - Especificações da função desejabilidade para o processo de destilação extrativa utilizando etilenoglicol. ....	68
Tabela 15 - Resultados da simulação antes e após otimização para o processo de destilação extrativa utilizando etilenoglicol e modificações dos fatores.....	71
Tabela 16 - Dados de entrada das colunas de destilação extrativa utilizando líquido iônico...	73
Tabela 17 - Resultados da simulação utilizando BMimMSO <sub>4</sub> .....	73
Tabela 18 - Matriz de planejamento 2 <sup>4</sup> para os fatores ST-FEED, ST-LI, S/F e RR-COL e para as respostas de energia do refeedor da coluna C e P, pureza da água e do etanol anidro.....	77
Tabela 19 - Resultados da matriz de planejamento 2 <sup>3</sup> com face centrada.....	79

Tabela 20 - Especificações da função desejabilidade para o processo de destilação extrativa utilizando líquido iônico. ....	83
Tabela 21 - Resultados da simulação antes e após otimização para o processo de destilação extrativa utilizando líquido iônico e modificações dos fatores. ....	86
Tabela 22 - Comparação entre as simulações otimizadas. ....	87
Tabela 23 - Comparação com o consumo energético de outros processos. ....	89

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>ANP</b>	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
<b>CCD</b>	<i>Central Composite Design</i>
<b>DES</b>	<i>Deep Eutetic Solvents</i>
<b>EAC</b>	Etanol Anidro Combustível
<b>EHC</b>	Etanol Hidratado Combustível
<b>EUA</b>	Estados Unidos da América
<b>LI</b>	Líquido Iônico
<b>NRTL</b>	<i>Non Random Two Liquid</i>
<b>NRTL-E</b>	Electrolyte NRTL
<b>RR-COL C</b>	Razão de refluxo da coluna C
<b>RR-COL P</b>	Razão de refluxo da coluna P
<b>S/F</b>	Razão solvente/alimentação
<b>SRK</b>	<i>Soave-Redlich-Kwong</i>
<b>ST-COL P</b>	Estágio de alimentação da coluna P
<b>ST-ETGL</b>	Estágio de alimentação do etilenoglicol
<b>ST-FEED</b>	Estágio de alimentação do EHC
<b>ST-LI</b>	Estágio de alimentação do LI
<b>ST-REC</b>	Estágio de alimentação do reciclo
<b>UNIQUAC</b>	<i>UNIversal QUAsE Chemical</i>

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	16
2.1	MISTURA AZEOTRÓPICA.....	16
2.2	PRODUÇÃO DE ETANOL ANIDRO.....	17
<b>2.1.1</b>	<b>Destilação azeotrópica</b> .....	19
<b>2.2.2</b>	<b>Destilação extrativa</b> .....	21
2.2.2.1	<i>Líquidos iônicos</i> .....	23
2.3	SIMULADORES DE PROCESSOS.....	25
<b>2.3.1</b>	<b>Aspen Plus®</b> .....	26
2.4	MODELOS TERMODINÂMICOS.....	27
<b>2.4.1</b>	<b>NRTL (<i>Non Random Two Liquid</i>)</b> .....	29
2.5	MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS.....	30
<b>2.5.1</b>	<b>Sistema etanol/água/ciclohexano</b> .....	34
<b>2.5.2</b>	<b>Sistema etanol/água/etilenoglicol</b> .....	36
<b>2.5.3</b>	<b>Sistema etanol/água/líquido iônico</b> .....	36
2.6	PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS.....	37
<b>2.6.1</b>	<b>Planejamento Fatorial</b> .....	38
<b>2.6.2</b>	<b>Metodologia de superfície de resposta</b> .....	39
<b>2.6.3</b>	<b>Função de deseabilidade</b> .....	41
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	44
3.1	SIMULAÇÃO DO PROCESSO.....	44
3.2	DEFINIÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO.....	46
3.3	ANÁLISE DE SENSIBILIDADE.....	47
3.4	PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO.....	48
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	49
4.1	PROCESSO DE DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA UTILIZANDO CICLOHEXANO.....	49
<b>4.1.1</b>	<b>Simulação</b> .....	49
<b>4.1.2</b>	<b>Análise de sensibilidade</b> .....	51
4.1.2.1	<i>Razão de refluxo da coluna P</i> .....	51
4.1.2.2	<i>Razão S/F</i> .....	51

4.1.2.3	<i>Estágio de alimentação do etanol hidratado</i> .....	52
4.1.2.4	<i>Estágio de alimentação do reciclo</i> .....	53
4.1.2.5	<i>Estágio de alimentação da fase aquosa</i> .....	53
<b>4.1.3</b>	<b>Planejamento experimental</b> .....	53
<b>4.1.4</b>	<b>Comparação entre a simulação inicial e a otimizada</b> .....	53
4.2	PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA UTILIZANDO ETILENOGLICOL.....	61
<b>4.2.1</b>	<b>Simulação</b> .....	61
<b>4.2.2</b>	<b>Análise de sensibilidade</b> .....	62
4.2.2.1	<i>Razão de refluxo da coluna C</i> .....	62
4.2.2.2	<i>Razão de refluxo da coluna P</i> .....	63
4.2.2.3	<i>Razão S/F</i> .....	63
4.2.2.4	<i>Estágio de alimentação do etanol hidratado</i> .....	63
4.2.2.5	<i>Estágio de alimentação do etilenoglicol</i> .....	64
4.2.2.6	<i>Estágio de alimentação da coluna P</i> .....	64
<b>4.2.3</b>	<b>Planejamento experimental</b> .....	64
<b>4.2.4</b>	<b>Comparação entre a simulação inicial e a otimizada</b> .....	71
4.3	PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA UTILIZANDO LÍQUIDO IÔNICO.....	72
<b>4.3.1</b>	<b>Simulação</b> .....	72
<b>4.3.2</b>	<b>Análise de sensibilidade</b> .....	74
4.3.2.1	<i>Razão de refluxo da coluna C</i> .....	74
4.3.2.2	<i>Razão de refluxo da coluna P</i> .....	74
4.3.2.3	<i>Razão S/F</i> .....	74
4.3.2.4	<i>Estágio de alimentação do etanol hidratado</i> .....	75
4.3.2.5	<i>Estágio de alimentação do líquido iônico</i> .....	75
4.3.2.6	<i>Estágio de alimentação da coluna P</i> .....	75
<b>4.3.3</b>	<b>Planejamento experimental</b> .....	76
<b>4.3.4</b>	<b>Comparação entre a simulação inicial e a otimizada</b> .....	86
4.4	COMPARAÇÃO ENTRE AS SIMULAÇÕES OTIMIZADAS.....	87
<b>4.4.1</b>	<b>Comparação dos resultados obtidos com a literatura</b> .....	89
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS</b> .....	91
5.1	CONCLUSÕES.....	91
5.2	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	92

<b>REFERÊNCIAS</b> .....	93
<b>APÊNDICES</b> .....	98
<b>APÊNDICE A</b> – Resultados da análise de sensibilidade do processo de destilação azeotrópica utilizando ciclohexano.....	99
<b>APÊNDICE B</b> – Resultados da matriz de planejamento fatorial completo $2^5$ para o processo de destilação azeotrópica utilizando o solvente ciclohexano.....	101
<b>APÊNDICE C</b> – Resultados da matriz de planejamento fatorial $2^3$ com face centrada para o processo de destilação azeotrópica utilizando o solvente ciclohexano.....	103
<b>APÊNDICE D</b> – Resultados da análise de sensibilidade do processo de destilação extrativa utilizando etilenoglicol.....	104
<b>APÊNDICE E</b> – Resultados da matriz de planejamento fatorial completo $2^6$ para o processo de destilação extrativa utilizando o solvente etilenoglicol.....	107
<b>APÊNDICE F</b> – Resultados da análise de sensibilidade do processo de destilação extrativa utilizando líquido iônico.....	111

## 1 INTRODUÇÃO

A inserção dos biocombustíveis líquidos na matriz energética brasileira é consequência da crescente preocupação com as questões ambientais e da adoção de políticas públicas em reação às crises do petróleo (BRASIL, 2015). Cerca de 45% da energia e 18% dos combustíveis consumidos no Brasil já são renováveis (ANP, 2017). Os dois principais biocombustíveis líquidos usados são o etanol, obtido a partir de cana-de-açúcar, e o biodiesel, produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais que é adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis (ANP, 2017). O etanol pode ser utilizado, diretamente ou mediante alterações, em motores a combustão interna com ignição por centelha (BRASIL, 2011). É comercializado como etanol hidratado combustível (EHC), vendido nos postos de combustíveis, possui cerca de 5% (v/v) de água; e o etanol anidro combustível (EAC), que tem o teor de água em torno de 0,5% (v/v), é destinado ao distribuidor de combustíveis líquidos para mistura com a gasolina A na formulação da gasolina C, em proporção definida pela resolução ANP n° 40 de 25/10/2013. Atualmente, o percentual de etanol anidro é de 27% nas gasolinas comum e aditivada e de 25% na gasolina premium (BRASIL, 2013).

Diante da importância do etanol na matriz energética brasileira e do incentivo da política nacional para produção de biocombustíveis, a realização de pesquisas para minimizar os custos da produção de etanol e aumentar sua eficiência é importante para torná-lo mais competitivo frente aos combustíveis fósseis. A tecnologia empregada em maior escala na produção de álcool anidro está fundamentada na destilação azeotrópica ou extrativa com o uso de solventes, tais como o ciclohexano e o monoetilenoglicol. O uso do ciclohexano, apesar de ser permitido por órgãos ambientais, pode causar sérios danos à saúde humana e ao meio ambiente. Além de ser altamente inflamável, é resistente à biodegradação, tem efeito narcótico e a inalação de seus vapores e névoas irritam o aparelho respiratório. Como consequência, surgiram novas técnicas para desidratar o etanol, dentre os quais se encontram o uso de peneiras moleculares, membranas e destilação extrativa utilizando solventes menos tóxicos e mais eficazes, tais como, líquidos iônicos, glicerol, tetraetilenoglicol, soluções salinas e até mesmo misturas de solventes. No entanto, em torno de 60 a 70% das destilarias do País ainda usam o processo de desidratação com o ciclohexano (ANSELMINI, 2009).

A implementação de novas tecnologias encontra dificuldades devido a fatores econômicos e de acordo com Barreto, Coelho e Neto (2008). A engenharia de destilação, para produção de etanol no Brasil, pouco evoluiu nas últimas décadas. Nesse contexto, uma

alternativa para melhorar a eficiência dos sistemas de destilação é o redimensionamento de equipamentos já existentes na indústria. Ao longo de 30 anos, mais de uma centena de modificações no processo de desidratação do etanol proporcionaram um aumento na produtividade, atingindo até 210% sobre a capacidade nominal de produção e ressaltando a importância de novas pesquisas relacionadas ao setor sucroalcooleiro.

O processo de produção de etanol anidro é discutido detalhadamente, e esta dissertação tem o objetivo simular e otimizar o processo de destilação. Para tal fim, foi necessário dividir o objetivo em três partes: a primeira, utilizar dados da literatura e o potencial do simulador Aspen Plus® para configurar as plantas dos processos de destilação azeotrópica e extrativa, avaliando o desempenho dos solventes ciclohexano, etilenoglicol e o líquido iônico metil sulfato de 1-butil-3-metilimidazólio.

As melhores condições operacionais definidas pelo uso do simulador Aspen Plus® em geral são investigadas por meio de análises de sensibilidade, que trata cada variável de forma isolada em relação ao processo. Geralmente este tipo de análise é falha quando se estuda um fenômeno que depende de muitas variáveis, pois não basta conhecer informações isoladas, mas é necessário conhecer as relações existentes e seus efeitos antagônicos ou sinérgicos. A segunda parte deste trabalho, portanto, foi avaliar simultaneamente a relação entre várias variáveis do processo por meio de planejamentos experimentais. O alvo da otimização multivariada foi maximizar a pureza do etanol anidro combustível e minimizar o consumo energético. Por último, os processos foram confrontados em relação aos resultados otimizados dissertando as principais vantagens e desvantagens de cada processo.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

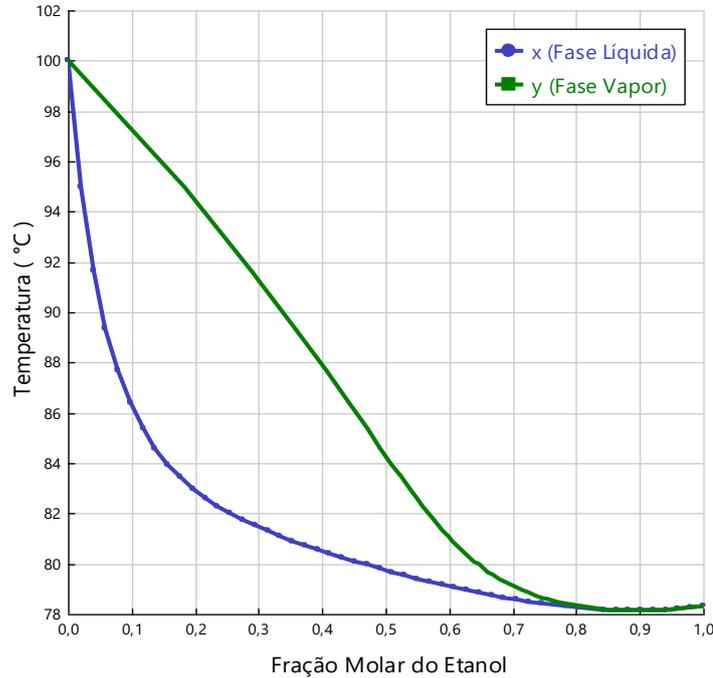
### 2.1 MISTURA AZEOTRÓPICA

A separação dos componentes de uma mistura é de grande importância na indústria química, sendo a destilação o método de separação mais utilizado atualmente. Algumas misturas, no entanto, apresentam características que dificultam ou, até mesmo, impedem a total separação de seus componentes (SOARES, 2010). É o caso do azeótropo, que é uma mistura de dois ou mais componentes, que, em proporções específicas dos constituintes, formam uma mistura com ponto de ebulição constante, e que, portanto, não podem ser separados pelo processo de destilação simples (VAN NESS; SMITH; ABBOTT, 1996).

A maior parte das misturas líquidas não é constituída de componentes ideais, logo, suas pressões de vapor não seguem a lei de Raoult. A direção do desvio da lei de Raoult pode ser correlacionada com a entalpia de mistura,  $\Delta H_{\text{mist}}$ , a diferença de entalpia entre a mistura e os componentes puros. Um desvio positivo da lei de Raoult significa que para alguns pares de componentes, o ponto de ebulição da mistura é mais baixo do que qualquer outro ponto de ebulição de qualquer dos constituintes. Nessas misturas as forças intermoleculares são mais fracas na solução do que nos componentes puros, elas formam azeótropos de ponto de ebulição mínimo, como por exemplo a mistura água e ácido perclórico. Um desvio negativo da lei de Raoult significa que o ponto de ebulição da mistura é maior do que os componentes puros. Assim, as forças intermoleculares são mais fortes na solução do que o dos componentes puros, essas misturas formam azeótropos de ponto de ebulição máximo, como por exemplo a mistura acetona e clorofórmio (ATKINS; JONES, 2006). Um azeótropo, independentemente de ser de mínimo ou de máximo de temperatura de ebulição, pode ser homogêneo ou heterogêneo. No azeótropo heterogêneo, as fases líquidas se separam quando condensadas (são imiscíveis numa faixa de composição); já no azeótropo homogêneo, quando condensado não há separação das fases líquidas (totalmente miscível), tornando a separação mais difícil (VAN NESS; SMITH; ABBOTT, 1996).

Um exemplo comum é a mistura etanol/água que forma um azeótropo homogêneo, onde há formação de uma única fase líquida em equilíbrio com a fase vapor. Na Figura 1 está representado o diagrama temperatura-composição para este sistema a 1 atm, com valores estimados pelo simulador *Aspen Plus* utilizando-se o modelo *Non Random Two Liquid* (NRTL).

Neste diagrama é possível verificar a formação do ponto de azeotropia do sistema com uma fração em mol de etanol igual a 88,0%, a 78,15°C.



**Figura 1-** Diagrama temperatura-composição para a mistura etanol/água a 1 atm.  
**Fonte:** Autor, 2017.

A separação do azeótropo etanol/água é amplamente estudada na literatura, existindo diferentes técnicas de separação para produzir etanol puro. Algumas destas técnicas serão apresentadas a seguir.

## 2.2 PRODUÇÃO DE ETANOL ANIDRO

A produção de etanol anidro combustível (EAC) pelo setor sucroalcooleiro é realizada por meio da desidratação do etanol hidratado combustível (EHC). Este é produzido pela destilação convencional e promove a concentração da mistura etanol-água até próximo à região de azeótropo, correspondendo à concentração de 92,5 a 94,6 % em massa. Como a destilação convencional não atinge concentrações superiores ao ponto de azeótropo, é necessário o processo de desidratação para obter-se o EAC, que deve possuir teor alcoólico mínimo de 99,3 % em massa, de acordo com a resolução nº 19 de 20.04.2015 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (BRASIL, 2015).

De acordo com Lee e Pahl (1985), os processos de destilação e desidratação consomem de 50 a 80 % da energia utilizada em todo processo de produção do etanol. Diante disso, existe o interesse crescente da indústria em desenvolver tecnologias de produção, com processos mais limpos e econômicos, tornando o etanol brasileiro mais sustentável e competitivo.

Dentre as principais técnicas de desidratação existentes, temos: destilação azeotrópica, destilação extrativa e adsorção em peneira molecular. De acordo com Cortez, Lora e Gómez (2008), o processo menos utilizado para produção de etanol anidro é a desidratação com peneira molecular, responsável por menos de 10% da produção nacional. Neste processo as colunas de adsorção contêm um leito formado por zeólitas para adsorver a água presente no etanol hidratado, de modo a produzir etanol anidro. As zeólitas são constituídas basicamente por hidrosilicato de alumínio contendo microporos. A configuração utilizada na indústria inclui três leitos adsorventes que operam em ciclos: enquanto a adsorção ocorre em dois leitos, o outro está em regeneração (remoção da água acumulada). A alimentação das peneiras é feita com etanol hidratado na fase vapor e uma bomba de vácuo é empregada para promover a regeneração do leito. A solução aquosa recuperada durante a regeneração é reciclada à etapa de destilação, uma vez que contém significativa quantidade de etanol. Esta tecnologia possui elevado custo de investimento, mas tem como vantagens a produção de álcool anidro de alta qualidade, sem contaminação por solvente e menor consumo energético quando comparado a processos baseados em destilação. Apesar do custo, a peneira molecular está se tornando o grande destaque nos processos de desidratação alcoólica das novas unidades produtoras (CGEE, 2009).

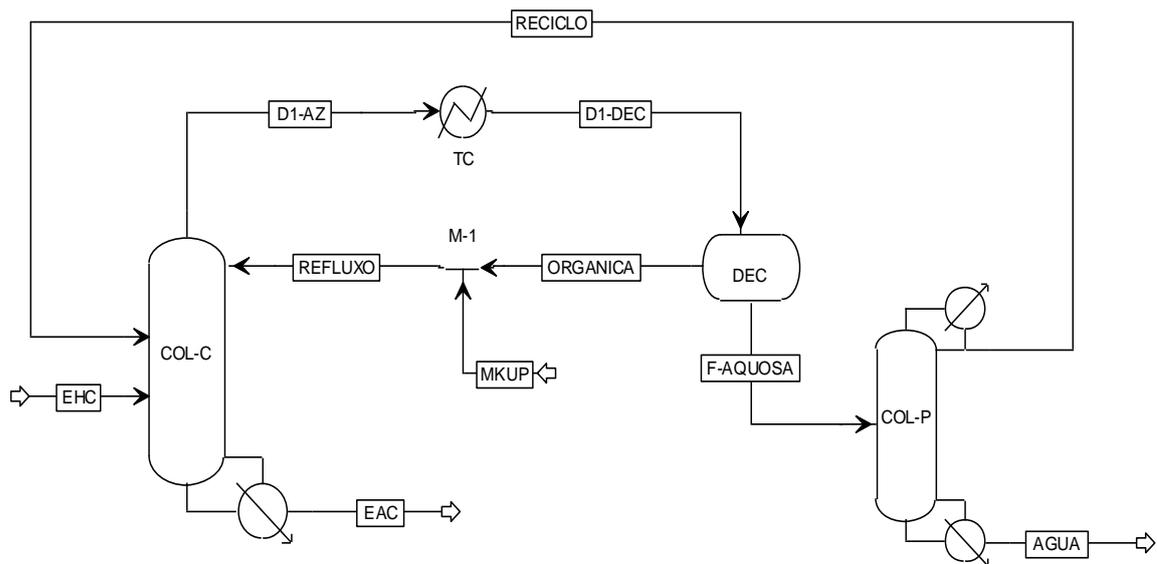
As tecnologias mais utilizadas atualmente são: a destilação extrativa, responsável por aproximadamente 25 % da produção nacional; e a destilação azeotrópica, que responde por todo o resto, quase 70% do total de álcool anidro produzido no Brasil (CORTEZ; LORA; GOMES, 2008).

Nesta dissertação foram utilizados os processos de destilação azeotrópica e extrativa para simular a produção de etanol anidro combustível. A seguir, serão descritos tais processos.

### 2.2.1 Destilação azeotrópica

A destilação azeotrópica consiste na adição de um terceiro componente (solvente) com a finalidade de formar um novo azeótropo com um ou mais dos componentes presentes inicialmente na mistura. O novo azeótropo formado deve ser heterogêneo, de modo a provocar a formação de duas fases líquidas após condensação da corrente de vapor. O novo azeótropo formado é retirado no topo (azeótropo de mínimo) ou no fundo (azeótropo de máximo) da coluna, enquanto um dos componentes da mistura original é obtido puro na outra extremidade da coluna. Uma segunda coluna deve ser utilizada para recuperação do solvente (HOLLAND, 1997; BRITO, 1997).

A Figura 2 apresenta um fluxograma simplificado do processo de destilação azeotrópica heterogênea com formação de azeótropo de mínimo, como ocorre na produção de etanol anidro com ciclohexano.



<b>AGUA</b>	Corrente de água	<b>DEC</b>	Decantador	<b>MKUP</b>	Corrente de solvente puro
<b>COL-C</b>	Coluna de desidratação ou coluna C	<b>EAC</b>	Corrente de etanol anidro combustível	<b>ORGANICA</b>	Corrente da fase orgânica
<b>COL-P</b>	Coluna de recuperação do solvente ou coluna P	<b>EHC</b>	Corrente de etanol hidratado combustível	<b>RECICLO</b>	Corrente de reciclo
<b>D1-AZ</b>	Destilado que sai da coluna C	<b>F-AQUOSA</b>	Corrente de fase aquosa	<b>REFLUXO</b>	Corrente de refluxo
<b>D1-DEC</b>	Destilado que sai do TC para o DEC	<b>M-1</b>	Misturador	<b>TC</b>	Trocador de calor

**Figura 2** - Fluxograma simplificado do processo de destilação azeotrópica.

**Fonte:** Autor, 2017.

O processo é formado por duas colunas de destilação: a primeira coluna é chamada de coluna azeotrópica (COL-C), responsável pelo aumento da concentração do etanol e é alimentada pelas correntes de etanol hidratado combustível, refluxo e reciclo. O produto de base da coluna é o etanol anidro combustível, enquanto que no produto de topo temos uma mistura de solvente, etanol e água que é enviada para um decantador onde é separada em duas fases: orgânica e aquosa. A maioria do solvente é recuperada na fase orgânica que retorna para a coluna C por meio da corrente de refluxo, onde possíveis perdas de solvente são recuperadas pela adição de solvente puro por meio da corrente MKUP. Já a fase aquosa é a corrente de alimentação da coluna P, responsável pela recuperação do solvente, cujo produto de base é a água recuperada e o produto de topo uma mistura de etanol e ciclohexano que é reciclada para coluna C.

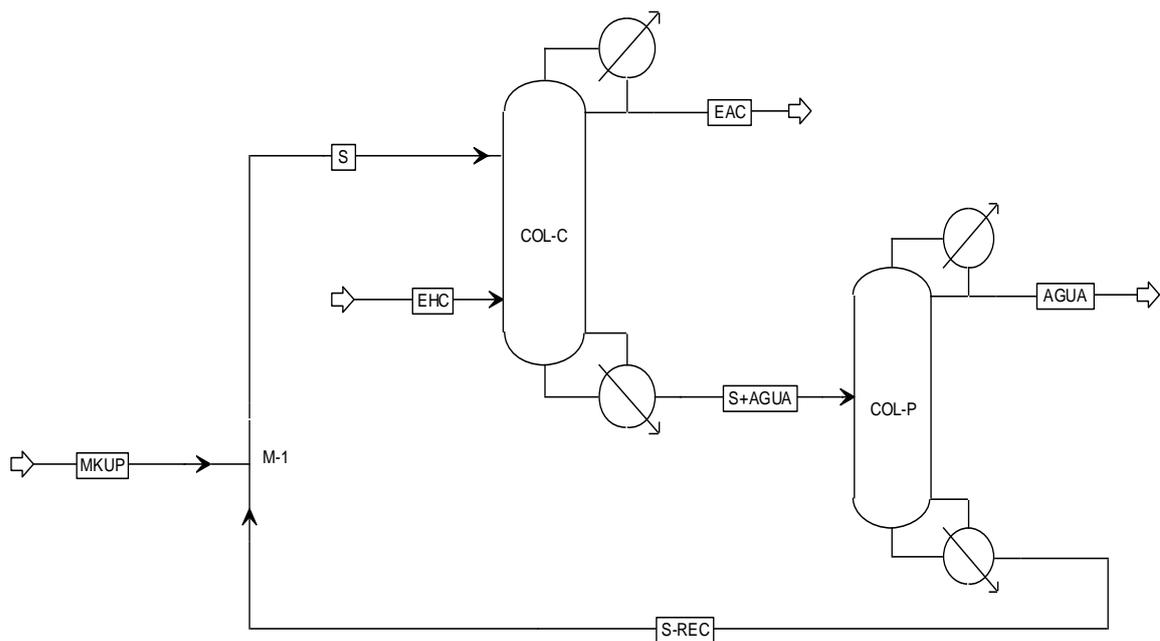
Durante muitos anos o benzeno foi utilizado como solvente na separação do sistema etanol/água. Entretanto, como o benzeno é um composto cancerígeno, seu uso foi proibido e a partir de 1997 tornou-se obrigatória a utilização de outros métodos de produção de álcool anidro. Hoje, a maior parte das usinas que utilizavam o processo de destilação azeotrópica com benzeno como solvente emprega o processo de destilação azeotrópica com ciclohexano, que permite a utilização da infraestrutura preexistente (DIAS, 2008).

A obtenção industrial do etanol anidro vem sendo estudada com o intuito de buscar o melhor solvente e diminuir o consumo energético do processo. O trabalho de Chianese e Zinnamosca publicado em 1990, quando ainda era permitido o uso de benzeno como solvente, realizou um estudo comparativo sobre o processo desidratação do álcool por destilação azeotrópica utilizando benzeno e destilação extrativa com gasolina, e ainda propuseram um novo processo de desidratação baseado na mistura dos solventes benzeno e n-octano. O principal resultado desse trabalho foi a comparação do consumo energético dos solventes benzeno, gasolina e benzeno/n-octano, obtendo respectivamente, 1160, 760 e 1000 kcal.kg<sup>-1</sup> de etanol. Esse estudo mostrou que a mistura de solventes proposta permitiu uma diminuição do consumo de energia do processo.

A literatura é carente de artigos científicos que estudem a desidratação do etanol utilizando ciclohexano como solvente. Esse fato pode ser justificado devido à preocupação crescente com o meio ambiente, levando à tendência em substituir solventes tóxicos por solventes mais limpos, visando a economia energética e aumento da pureza do etanol anidro. Um outro processo para produzir etanol anidro é a destilação extrativa, que utiliza solventes menos tóxicos e é amplamente estudada na literatura.

### 2.2.2 Destilação extrativa

Na destilação extrativa um terceiro componente (solvente) é adicionado à mistura original azeotrópica de modo a alterar a volatilidade relativa dos componentes da mistura e, conseqüentemente, o equilíbrio líquido-vapor dos componentes originais (HOLLAND, 1997; DIAS, 2008). Este solvente possui um ponto de ebulição elevado, maior do que o ponto de ebulição dos componentes a serem separados, o que tornaria impossível a formação de novos azeótropos no sistema. Ao contrário da destilação azeotrópica, a adição do solvente não forma um novo azeótropo, ou seja, não existe separação de fases líquidas. Essa ausência de azeótropos é uma facilidade em relação à recuperação do solvente mediante a destilação fracionada, tornando a destilação extrativa um processo mais simples do que a destilação azeotrópica (HOLLAND, 1997; FIGUEIRÊDO, 2009). A Figura 3 apresenta um fluxograma simplificado do processo de destilação extrativa.



<b>AGUA</b>	Corrente de água	<b>M-1</b>	Misturador
<b>COL-C</b>	Coluna de desidratação ou coluna C	<b>MKUP</b>	Corrente de solvente puro
<b>COL-P</b>	Coluna de recuperação do solvente ou coluna P	<b>S</b>	Corrente de solvente
<b>EAC</b>	Etanol anidro combustível	<b>S+AGUA</b>	Corrente de solvente e água
<b>EHC</b>	Etanol hidratado combustível	<b>S-REC</b>	Corrente de solvente reciclado

**Figura 3** - Fluxograma simplificado do processo de destilação extrativa.

**Fonte:** Autor, 2017.

O processo é composto pela coluna de destilação extrativa (coluna C), que tem como entrada as correntes de etanol hidratado combustível (EHC) e o solvente (S). O produto de topo é o etanol anidro combustível e como produto de base uma mistura de água e solvente (S+AGUA) que é a corrente de entrada da segunda coluna, coluna de recuperação do solvente (coluna P). A coluna P separa a água, que sai no topo da coluna, do solvente que é recuperado na base (S-REC) e é reciclado para coluna C. Perdas são compensadas com a corrente MKUP contendo o solvente puro.

Existem vários trabalhos na literatura com exemplos de solventes para destilação extrativa, como por exemplo Uyazán *et al.* (2006), que simularam o processo de destilação extrativa do etanol utilizando glicerol como agente de separação. As simulações foram realizadas com o simulador de processos Aspen Plus® envolvendo colunas de destilação, desidratação e uma coluna de recuperação do glicerol. A principal avaliação dos autores foi sobre a razão de refluxo, que deve ser baixa com o fim de manter uma relação adequada de etanol/glicerol ao longo da coluna garantindo o efeito do solvente sobre as volatilidades relativas da mistura a ser separada. As respostas estudadas foram a composição molar do etanol no destilado da coluna de desidratação e o consumo energético do processo. Os autores determinaram as condições de operação mais convenientes para o processo e afirmaram que o gasto energético do processo simulado é competitivo frente a outras técnicas de desidratação. Ainda compararam o consumo global do processo, que foi de  $1473 \text{ kJ.kg}^{-1}$  de etanol produzido, com outros autores, inclusive com o trabalho de Chianese e Zinamosca (1990), apresentando uma diminuição de 30% do consumo energético.

Outro solvente foi estudado por Gil *et al.* (2008), que simularam o processo de destilação extrativa para desidratação de etanol utilizando uma mistura de etilenoglicol e cloreto de cálcio como agente extrator. Os coeficientes de atividade utilizados para descrever o equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol/água/etilenoglicol/cloreto de cálcio foram calculados pela equação NRTL-E e validados com dados experimentais. A simulação foi realizada utilizando o simulador Aspen Plus®, usando duas colunas: destilação extrativa e de recuperação. Obteve-se destilado com até 99,5% de etanol para razão molar solvente/ alimentação de 0,3, razão de refluxo molar de 0,35, 18 estágios teóricos, estágio de alimentação 12, estágio de alimentação do solvente 3 e uma temperatura de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  para alimentação do solvente. Em relação ao consumo de energia, obteve-se uma redução substancial em comparação com processos convencionais e mais uma vez cita o trabalho de Chianese e Zinamosca (1990), obtendo uma redução de 29 % do consumo energético.

Outra proposta foi feita por Ravagnani *et al.* (2009), que utilizaram como solvente o etilenoglicol e o tetraetilenoglicol para a destilação extrativa obtendo etanol anidro. Os autores afirmam que o etilenoglicol é o solvente usualmente utilizado nas indústrias, mas este tem provocado sérios problemas ambientais devido à sua toxicidade. Dessa forma é proposto um novo solvente para substituí-lo, o tetraetilenoglicol, que não forma novos azeótropos com etanol e/ou com água e é completamente miscível na mistura. Por meio de um programa computacional, desenvolvido na linguagem Fortran, foram calculadas curvas de resíduo para os sistemas etanol/água/etilenoglicol e etanol/água/tetraetilenoglicol para observar o comportamento de operação das colunas de destilação. O processo foi simulado utilizando o simulador HYSYS<sup>TM</sup>, com a composição da corrente de alimentação de 85% de etanol e 15% de água (em base molar) e as correntes de alimentação de solvente puros tiveram suas posições parametricamente otimizadas. O principal resultado obtido foi que o sistema com tetraetilenoglicol como solvente precisa de mais energia do que o sistema com etilenoglicol. Além disso, é necessário mais tetraetilenoglicol do que o etilenoglicol. Além do mais, quando o solvente é tetraetilenoglicol, a coluna extrativa pode ser maior. Ou seja, o solvente proposto apresentou maior consumo energético, maior volume de solvente e ainda será preciso gastos adicionais com equipamento. Os autores defendendo a questão ambiental, justificam o uso do tetraetilenoglicol por não ser tóxico em comparação com o etilenoglicol que é extremamente tóxico.

Uma nova tendência é o uso de líquidos iônicos. Representam uma nova classe de solventes e são geralmente definidos como sais orgânicos, não voláteis e líquidos abaixo de 100 °C. Eles possuem a vantagem de ter uma boa habilidade para separação, fácil manuseio e baixa contaminação nos produtos destilados. A literatura apresenta vários trabalhos que estudam o equilíbrio de fases da mistura etanol/água/líquido iônico, mostrando que é termodinamicamente possível obter etanol anidro usando líquidos iônicos.

#### 2.2.2.1 Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos (LI) são geralmente definidos como uma classe de sais orgânicos com um ponto de fusão inferior a 100 °C, no qual seus íons estão fracamente coordenados evitando a formação de uma rede cristalina estável. Eles possuem na sua composição uma combinação de cátions orgânicos de baixa simetria e uma variedade de ânions orgânicos e inorgânicos. O número de possíveis combinações cátion-ânion é muito elevado, estima-se que

superior a  $10^{12}$  (BRANCO, 2015). Já existe um grande número de combinações estudadas experimentalmente. Dentro das várias classes de cátions, pode-se encontrar metilimidazólio (mim), piridínio (Py), pirrolidínio (Pyr), piperidínio (Pip), morfolínio (Morp), amônio quaternário (Qamm), fosfônio quaternário (QPhosp) e guanidínio. Estes cátions podem ser encontrados em combinação com ânions como: halogênios, bis(trifluoro metil sulfonil) imida, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, metilsulfato, dicianamida, acetato, acesulfame-K e sacarina, entre outros (FRADE; AFONSO, 2010).

Os LI possuem baixa pressão de vapor, baixa viscosidade e elevada estabilidade térmica, devido principalmente à sua composição estrutural (SEILER *et al.*, 2004). Eles são utilizados principalmente em substituição aos solventes orgânicos convencionais (voláteis e tóxicos), podendo ser uma alternativa para diminuir a poluição ambiental, evitando a emissão de componentes orgânicos voláteis ao meio ambiente.

No âmbito da engenharia química, são investigadas aplicações do LI em extrações seletivas, na alteração de equilíbrio de fases e também na quebra de azeótropos. Vários autores têm estudado o equilíbrio de misturas etanol/água/LI, mostrando que é termodinamicamente possível obter etanol anidro usando líquido iônico. Alguns exemplos de líquidos iônicos utilizados para desidratação do etanol são: tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazol e de 1-etil-3-metilimidazol (JORK *et al.*, 2004), cloreto de 1-butil-3-metilimidazol (CALVAR *et al.*, 2006), dietil fosfato de 1-etil-3-etilimidazol (JIANG *et al.*, 2007), cloreto de 1-hexil-3-metilimidazol (ZHANG *et al.*, 2009).

Figuerola *et al.* (2012) realizaram um estudo computacional sobre destilação extrativa utilizando líquidos iônicos visando melhorar as propriedades de separação e diminuir o consumo de energia comparando com os processos convencionais reportados na literatura, dentre eles Chianese e Zinamosca (1990) e Gil *et al.* (2008) que foram comentados anteriormente. Os dados de equilíbrio ternário líquido-vapor foram utilizados da literatura e o processo de modelagem e simulação foi por meio do simulador Aspen Plus. Do ponto de vista energético, as simulações não obtiveram resultados atrativos, mesmo assim os líquidos iônicos mostraram uma enorme vantagem em relação à pureza dos produtos destilados e alto percentual de etanol recuperado, cerca de 95%. O menor consumo de energia por quilograma de etanol purificado foi de  $3008 \text{ kJ.kg}^{-1}$  de etanol anidro para o cloreto de 1-hexil-3-metilimidazol. Por outro lado, o maior consumo de energia por quilograma de etanol purificado foi de  $606 \text{ kJ.kg}^{-1}$  de etanol anidro usando o tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazol.

Zhu *et al.* (2016) investigaram o processo de destilação extrativa, comparando os LI à base de imidazólio, 1-etil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato ([EMIM] [BF4]) e 1-butil-3-

metilimidazólio tetrafluoroborato ([BMIM] [BF<sub>4</sub>]), como solventes para desidratação do etanol. Utilizaram o simulador Aspen Plus para avaliar a viabilidade do processo, determinar as principais condições de operação, calcular os parâmetros das equações de propriedades físicas e o equilíbrio de fases por meio do modelo NRTL (*Non-RandomTwo-Liquidmodel*) e otimizar o processo de forma univariada por meio de análise de sensibilidade. Por meio da análise da curva de resíduo chegaram à conclusão que o líquido iônico [EMIM] [BF<sub>4</sub>] foi melhor em comparação ao [BMIM] [BF<sub>4</sub>], pois ele resultou em uma menor razão LI/alimentação, maior seletividade e menor consumo de energia. Após comparações, os autores utilizaram o [EMIM] [BF<sub>4</sub>] como o solvente para avaliar o potencial de destilação extrativa para desidratação com etanol. Os resultados mostraram que a pureza do destilado do etanol foi superior a 99,9% molar e revelou a vantagem de redução do consumo energético em comparação com o processo de destilação extrativa usando solventes convencionais como o etileno glicol e o glicerol.

### 2.3 SIMULADORES DE PROCESSOS

Um simulador de processo é um *software* que tem o objetivo de representar um processo químico ou físico através de um modelo matemático que envolve o cálculo de balanço de massa e energia, juntamente com equilíbrio de fases, equações de transporte e cinética química. O modelo matemático empregado na simulação de processo contém equações algébricas lineares, não-lineares e diferenciais, que representam equipamentos ou operações de processo, propriedades físico-químicas, conexões entre o equipamento, operações e suas especificações (CHAVES *et al.*, 2016).

Tudo isso é feito em busca do estabelecimento (previsão) do comportamento de um processo de estrutura conhecida, em que alguns dados preliminares dos equipamentos que constituem o processo são conhecidos. A análise do processo baseia-se num modelo matemático integrado por um grupo de equações que associam variáveis de processo, como temperatura, pressão, vazões e composições, com áreas de superfície, configuração geométrica, pontos de válvulas (CHAVES *et al.*, 2016).

Os simuladores de processos comerciais mais conhecidos são: SPEED UP®, ASPEN PLUS®, DESIGN II®, HYSYM®, ASPEN HYSYS®, CHEMCAD® e PRO II®. Esses simuladores permitem:

- ✓ Prever o comportamento de um processo;

- ✓ Analisar de forma simultânea diferentes casos, alterando os valores de variáveis operacionais;
- ✓ Otimizar as condições de operação de plantas novas ou existentes;
- ✓ Acompanhar uma planta química durante toda a sua vida útil, a fim de prever extensões ou melhorias no processo;
- ✓ Realizar cálculos de equilíbrio e balanço de massa e energia;
- ✓ Gerar propriedades termodinâmicas;
- ✓ Dimensionar colunas de destilação: número de pratos, cálculo de diâmetro, análise hidráulica;
- ✓ Gerar fluxogramas de processo.

Simuladores como *Aspen Plus* e *Hysys* têm sido bastante utilizados, tanto na universidade como na indústria, por apresentarem um robusto banco de dados termodinâmicos. Simular processos é fundamental para o engenheiro químico que deseja buscar inovações e otimizações dos processos químicos (SOUZA, 2011).

### 2.3.1 Aspen Plus®

O programa computacional foi desenvolvido originalmente pelo Instituto de Tecnologia de Massachusetts para o Departamento de Energia dos EUA para avaliar tecnologias de combustível sintético. Atualmente o *software* Aspen Plus® é comercializado pela Aspen Tech, e é utilizado para simulação e modelagem de processos químicos. Tais simulações são realizadas através da especificação dos fluxos de matéria, trabalho e calor, e das operações unitárias envolvidas no processo. O programa disponibiliza blocos que simulam várias operações unitárias empregadas em um fluxograma, entre eles constam: reatores, trocadores de calor, colunas de destilação, separadores, bombas, entre outros. Juntamente com a sua grande base de dados de propriedades físicas de componentes puros, o processo é criado e os algoritmos de convergência resolvem equações de balanço de massa e energia do processo simulado (MAGNUSSON, 2006).

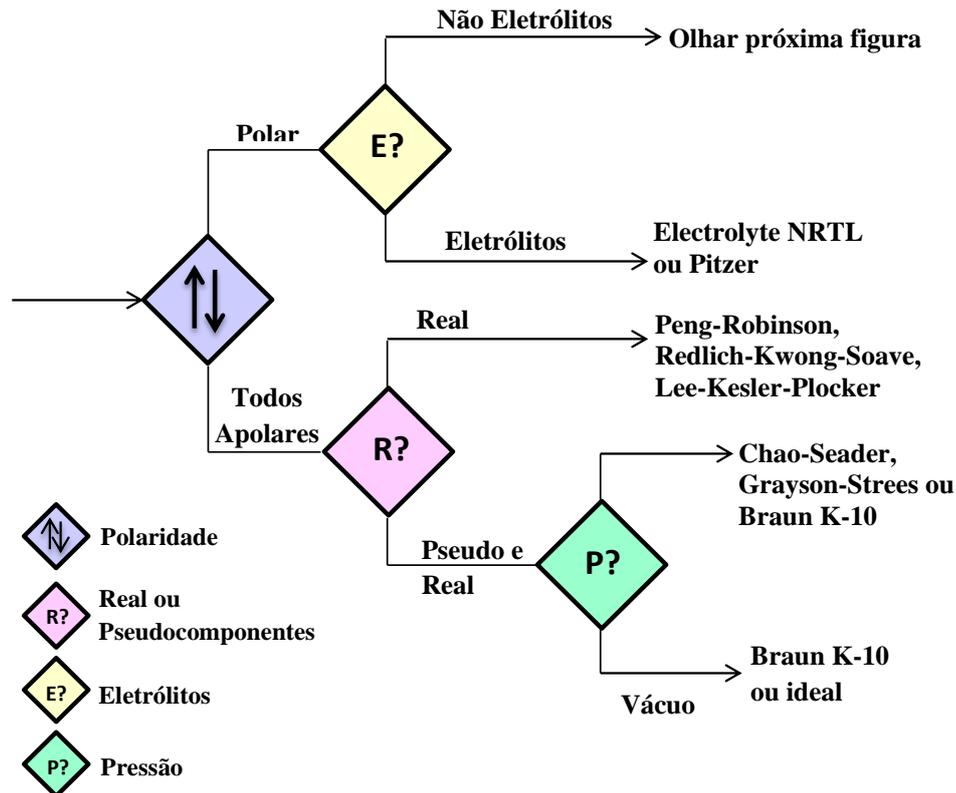
Por meio desta ferramenta pode-se fazer estimativa e regressão de propriedades físico-químicas, ajuste de modelos de simulação, dimensionamento de equipamentos, análise de custos, otimização de processos, geração de gráficos e tabelas, análises de sensibilidade.

## 2.4 MODELOS TERMODINÂMICOS

Um modelo termodinâmico é um conjunto de equações que permitem a estimativa de propriedades dos componentes puros e da mistura. A seleção do modelo termodinâmico é uma etapa fundamental para representar processos químicos, estimando com precisão as propriedades físico-químicas das substâncias que interagem no processo (SATYRO, 2008).

Existem quatro grupos principais de modelos termodinâmicos: o modelo ideal, os modelos de coeficientes de atividade, as equações de estado e os métodos especiais. Os modelos de coeficientes de atividade são especialmente úteis para descrever a não-idealidade na fase líquida, enquanto as equações de estado são usadas para calcular a não-idealidade na fase de vapor. No entanto, em algumas condições, as equações de estado podem ser extrapoladas para a fase líquida, e os modelos de coeficientes de atividade para a fase sólida. Normalmente, ambos os métodos são utilizados para determinar a fugacidade na fase líquida (CHAVES *et al.*, 2016). Alguns exemplos de modelos termodinâmicos são o NRTL (*Non Random Two Liquid*), UNIQUAC (*UNIversal QUase Chemical*), Wilson, Peng-Robinson, SRK (*Soave-Redlich-Kwong*), Pitzer, Chao-Seader.

Para realizar uma seleção adequada, muitos artigos e livros sobre esse assunto foram publicados. O método mais reconhecido é o desenvolvido pelo engenheiro da tecnologia Aspen, Eric Carlson, que resume alguns parâmetros principais para a seleção do modelo termodinâmico. As Figuras 4 e 5 apresentam fluxogramas de decisão que auxiliam na escolha do modelo termodinâmico de acordo com as propriedades dos componentes.



**Figura 4-** Fluxograma de decisão para escolha do modelo termodinâmico a partir da polaridade dos componentes.

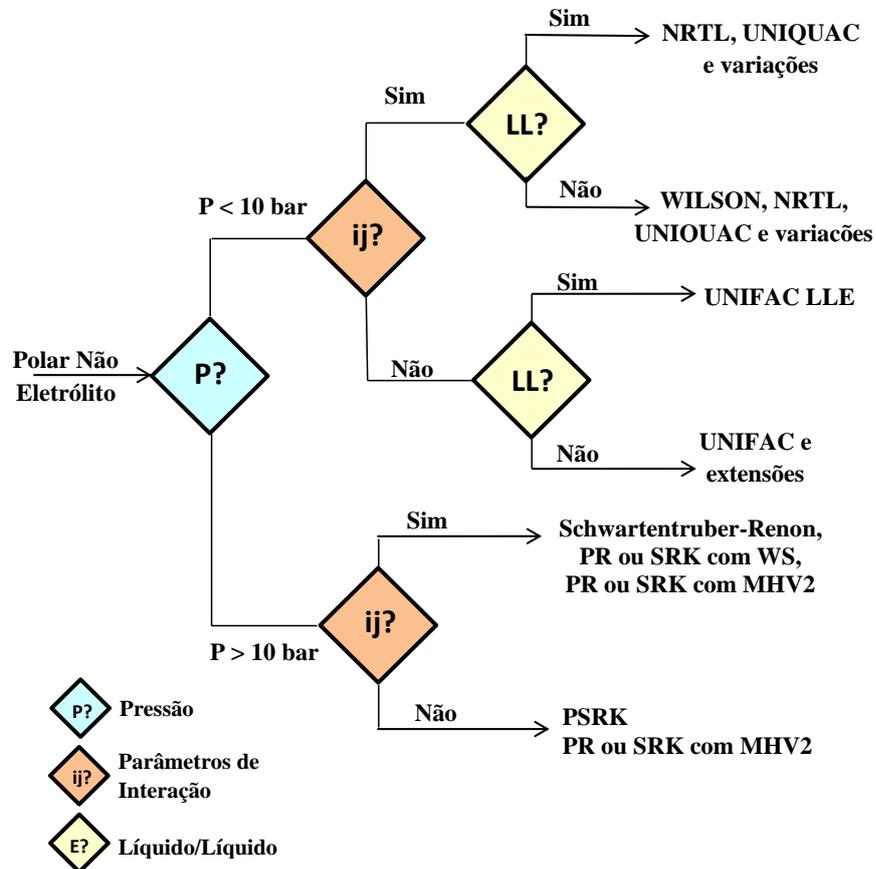
**Fonte:** Adaptado CARLSON, 1996.

Na Figura 4, o primeiro critério a ter em conta para a seleção do modelo termodinâmico é a polaridade dos componentes. A polaridade é um aspecto importante, pois determina o tipo de interação molecular que pode ocorrer entre as substâncias. Pode-se deduzir que, se a polaridade for alta, a interação é forte. O caminho polar deve ser selecionado, mesmo que apenas um dos componentes seja polar. O segundo parâmetro tomado em consideração depende do primeiro; deve ser considerada a presença de eletrólitos na mistura polar, que leva a escolha dos modelos de Pitzer ou Electrolyte NRTL. Este parâmetro é relevante porque as misturas eletrolíticas são constituídas por íons. Seu comportamento gera a necessidade de incorporar rotinas de cálculo em equilíbrio iônico, quando estas estão disponíveis. As aplicações deste tipo de misturas são várias: lavagem de cinzas, neutralizações, produção de ácido e precipitação de sal (CHAVES *et al.*, 2016).

Já para substâncias apolares, a existência de pseudocomponentes deve ser considerada. Um pseudocomponente é utilizado nos casos de misturas apolares complexas, como é o caso do petróleo. Ele tem a função de simplificar a representação de um conjunto de componentes e ajustar o modelo por meio de propriedades físico-químicas similares. As propriedades desses

pseudocomponentes são obtidas como a média das propriedades de cada componente da mistura (CHAVES *et al.*, 2016).

Na Figura 5 é ilustrado o fluxograma subsequente para uma mistura polar de não eletrólito.



**Figura 5-** Fluxograma de decisão para escolha do modelo termodinâmico para componentes polares não eletrólitos.

**Fonte:** Adaptado CARLSON, 1996.

Sabendo-se que o sistema de estudo dessa dissertação é a mistura azeotrópica etanol/água, com auxílio do fluxograma decisório proposto por Eric Carlson, foi utilizado o modelo termodinâmico NRTL. Sendo assim, a seguir será realizada uma descrição detalhada desse modelo.

#### 2.4.1 NRTL (*Non Random Two Liquid*)

O modelo NRTL foi desenvolvido por Renon e Prausnitz em 1968. Este modelo termodinâmico oferece vantagens na representação especialmente de misturas fortemente não-ideais e de sistema parcialmente miscíveis. O coeficiente de atividade para uma solução multicomponente expresso em termos do modelo de NRTL é dado por:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ij} x_j}{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k} + \sum_{j=1}^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^N x_l \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k} \right) \quad (1)$$

em que  $N$  representa o número de componentes do sistema,  $x$  a fração em mol e,  $\tau_{ij}$  e  $G_{ij}$  representados pelas seguintes equações:

$$\tau_{ij} = \frac{(g_{ij} - g_{jj})}{RT}, \quad \tau_{ij} \neq \tau_{ji} \quad (2)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}), \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (3)$$

Pode-se representar o termo  $(g_{ij} - g_{ji})/R$  por  $a_{ij}$  e  $(g_{ji} - g_{ij})/R$  por  $a_{ji}$ , sendo  $R$  a constante dos gases. Assim, este modelo apresenta três parâmetros ajustáveis para cada par binário ( $a_{ji}$ ,  $a_{ij}$  e  $\alpha_{ij}$ ). Os parâmetros  $a_{ij}$  e  $a_{ji}$  estão relacionados à energia característica da interação entre as moléculas do tipo  $i$  e  $j$ , e, o parâmetro  $\alpha_{ij}$ , está relacionado com a não aleatoriedade da mistura. Em termos de energia livre de Gibbs de excesso ( $G^E$ ), o modelo NRTL é dado por:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^N G_{ki} x_k} \quad (4)$$

## 2.5 MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS

Os sistemas de destilação geralmente são projetados por simulação ou apenas pelo processo de tentativa e erro, onde é necessário assumir uma configuração inicial para a coluna e estimar todos os parâmetros de operação. Hoje em dia, vários simuladores comerciais proporcionam a possibilidade de projetar colunas de destilação utilizando a ferramenta mapas de curvas residuais. Esta ferramenta permite testar a viabilidade de uma separação de misturas e, portanto, é bastante útil na concepção de processos de destilação (CHAVES *et al.*, 2016).

Uma curva residual descreve a variação da composição da fase líquida de uma mistura durante a evaporação contínua na condição de equilíbrio líquido-vapor. Várias curvas residuais para um único sistema são chamadas de mapa de curvas residuais. Eles são normalmente utilizados para examinar misturas ternárias que não podem ser facilmente separadas por

destilação devido a pontos azeotrópicos ou volatilidades relativas muito próximas (CHAVES *et al.*, 2016).

Considerando uma destilação simples, onde o vapor que abandona o recipiente está em equilíbrio com líquido, para atender o balanço de massa na Equação 5, a taxa em que o líquido desaparece é a mesma em que o vapor escapa:

$$\frac{dL}{dt} = -V \quad (5)$$

em que  $L$  representa o número total de mols do líquido remanescente e  $V$  é a vazão molar de vapor. Da mesma forma, o balanço de massa para um componente  $i$  leva a:

$$\frac{d(Lx_i)}{dt} = -Vy_i \quad (6)$$

para  $i = 1, 2, 3, \dots, N - 1$  componentes, em que  $N$  é o número de componentes da mistura. Expandindo a Equação 6 tem-se:

$$L \frac{dx_i}{dt} + x_i \frac{d(L)}{dt} = -Vy_i \quad (7)$$

Substituindo a Equação 5 em 7 e reorganizando, tem-se:

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{V}{L} (x_i - y_i) \quad (8)$$

L e V variam com o tempo. Sendo o principal interesse o conhecimento do mapa das curvas de resíduos e, especificamente, a mudança relativa da composição, os cálculos podem ser simplificados pela introdução de uma variável tempo modificado, da seguinte maneira:

$$D\xi = \frac{V}{L} dt \quad (9)$$

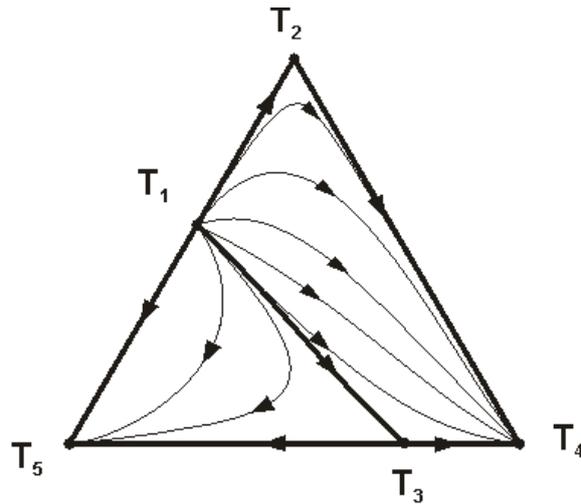
em que,  $\xi$  é uma variável adimensional que varia entre 0 e  $+\infty$ . Quando  $t = 0$ ,  $\xi = 0$ , e quando  $t = t_f$ ,  $\xi = \infty$ .

Reorganizando a Equação 8, tem-se:

$$\frac{dX}{d\xi} = X - Y \quad (10)$$

X representa o vetor de  $N - 1$  frações em mol independentes da fase líquida e Y corresponde ao vetor das frações em mol da fase vapor em equilíbrio com a fase líquida.

A Figura 6 mostra um mapa de curvas residuais qualitativas para um sistema com dois azeótropos binários, onde  $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5 < T_6$ . A direção das setas é a de aumentar os pontos de ebulição, isto é, as curvas começam a partir de um componente puro ou azeótropo com um ponto de ebulição mais baixo e atingem um componente puro ou azeótropo com maior ponto de ebulição. Neste caso, todas as curvas começam a partir do azeótropo do ponto de ebulição mínimo, e há um deles que termina no outro azeótropo. Esta é uma curva de resíduos especiais, que é chamado de limite de destilação simples, uma vez que divide a região ternária em duas regiões de destilação separadas, de modo que as linhas de cada região terminem no mesmo componente e as linhas de diferentes regiões, terminam em diferentes componentes (UA, 2017).

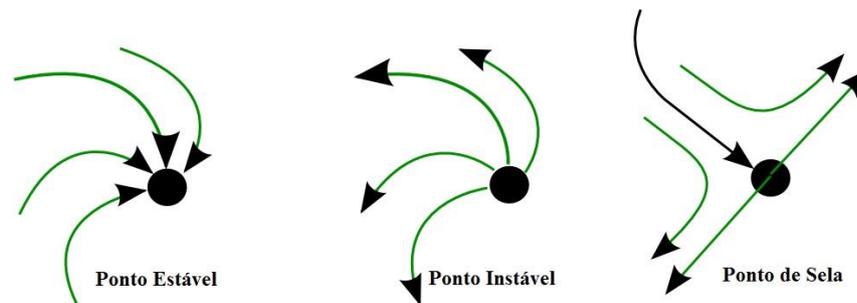


**Figura 6-** Mapa de curvas residuais para uma mistura ternária com dois azeótropos binários de ponto de ebulição mínimo.

**Fonte:** UA, 2017.

Uma região de destilação é definida como a zona de composição simples em que todas as curvas de resíduos se originam no mesmo azeótropo ou composto puro de ponto de ebulição mínimo e terminam no mesmo azeótropo ou componente de ponto puro de ebulição máximo (UA, 2017).

Em um diagrama triangular, todos os vértices (componentes puros) e pontos representativos de azeótropos são pontos singulares ou pontos fixos das curvas de resíduos em que  $dX/d\xi = 0$ . A Figura 7 apresenta três situações distintas sobre o tipo de pontos singulares que podem ser encontrados em um mapa de curvas de resíduos.



**Figura 7 -** Tipos de pontos singulares encontrados em um mapa de curvas de resíduos.

**Fonte:** WIDAGDO; SEIDER, 1996.

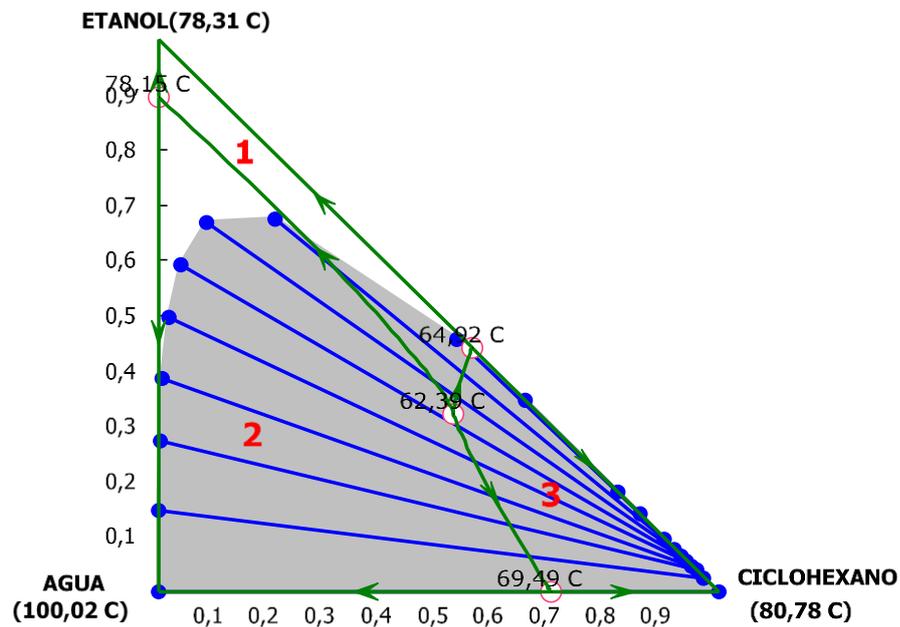
No primeiro caso, o ponto singular é um nó estável. É o componente puro ou azeótropo com o ponto de ebulição mais alto e é o ponto onde todas as curvas de resíduos de uma região terminam. O segundo caso é o nó estável, é um ponto de origem de todas as curvas de uma região. Portanto, é o ponto do ponto de ebulição local mais baixo. E o último caso é o ponto de

sela, onde as curvas de resíduos abordam esses pontos e depois se afastam (CHAVES *et al.*, 2016; UA, 2017).

A seguir serão abordados os mapas de curva de resíduos estudados nessa dissertação.

### 2.5.1 Sistema etanol/água/ciclohexano

O mapa de curva de resíduo para a mistura etanol/água/ciclohexano a 1 atm e 35 °C, obtido no simulador Aspen utilizando o modelo NRTL, é apresentado na Figura 8.



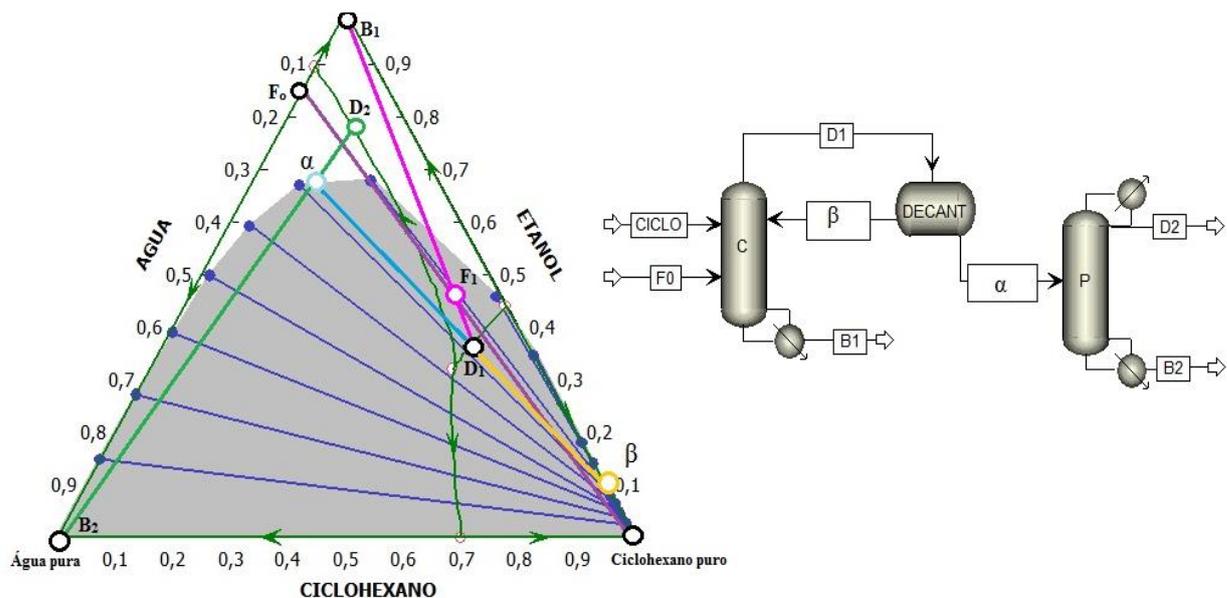
**Figura 8** - Mapa de curva de resíduo para a mistura etanol/água/ciclohexano.

**Fonte:** Autor, 2017.

Nos vértices do diagrama estão localizados os nós estáveis que indicam a presença de cada componente puro. Nesse sistema existem três pontos de sela, indicando a presença de uma mistura binária, entre etanol e ciclohexano em 64,92 °C, água e ciclohexano em 69,49 °C e etanol e água em 78,15 °C. E um ponto instável é formado entre a mistura ternária etanol/água/ciclohexano em 62,39 °C, dividindo o diagrama em três regiões.

Isto significa que a composição da mistura em cada região irá determinar o produto resultante do processo de separação, ou seja, se a composição etanol/água/ciclohexano estiver dentro da área 1, a destilação terá como produto o etanol puro e se tiver na área 2 ou 3 tem-se respectivamente água e ciclohexano como produto de separação.

A fim de se obter etanol anidro em uma destilação azeotrópica utilizando o solvente ciclohexano, o mapa de curva de resíduo é uma ferramenta crucial para entendimento do processo. De acordo com Chaves *et al.* (2016), primeiramente deve-se localizar no diagrama o ponto de alimentação azeotrópica ( $F_0$ ) que é inicialmente misturada com ciclohexano puro, que resultará em uma mistura ( $F_1$ ) etanol/água/ciclohexano localizada na região 1, conforme Figura 9. Vale salientar que, a mistura ( $F_1$ ) na região 1 é condição obrigatória para o êxito da separação. Ao destilar a mistura tem-se como produto de fundo o etanol anidro ( $B_2$ ), enquanto que no produto de topo obtém-se uma mistura próximo do azeótropo ternário ( $D_1$ ). O ponto  $D_1$  está localizado em uma área de solubilidade parcial, no processo essa mistura é decantada, formando duas fases: uma orgânica ( $\beta$ ), composta majoritariamente por ciclohexano que retorna para coluna de destilação (C) por refluxo; e a aquosa ( $\alpha$ ), que está situada na região 2 do diagrama. A fase aquosa entra em uma segunda coluna (P), obtendo água pura como produto de base ( $B_2$ ) e o produto do topo ( $D_2$ ) é uma mistura ternária.



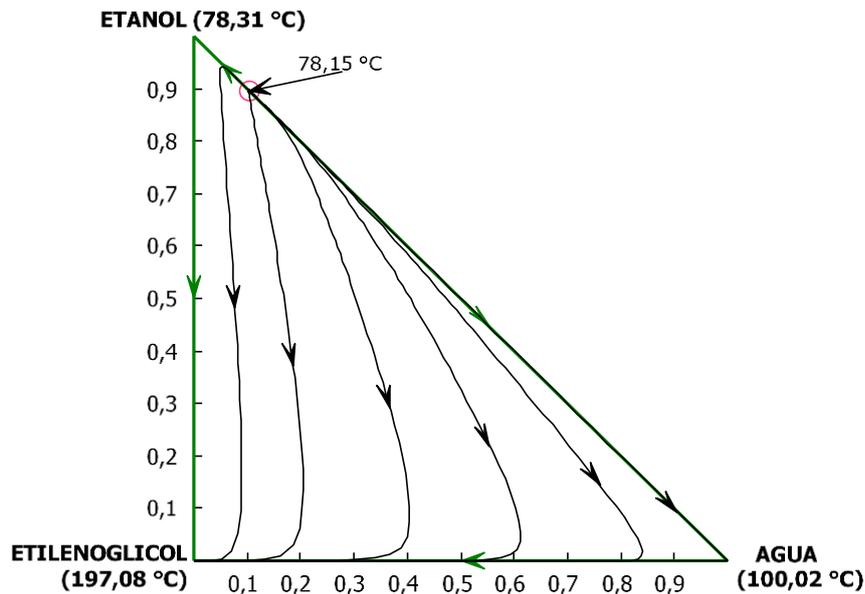
**Figura 9** - Interpretação do mapa de curvas de resíduos em conjunto com o fluxograma.

Fonte: Autor, 2017.

O produto do topo ( $D_2$ ) da coluna P é reciclado para coluna C. Considerando que agora entra na coluna C uma mistura de  $F_0$ ,  $D_2$  e  $\beta$ , tem-se um novo ponto de alimentação ( $F_{1-II}$ ). O procedimento descrito é feito quantas vezes for necessário até atingir a convergência dos valores da composição de cada corrente. Destaca-se que a composição da alimentação deve estar na região 1 do diagrama para que se destile etanol anidro.

### 2.5.2 Sistema etanol/água/etilenoglicol

O mapa de curva de resíduo para a mistura etanol/água/etilenoglicol a 1 atm e 35 °C, obtido no simulador Aspen utilizando o modelo NRTL, é apresentado na Figura 10.



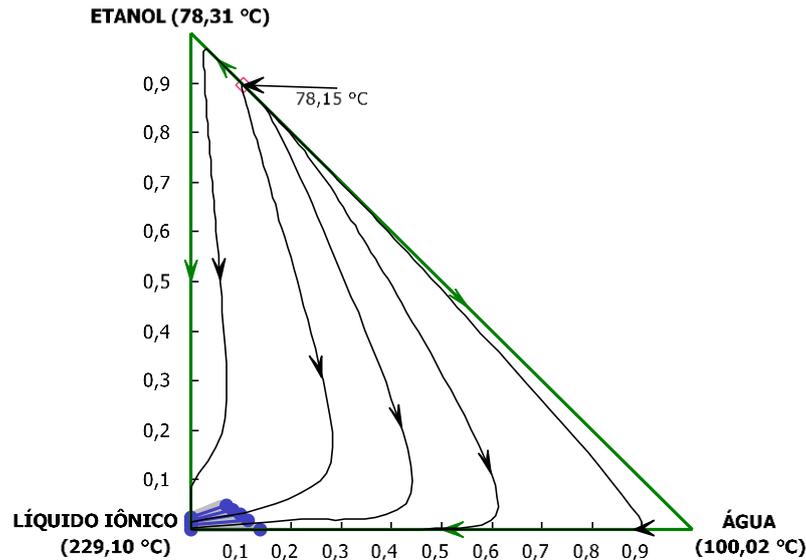
**Figura 10** - Mapa de curva de resíduo para a mistura etanol/água/etilenoglicol.

**Fonte:** Autor, 2017.

Um azeótropo binário é observado entre o etanol e a água em 78,15 °C. O mapa de curva de resíduos calculado mostra que etilenoglicol puro é obtido como produto de fundo num processo de destilação, a partir de qualquer composição inicial da mistura. Além disso, não há limites de destilação neste diagrama; então é possível obter os três componentes puros em um processo de destilação extrativa.

### 2.5.3 Sistema etanol/água/líquido iônico

O mesmo comportamento do mapa de curvas de resíduos foi observado para a mistura etanol/água usando solvente etilenoglicol ou líquido iônico, isso é justificado por que ambas são destilações extrativas. Nesta dissertação foi utilizado o líquido iônico metil sulfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMimMSO<sub>4</sub>), o mapa de curva de resíduo a 1 atm e 35 °C, obtido no simulador Aspen utilizando o modelo NRTL, é apresentado na Figura 11.



**Figura 11** - Mapa de curva de resíduo para a mistura etanol/água/BMINMSO<sub>4</sub> (líquido iônico).  
**Fonte:** Autor, 2017.

Um azeótropo binário entre etanol e água é identificado no diagrama em 78,15 °C. Neste caso observa-se uma pequena região de solubilidade parcial entre o líquido iônico e a água, que não interferiu nos resultados da simulação. O mapa de curva de resíduos calculado mostra que a partir de qualquer composição inicial da mistura é possível obter os três componentes puros em um processo de destilação extrativa.

## 2.6 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS

Ao planejar um experimento devem-se utilizar técnicas estatísticas para resolver os problemas de forma mais eficiente. O primeiro passo é definir quais são os fatores e as respostas de interesse. Fatores são as variáveis passíveis de controle durante o desenvolvimento de um processo, e as respostas são variáveis resultantes dos processos, que poderão ser ou não afetadas em função da variação dos fatores (FERREIRA, 2015). Ao identificar todos os fatores e respostas, o próximo passo é definir, com o máximo de clareza, o objetivo pretendido no planejamento a fim de escolher o planejamento mais apropriado (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Como exemplo, para realizar uma triagem e descartar variáveis não significativas, o uso de planejamento fatorial fracionário é uma maneira de alcançar esse propósito. Esses são extremamente econômicos e podem ser usados para estudar dezenas de fatores de uma só vez. Após selecionar os fatores mais importantes, pode ser empregado um planejamento fatorial

completo para avaliar quantitativamente suas influências sobre a resposta de interesse, bem como as possíveis interações de uns fatores com os outros. Quando o objetivo principal é otimizar o sistema, em outras palavras, maximizar ou minimizar uma resposta, pode ser conveniente a metodologia de superfícies de resposta que é baseada na modelagem por mínimos quadrados (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

A seguir, serão descritas algumas técnicas estatísticas utilizadas nessa dissertação.

### 2.6.1 Planejamento Fatorial

O planejamento fatorial pode ser completo ou fracionário. Em um planejamento fatorial completo investigam-se as influências de todas as variáveis experimentais de interesse e os efeitos de interação na resposta. Se a combinação de  $k$  fatores é investigada em dois níveis, um planejamento fatorial consistirá de  $2^k$  experimentos. Normalmente, os níveis dos fatores são nomeados pelos sinais – (menos) para o nível mais baixo e + (mais) para o nível mais alto, porém o que importa é a relação inicial entre o sinal dado e o efeito obtido, não sendo um critério definido a nomeação dos sinais. Os experimentos a serem executados varrem todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores.

A principal desvantagem do planejamento completo é o grande número de ensaios que devem ser realizados a cada fator adicionado ao estudo. Os planejamentos fatoriais fracionários, são descritos como as frações de um planejamento  $2^{k-b}$ , em que  $k$  é o número de variáveis e  $b$  é o tamanho da fração (TEÓFILO; FERREIRA, 2006). Há uma economia no número de experimentos, mas a desvantagem é que os efeitos estimados são confundidos entre si e a interpretação pode se tornar complexa.

Recomenda-se que os experimentos sejam realizados com repetições autênticas de forma a estimar o erro experimental e usá-lo para avaliar se os efeitos são estatisticamente significativos com um determinado nível de confiança. Entretanto, há situações onde não é possível realizar repetições e a significância dos efeitos pode ser avaliada através de gráficos normais.

Esse tipo de gráfico é usado para avaliar a normalidade da distribuição de uma variável, ou seja, se a medida da distribuição da variável segue a distribuição normal. A variável selecionada ( $x$ ) será plotada em um diagrama de dispersão contra os valores esperados da distribuição normal ( $y$ ). Se os valores observados forem normalmente distribuídos, devem se

ajustar a uma linha reta. Se os valores não são normalmente distribuídos, então eles se desviam da linha (STATISTICA, 2007).

### 2.6.2 Metodologia de superfície de resposta

A metodologia de superfícies de resposta é uma técnica de otimização baseada em planejamentos fatoriais introduzida por G. E. P. Box na década de 1950, e que desde então tem sido utilizada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais (BOX; DRAPER, 1987).

A superfície de resposta é definida como sendo a representação geométrica obtida quando uma variável resposta é plotada como uma função de dois ou mais fatores quantitativos (CECON; SILVA, 2011). Possui aplicações importantes na concepção, desenvolvimento e formulação de novos produtos, bem como na melhoria de projetos de produtos existentes (MYERS; MONTGOMERY, 1995).

A função pode ser definida de acordo com a Equação 11:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_k) + \varepsilon \quad (11)$$

Em que,  $Y$  é a resposta (variável dependente);  $X_1, X_2, \dots, X_k$  são os fatores (variáveis independentes); e  $\varepsilon$  é o erro aleatório.

A primeira etapa no uso da metodologia de superfície de resposta é determinar a relação matemática entre a variável de resposta e as variáveis independentes. A primeira relação a ser testada é a mais simples, como uma relação linear. Se esse polinômio de menor grau ajustar bem a resposta, então a função será dada por um modelo chamado de primeira ordem (Equação 12).

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (12)$$

Se houver curvatura no sistema, então o modelo de segunda ordem ou quadrático deve ser utilizado, como mostrado na Equação 13.

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_j^2 + \varepsilon \quad (13)$$

O procedimento de uso de superfícies de resposta é sequencial (CALADO; MONTGOMERY, 2003), ou seja, a modelagem e o deslocamento são repetidos tantas vezes quantas forem necessários, com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície investigada (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). Modelos simples lineares são ajustados às respostas obtidas com os planejamentos fatoriais completos, e o deslocamento se dá ao longo do caminho de máxima ou mínima inclinação, dependendo do objetivo do planejamento. Ao se atingir uma região próxima ao ótimo são necessários experimentos que permitam estimar modelos quadráticos, como o planejamento composto central (CCD – *central composite design*). Este planejamento consiste das seguintes partes: planejamento fatorial completo, ponto central e experimentos onde  $x$  assume valores  $\pm\alpha$  situados sobre o eixo do sistema de coordenadas e cuja distância da origem é  $\pm\alpha$ , chamados de pontos axiais e seu valor depende do número de variáveis (FERREIRA, 2015).

Nesse tipo de planejamento, existem dois parâmetros que devem ser especificados: a distância  $\alpha$  a partir do centro do planejamento até os pontos axiais e o número de pontos centrais  $n_c$  (CALADO; MONTGOMERY, 2003). As repetições no ponto central têm a finalidade de fornecer uma medida do erro puro e estimar a variância da resposta prevista. O parâmetro  $\alpha$  é chamado de rotabilidade, que é importante para o modelo de segunda ordem fornecer previsões através da região de interesse (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

O valor de  $\alpha$  é ditado pela região de interesse e costuma ficar entre 1 e  $\sqrt{k}$ . Quando igual a  $\sqrt{k}$  os pontos cúbicos e os pontos axiais ficam sobre a superfície de uma esfera. Quando  $\alpha=1$ , os pontos axiais se localizam nos centros das faces do cubo e é conhecido como planejamento composto central de face centrada (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010) (MONTGOMERY, 1997).

Segundo Montgomery (2001), as equações definidas de superfície de resposta podem ser representadas graficamente e utilizadas de três formas: descrever como as variáveis em teste afetam as respostas, determinar as inter-relações entre as variáveis em teste e para descrever efeitos combinados de todas as variáveis em teste sobre a resposta.

Um exemplo de aplicação da metodologia da superfície de resposta foi o estudo realizado por Abel e Loh (2017) com o objetivo investigar as condições de fermentação dos resíduos da produção de biodiesel favorecendo a produção máxima de 1,3-propanodiol (1,3-PD) a partir de glicerol bruto. A metodologia de superfície de resposta (RSM) foi baseada no planejamento composto central para avaliar os efeitos interativos da concentração de glicerol (20 a 50 g.L<sup>-1</sup>), pH (6 a 8), temperatura (30 °C a 40 °C) e tempo de incubação (48 a 72 h) na

produção de 1,3-PD. Um total de 30 corridas experimentais consistindo de 16 pontos fatoriais, oito pontos axiais e seis pontos centrais foram realizados. Verificou-se que as condições ótimas foram: 39,9 g.L<sup>-1</sup> de glicerol; pH: 7,6, temperatura: 33 °C e tempo de incubação: 59,1 h. Nestas condições, a fermentação usando RSM foi capaz de aumentar a produção 1,3-PD por duas vezes.

Outro exemplo foi apresentado por Albuquerque et al. (2017), que estudaram a otimização da extração líquido-líquido de ácidos graxos livres (AGL) a partir de óleos e gorduras residuais para a produção de biodiesel, empregando metanol como solvente, usando a metodologia de simulação de processo e superfície de resposta. Os fatores investigados foram a temperatura (T), o número de estágios (n) e a proporção de solvente para alimentação (S/F). As respostas avaliadas foram fração mássica de ácidos graxos livres na fase rica em óleo e custo total do processo, usando como matéria prima óleos com concentração AGL entre 5 e 15% e acima de 15 %. As condições ótimas foram 6 estágios, S/F = 1,27 e T = 321 K obtendo como resposta um custo de \$84,93/ tonelada de óleo com concentração de AGL entre 5% e 15%, e uma fração mássica de AGL de 0,41%. Ao utilizar a matéria prima com concentração acima de 15% de AGL, as melhores condições foram 6 estágios, S/F = 1,32 e T = 318 K resultando num custo de \$102,89 e uma fração mássica de AGL de 0,49%.

### 2.6.3 Função de desejabilidade

A função de desejabilidade pode ser utilizada nos casos que existem várias respostas para os modelos construídos no mesmo conjunto de fatores codificados, e o objetivo é maximizar ou minimizar uma dada resposta mantendo as outras respostas sujeitas a determinadas restrições (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). O método foi desenvolvido por Derringer e Suich (1980) e ainda possibilita priorizar a desejabilidade sobre os valores de resposta incorporados no procedimento de otimização.

Neste método as respostas do planejamento são convertidas em valores entre 0 e 1 chamados de desejabilidade individual (*di*), em que 0 e 1 representam respostas indesejáveis e desejáveis, respectivamente (FILHO, 2015). Em casos de maximização das respostas, a *di* deve ser calculada como mostra a Equação 14.

$$di = \begin{cases} 0 & \text{se } y < L \\ \left(\frac{y-L}{T-L}\right)^s & \text{se } L \leq Y \leq T \\ 1 & \text{se } y > T \end{cases} \quad (14)$$

Em que  $y$  é a resposta que está sendo monitorada,  $L$  é a menor resposta aceitável e  $T$  a resposta-alvo. Além disso, é possível dar um peso para a resposta por meio do exponencial ( $s$ ). Já nos casos de minimização da resposta deve ser empregada a Equação 15.

$$di = \begin{cases} 1 & \text{se } y < T \\ \left(\frac{U-y}{U-T}\right)^t & \text{se } T \leq y \leq U \\ 0 & \text{se } y > U \end{cases} \quad (15)$$

Em que  $y$  é a resposta que está sendo monitorada,  $U$  é a maior resposta aceitável e  $T$  a resposta-alvo. É possível dar um peso para a resposta por meio do exponencial ( $t$ ). Ainda, uma terceira possibilidade pode ser estudada quando o valor-alvo ( $T$ ) está entre o menor ( $L$ ) e o maior ( $U$ ) valor (FILHO, 2015).

Após calcular todas as desejabilidades individuais, devem-se agrupar todas elas por meio de uma média geométrica e assim calcular a desejabilidade global ( $D$ ), mostrada na Equação 16.

$$D = \sqrt[m]{d1 \times d2 \dots dm} \quad (16)$$

De acordo com Neto, Scarminio e Bruns (2010), após descobrir o conjunto de condições que maximize a desejabilidade global ( $D$ ), deve-se examinar o comportamento individual de cada uma das respostas e verificar se todas estão de fato em regiões aceitáveis, com todas as restrições satisfeitas e analisar a viabilidade prática.

A aplicação da função de desejabilidade é exemplificada no trabalho de Buratti *et al.* (2017), que analisaram a influência de variáveis independentes, como temperatura, tempo de residência e taxa de aquecimento no processo de torrefação de café Chaff (CC) e café gasto (SCG). Os autores utilizaram a metodologia de superfície de resposta e um design Box-Behnken de três fatores e três níveis foram utilizados para avaliar os efeitos das variáveis de processo na perda de peso e o maior valor de aquecimento dos materiais torrefados. Os resultados mostraram que os efeitos dos três fatores em ambas as respostas foram sequenciados da seguinte forma: temperatura > tempo de residência > taxa de aquecimento. Os modelos preditivos foram determinados, capazes de obter ajustes satisfatórios dos dados experimentais, com valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) superiores a 0,95. Um estudo de otimização utilizando a

metodologia da função de desejabilidade foi também realizado e as condições de torrefação ótimas encontradas foram: temperatura 271,7 ° C, tempo de permanência 20 min, taxa de aquecimento 5 °C/min para CC e 256,0 °C, 20 min, 25 °C/min para SCG. Os valores experimentais concordaram com os valores previstos correspondentes.

Mais um exemplo foi estudado por Mesa et al. (2017), que otimizaram o pré-tratamento na produção de etanol de segunda geração a partir da palha de cana-de-açúcar. Eles utilizaram um planejamento fatorial completo ( $2^3$ ), onde os fatores foram temperatura, concentração de ácido e tempo no pré-tratamento de ácido diluído. A função de desejabilidade foi aplicada nesta fase para maximizar os rendimentos de açúcar e minimizar as concentrações de inibidores, resultando em rendimento global de açúcares de 60% e concentração de furfural de 0,5 g/L.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

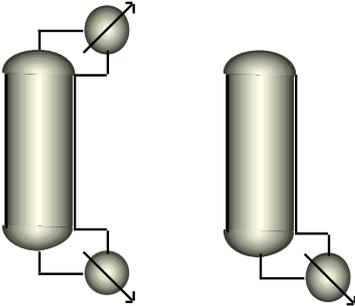
#### 3.1 SIMULAÇÃO DO PROCESSO

Foram simulados três processos para produção de etanol anidro: destilação azeotrópica utilizando ciclohexano como solvente, destilação extrativa utilizando etilenoglicol e líquido iônico. Visto que a literatura apresentou poucos estudos em relação à otimização do processo de destilação utilizando ciclohexano, este trabalho propôs a utilização desse solvente. Outro motivo foi a questão da comparação a outros processos que não foram otimizados de forma multivariada. Como proposta de solventes foram estudados o etilenoglicol, que é o mais utilizado como alternativa ao ciclohexano, e o líquido iônico metil sulfato de 1-butil-3-imidazólio, que foi estudado por conta da disponibilidade de dados físico-químicos encontrados nas publicações. Todos os processos foram simulados utilizando o software Aspen Plus®, versão 10, e suas condições iniciais baseadas em pesquisas na literatura.

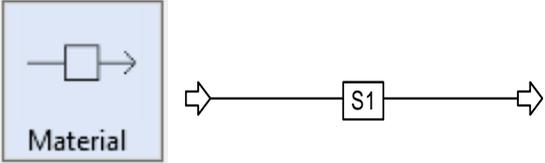
No início de cada simulação foram inseridos os componentes utilizados no processo: etanol água e o solvente. Os cálculos dos coeficientes de atividades para mistura foram feitos com o modelo termodinâmico NRTL, que é o mais adequado de acordo com as recomendações de Eric Carlson, engenheiro da tecnologia Aspen, conforme discutido no tópico 2.4.

Após definição dos componentes da mistura e do modelo termodinâmico, foi realizada a proposta do fluxograma de processo. O simulador oferece variados equipamentos, e para os processos estudados foram utilizados basicamente colunas de destilação, bombas, misturadores, trocadores de calor, decantador e correntes de material. Os equipamentos utilizados são descritos na Tabela 1.

**Tabela 1** - Descrição dos equipamentos utilizados na simulação.

Equipamento	Descrição
Colunas de fracionamento rigoroso	Representação das colunas de destilação do sistema (colunas de desidratação e de recuperação) usadas na simulação. Esta coluna utiliza um modelo rigoroso de destilação multiestágios para simular todos os tipos de operações de fracionamento de líquidos de vapor. A coluna sem condensador foi utilizada para representar a coluna de desidratação do processo de destilação azeotrópica.
 <p data-bbox="229 757 475 786">Com condensador</p> <p data-bbox="528 757 759 786">Sem condensador</p>	
Bomba	Representação de uma bomba, que tem a função de alterar a pressão de um fluxo. Este bloco representa uma bomba real, ou pode ser usado para representar o aumento de pressão devido à altura de líquido em tubos verticais.
Misturador	O misturador combina diferentes correntes em uma única corrente de fluxo. Pode ser utilizado para adicionar uma nova corrente no sistema, na forma de <i>make up</i> .
Trocador de calor	O trocador de calor executa cálculos de fase única ou multifase para: cálculos de bolhas ou pontos de orvalho, adicionar ou remover qualquer quantidade de calor especificado pelo usuário, combinar os graus de superaquecimento ou sub-resfriamento, determinar aquecimento ou resfriamento necessário para atingir uma certa fração de vapor. A especificação do bloco de trocador de calor pode ser proporcionada por uma corrente de calor de outro bloco.

Continuação da Tabela 1

Equipamento	Descrição
Decantador 	Representação de um decantador líquido-líquido. Este foi utilizado no processo de destilação azeotrópica separando as fases orgânica e aquosa. Os modelos de decantador determinam as condições térmicas e de fase de uma mistura com uma ou mais correntes de entrada, à temperatura especificada. É possível calcular os coeficientes de distribuição líquido-líquido pelo método de propriedade física, por correlação de distribuição fornecida pelo usuário ou por meio de uma sub-rotina Fortran fornecida pelo usuário.
Correntes de matéria 	As correntes conectam modelos de unidade de operação (blocos) e de fluxo de transferência de massa. Elas podem conectar diferentes seções do mesmo modelo de unidade de operação por meio das correntes de produto, sendo utilizada, também, como fonte de alimentação ou energia.

Dados de composição, temperatura e pressão das correntes, bem como dados de entrada para simulação dos blocos, foram definidos por meio de pesquisas na literatura e ajustados para novas condições de operação.

### 3.2 DEFINIÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO

A especificação dos componentes químicos do processo foi efetuada a partir do banco de dados do simulador Aspen Plus®, que apresenta uma infinidade de parâmetros para os mais diversos componentes químicos. Contudo, o Aspen Plus não possui um banco de dados completo referente a líquidos iônicos. Visto isso, foi necessário inserir parâmetros relacionados aos coeficientes da equação de pressão de vapor definindo o líquido iônico como pseudocomponente.

O líquido iônico utilizado para simulação foi o metil sulfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMimMSO<sub>4</sub>), pois foram encontrados dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura BMimMSO<sub>4</sub> + água + etanol no artigo publicado por Calvar *et al.* (2009). Os autores realizaram experimentos em um ebuliômetro quase-estático gerando resultados de pressão de vapor contendo sistemas binários, que foram correlacionados com o modelo NRTL.

Os dados do metil sulfato de 1-butil-3-metilimidazólio inseridos no simulador foram coletados na literatura e para defini-lo como pseudocomponente foi preciso dos valores da densidade de  $1196,3 \text{ kg/m}^3$  (SORIANO, DOMA e LI, 2009), temperatura de ebulição de  $501,7 \text{ K}$  e massa molar de  $250,32 \text{ g/mol}$ . Na Tabela 2 estão organizados os parâmetros de interação binária do ternário BMimMSO<sub>4</sub> + água + etanol, em que  $\Delta g$  é o parâmetro de interação binária e  $\alpha$  é o parâmetro de não-aleatoriedade.

**Tabela 2** - Coeficientes de interação binária para mistura BMimMSO<sub>4</sub>/água e BMimMSO<sub>4</sub>/etanol.

Sistema Binário	$\Delta g_{ij}$ (cal/mol)	$\Delta g_{ji}$ (cal/mol)	$\alpha$
BMimMSO <sub>4</sub> (i) + água (j)	95611,81	-3353,08	0,04
BMimMSO <sub>4</sub> (i) + etanol (j)	63,03	-954,35	-0,05

Fonte: Calvar *et al.* (2009).

Com a inserção dos parâmetros do pseudocomponente e de interação binária, no simulador Aspen Plus, a simulação foi realizada sem erros de convergência. Para os coeficientes de interação binária para a mistura água/etanol foram utilizados os dados fornecidos pelo banco de dados do Aspen.

### 3.3 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

A análise de sensibilidade é uma ferramenta do simulador Aspen Plus®, que é usada para variar um ou mais parâmetros do processo e estudar o efeito que essas variações causam ao sistema.

Essa ferramenta foi utilizada para determinar preliminarmente os níveis dos fatores a serem investigados. Foram avaliadas as variáveis: razão de refluxo das colunas de desidratação (C) e recuperação (P), razão (S/F) da vazão de solvente em relação à vazão de alimentação do etanol hidratado, estágio de alimentação do etanol hidratado, estágio de alimentação do solvente e o estágio de alimentação da coluna de recuperação (P). As respostas avaliadas foram: o consumo energético nas colunas de destilação, fração mássica de etanol anidro e de água recuperada no processo. O objetivo foi encontrar condições em que o processo opere com menor consumo energético e produzindo a maior pureza de etanol anidro.

Esta análise trata cada variável de forma isolada em relação ao processo, ou seja, não leva em consideração as relações existentes e seus efeitos sobre o processo. Dessa forma, como

já mencionado, a sensibilidade serviu como um estudo prévio para identificar os limites dos processos e como estratégia para definir os níveis dos fatores estudados nos planejamentos experimentais.

### 3.4 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO

Com interesse em maximizar a pureza do etanol anidro produzido e minimizar o consumo energético das colunas de destilação, foram utilizadas algumas técnicas estatísticas multivariadas para estudar possíveis modificações do processo.

A avaliação simultânea dos fatores do processo foi feita utilizando o software Statistica®, versão 8. Foram utilizados planejamentos fatoriais completos, com os níveis para cada fator definidos por meio de análises prévias de sensibilidade do processo; gráficos de probabilidade normal, a fim de identificar os fatores significativos para o processo, uma vez que não se pode estimar o erro aleatório experimental; metodologia de superfície de resposta, para descobrir a região ótima investigada empregando planejamentos compostos centrais, utilizados para estimar coeficientes quadráticos dos modelos; e a utilização da função de desejabilidade. Como o estudo do processo envolve várias respostas e fatores, a função de desejabilidade facilita a análise da combinação dos fatores que atendam as respostas almejadas.

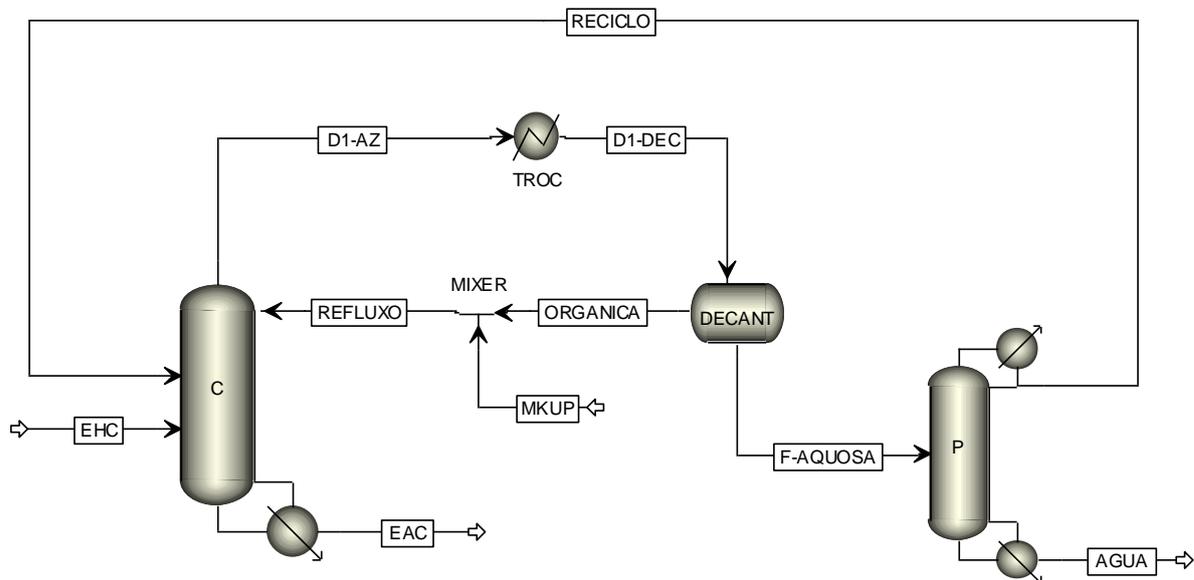
Para o processo de destilação azeotrópica foi utilizado um planejamento fatorial  $2^5$  que possibilitou a eliminação de dois fatores não significativos, e em seguida foi realizado um planejamento composto central com face centrada ( $\alpha = 1$ ), onde os resultados foram avaliados por meio da função de desejabilidade. Já para a destilação extrativa utilizando o etilenoglicol, inicialmente 6 fatores foram estudados em um planejamento fatorial completo, que resultou na eliminação de um fator não significativo para o processo. No processo de destilação extrativa com líquido iônico, inicialmente foram estudados 6 fatores em um planejamento completo, mas devido a erros de convergência durante as simulações, foram retirados 2 fatores. Por meio de uma análise preliminar dos resultados do planejamento completo  $2^4$ , foi eliminado mais um fator. Assim, o último planejamento estudado para esse caso foi um planejamento composto central com face centrada com apenas 3 fatores.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 PROCESSO DE DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA UTILIZANDO CICLOHEXANO

#### 4.1.1 Simulação

As condições iniciais do processo foram baseadas no estudo de caso abordado por Chaves *et al.* (2016). O processo foi simulado com uma capacidade de processamento de 97.135,2 kg de etanol anidro/dia com concentração de 99,9% em massa, atendendo às especificações da ANP (> 99,3 % m/m). O fluxograma para o processo de destilação azeotrópica utilizando ciclohexano é apresentado na Figura 12.



**Figura 12** - Fluxograma do processo de destilação azeotrópica utilizando ciclohexano.

Fonte: Autor, 2017.

Na simulação foi utilizada concentração de 95,2 % (em massa) para o etanol hidratado, corrente de alimentação da coluna de desidratação, obedecendo a legislação em vigor. Os dados operacionais referentes à simulação estão organizados na Tabela 3 para operação das colunas de destilação e na Tabela 4 para os parâmetros referentes aos demais equipamentos do processo.

**Tabela 3** - Dados de entrada das colunas de destilação azeotrópica.

<b>Especificações</b>	<b>Coluna C</b>	<b>Coluna P</b>
Número de estágios	31	22
Pressão na Coluna (bar)	1	1
Vazão de Alimentação (kmol/h)	Etanol Hidratado = 100 Ciclohexano = 120	-
Posição de Alimentação	Etanol Hidratado = 15 Reciclo = 10 Refluxo = 1	Fase aquosa = 11
Tipo de condensador	Nenhum	Total
Razão de Refluxo	-	0,35
Vazão do produto de fundo (kmol/h)	88	12

**Tabela 4** - Parâmetros de operação dos demais equipamentos do processo de destilação azeotrópica.

<b>Equipamento</b>	
<b>Trocador de calor</b>	
Pressão de operação (bar)	1
Fração de vapor	0
<b>Decantador</b>	
Pressão de operação (bar)	1
Energia (MWh)	0 (adiabático)
<b>Mixer</b>	
Pressão (bar)	1

O modelo NRTL foi utilizado para calcular a não idealidade da fase líquida e a fase vapor foi considerada ideal devido às baixas pressões envolvidas. Os resultados obtidos para simulação estão organizados na Tabela 5.

**Tabela 5** - Resultados da simulação do processo de destilação azeotrópica utilizando ciclohexano como solvente.

Concentração do Etanol Anidro (% massa)	99,9
Energia do Refervedor da Coluna C (MWh)	2,14
Energia do Refervedor da Coluna P (MWh)	1,34
Concentração de água retirada na coluna P (% massa)	85,6

A simulação resultou em um etanol anidro com 99,9% de pureza, atendendo às especificações exigidas pela legislação vigente. Em seguida, a análise de sensibilidade foi usada para avaliar o efeito dos fatores nas respostas do processo, ao variar dados de entrada, e para investigar as condições de funcionamento do processo.

#### 4.1.2 Análise de sensibilidade

Foram realizadas análises de sensibilidade das seguintes variáveis: razão de refluxo da coluna P, razão (S/F) da vazão de ciclohexano em relação a vazão de alimentação do etanol hidratado, estágio de alimentação do etanol hidratado, estágio de alimentação do reciclo e o estágio de alimentação da fase aquosa. O intervalo de cada variável foi definido de acordo com as simulações que apresentaram resultados convergentes.

##### 4.1.2.1 Razão de refluxo da coluna P

Para razão de refluxo da coluna P foi possível variar no intervalo de 0,20 a 0,37, e os resultados são mostrados na Figura A1 no Apêndice A. Com o aumento da razão de refluxo da coluna P observou-se um aumento de energia do refervedor da coluna P, pureza do etanol anidro e da água recuperada. No entanto a pureza do etanol anidro desejada (> 99,3 %) só é atingida quando a razão de refluxo estiver acima de 0,25. Já a energia do refervedor da coluna C diminui ao passo que o aumento da razão de refluxo da coluna P, obtendo a menor energia quando a razão de refluxo atinge o valor de 0,37.

##### 4.1.2.2 Razão S/F

Por motivos de limitações termodinâmicas, a variação da quantidade de solvente foi a mínima possível. O mapa de curva de resíduo determina que a composição da mistura etanol/água/ciclohexano somente destilará etanol anidro se esta estiver dentro da região 1 do gráfico (Figura 8). A quantidade de ciclohexano variou de 119,53 a 120,75 kmol/h, visto que

ao sair desse intervalo o processo de destilação não é possível. Dessa forma a análise de sensibilidade foi feita ponto a ponto e os resultados estão organizados na Tabela 6.

**Tabela 6** - Resultados da análise de sensibilidade para variação da razão S/F.

Razão S/F	Energia do Refervedor da Coluna C (MWh)	Energia do Refervedor da Coluna P (MWh)	Pureza do Etanol Anidro (fração mássica)	Pureza da Água recuperada (fração mássica)
1,195	2,140	1,341	0,999	0,856
1,196	2,140	1,341	0,999	0,856
1,198	2,142	1,341	0,998	0,856
1,200	2,144	1,341	0,996	0,856
1,202	2,146	1,341	0,994	0,856
1,205	2,148	1,341	0,993	0,856
1,208	2,150	1,341	0,991	0,856

As variações da razão S/F não teve efeito na energia do refervedor da coluna P nem na pureza de água recuperada. Observou-se um aumento na ordem de  $10^{-3}$  na energia do refervedor da coluna C e a pureza do etanol anidro diminui até sair de especificação. Isto ocorre por que o aumento de ciclohexano leva a mistura etanol/água/ciclohexano para região 3 do mapa de curva de resíduo (Figura 8), e conseqüentemente o produto de destilação será contaminado com o solvente ciclohexano.

A variação da razão de refluxo é extremamente sensível no resultado da pureza do etanol, visto que pequenas variações de S/F impactam em grandes variações na especificação do etanol anidro.

#### 4.1.2.3 Estágio de alimentação do etanol hidratado

O estágio de alimentação foi estudado no intervalo de 11 a 17, e os resultados são mostrados na Figura A2 no Apêndice A. A pureza da água recuperada e a energia do refervedor da coluna P apresentaram um comportamento constante ao variar o estágio de alimentação do etanol hidratado. Já a pureza do etanol anidro e a energia do refervedor da coluna C apresentaram um comportamento semelhante, a partir do estágio 12 seus resultados aumentaram com o aumento do estágio de alimentação.

#### 4.1.2.4 Estágio de alimentação do reciclo

O estágio de alimentação do reciclo foi variado no intervalo de 2 a 13, e os resultados são mostrados na Figura A3 no Apêndice A. Um comportamento constante foi observado ao variar o estágio de alimentação do reciclo para pureza da água recuperada e a energia do refeedor da coluna P. Já os resultados de energia do refeedor da coluna C e da pureza do etanol anidro aumentaram com o aumento do estágio de alimentação do reciclo. Observa-se também que a pureza do anidro só é alcançada a partir do estágio 3.

#### 4.1.2.5 Estágio de alimentação da fase aquosa

O estágio de alimentação da fase aquosa foi avaliado no intervalo de 2 a 13, e os resultados são mostrados na Figura A4 no Apêndice A. A pureza do etanol anidro e da água recuperada apresentaram um comportamento semelhante, sendo no intervalo de 3 a 18 atingida a pureza desejável do etanol anidro em conjunto com o resultado de maiores frações mássicas de água recuperada.

Em relação a energia observa-se que a coluna C atinge os menores valores no intervalo dos estágios 3 ao 18, enquanto que para coluna P os menores valores são nos estágios 3 e 18. Acima do estágio 18, ambas as colunas atingem valores mais altos de energia do refeedor.

Logo após a análise de sensibilidade, foi possível identificar que a variável S/F é um fator crítico do processo. Identificou-se que as variáveis razão de refluxo, estágio de alimentação, reciclo e da fase aquosa possuem uma margem de liberdade para modificação no processo. Sabendo-se que a sensibilidade trata cada variável de forma isolada em relação ao processo, esta foi utilizada como uma ferramenta de investigação inicial para determinar os níveis dos fatores utilizados no planejamento experimental, que irá analisar todas as variáveis conjuntamente, bem como seus efeitos de interação.

### 4.1.3 Planejamento experimental

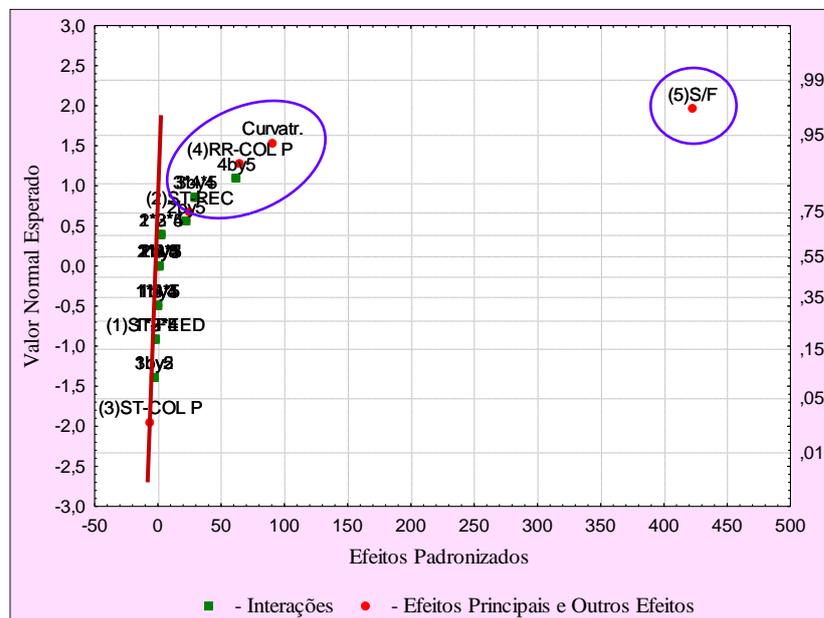
Com base nos resultados da análise de sensibilidade apresentados no tópico 4.1.2, inicialmente foi proposto um planejamento fatorial  $2^5$  com os seguintes fatores: estágio de alimentação do etanol hidratado (ST-FEED), estágio de alimentação do reciclo (ST-REC), estágio de alimentação da coluna P (ST- COL P), razão de refluxo da coluna P (RR- COL P) e a razão (S/F) da vazão de ciclohexano em relação à vazão de alimentação do etanol hidratado.

Os níveis para cada fator, organizados na Tabela 7, foram baseados na análise de sensibilidade e por meio de testes durante a simulação. Os resultados para este planejamento podem ser consultados no Apêndice B.

**Tabela 7-** Fatores do planejamento  $2^5$ .

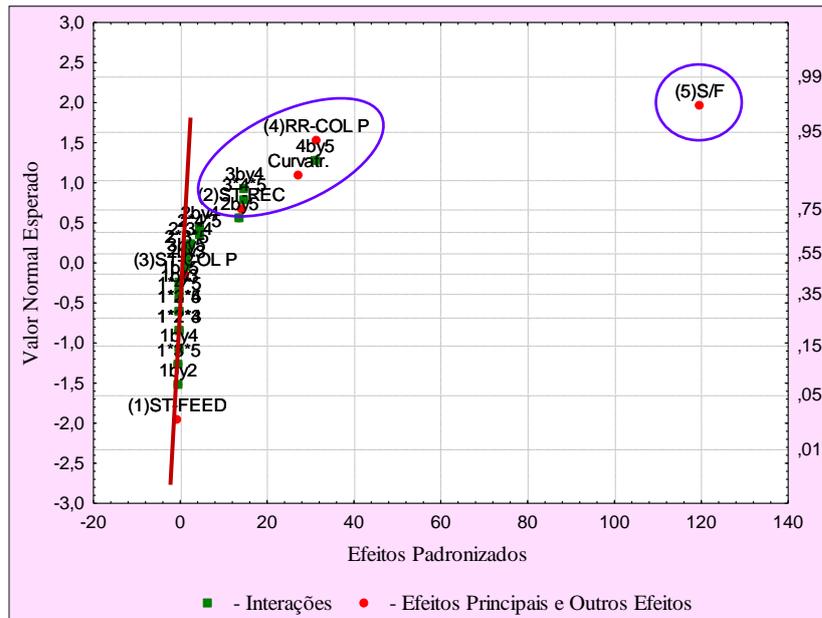
Fatores	Níveis		
	-	0	+
(1) Estágio de alimentação do etanol hidratado	11	14	17
(2) Estágio de alimentação do reciclo	2	6	10
(3) Estágio de alimentação da coluna P	2	11	20
(4) Razão de refluxo da coluna P	0,10	0,45	0,80
(5) Razão S/F	0,110	0,1155	0,121

Os resultados desse planejamento foram avaliados por meio dos gráficos de probabilidade normal para as respostas de pureza do etanol anidro, pureza da água recuperada e energia do refeedor das colunas C e P. Os gráficos normais são apresentados nas Figuras 13 a 16.



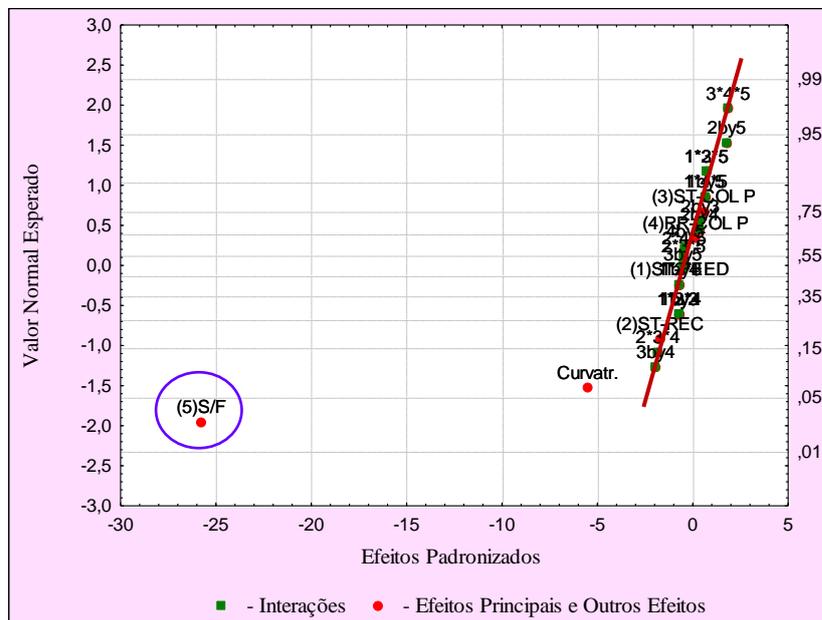
**Figura 13-** Gráfico Normal de probabilidade para a variável pureza do etanol anidro no processo de destilação azeotrópica.

Fonte: Autor, 2017.



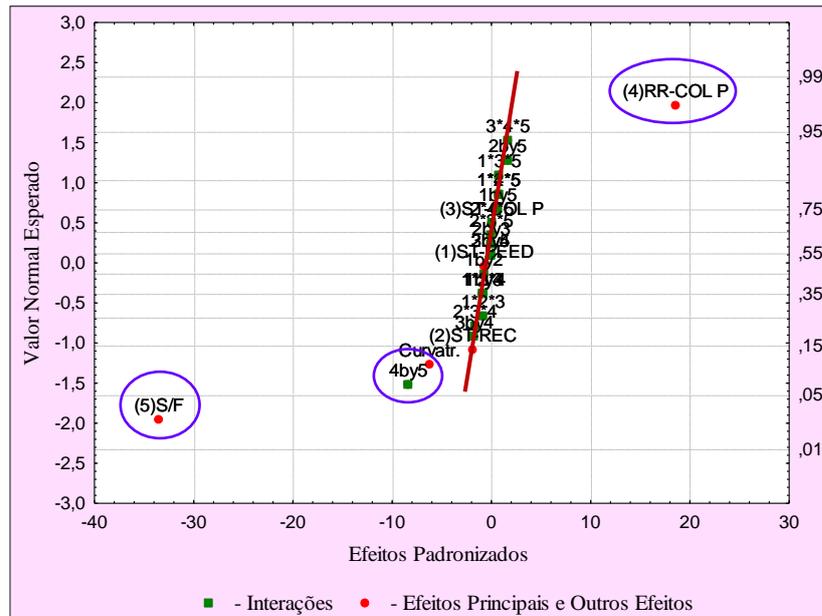
**Figura 14** - Gráfico Normal de probabilidade para a variável pureza da água recuperada no processo de destilação azeotrópica.

Fonte: Autor, 2017.



**Figura 15** - Gráfico Normal de probabilidade para a variável energia do refeedor da coluna C no processo de destilação azeotrópica.

Fonte: Autor, 2017.



**Figura 16** - Gráfico Normal de probabilidade para a variável energia do refeedor da coluna P no processo de destilação azeotrópica.

**Fonte:** Autor, 2017.

Os efeitos principais (5)S/F, (4)RR-COL P, (2)ST-REC e as interações 4\*5, 2\*5 foram significativos para todas as respostas estudadas. O fato de encontrar interações significativas demonstra que o procedimento de otimização univariada não seria o mais eficiente. De acordo com essa análise os efeitos dos fatores (1)ST-FEED e (3)ST-COL P não foram significativos.

Visto isso, o planejamento foi recalculado somente para os fatores significativos, e para os fatores (1)ST-FEED e (3)ST-COL P foram mantidos os níveis da simulação inicial com os valores 15 e 11 respectivamente. Assim, restaram os fatores estágio de alimentação do ciclo (ST-REC) que foi mantido nos mesmos níveis, a razão de refluxo da coluna P (RR-COL P) e a razão S/F, que foram modificados seus níveis após alguns testes no simulador. Esses testes foram basicamente simulações em cada valor de RR-COL P e da razão S/F em conjunto com os valores do ST-REC, observando se a simulação era possível sem ocorrência de erros de convergência e dessa forma utilizar os resultados simulados com confiança.

Portanto foi proposto um planejamento composto central com face centrada ( $\alpha = 1$ ), onde os níveis de cada fator estão organizados na Tabela 8. Maiores detalhes deste planejamento estão disponíveis no Apêndice C.

**Tabela 8-** Fatores do planejamento  $2^3$  com face centrada.

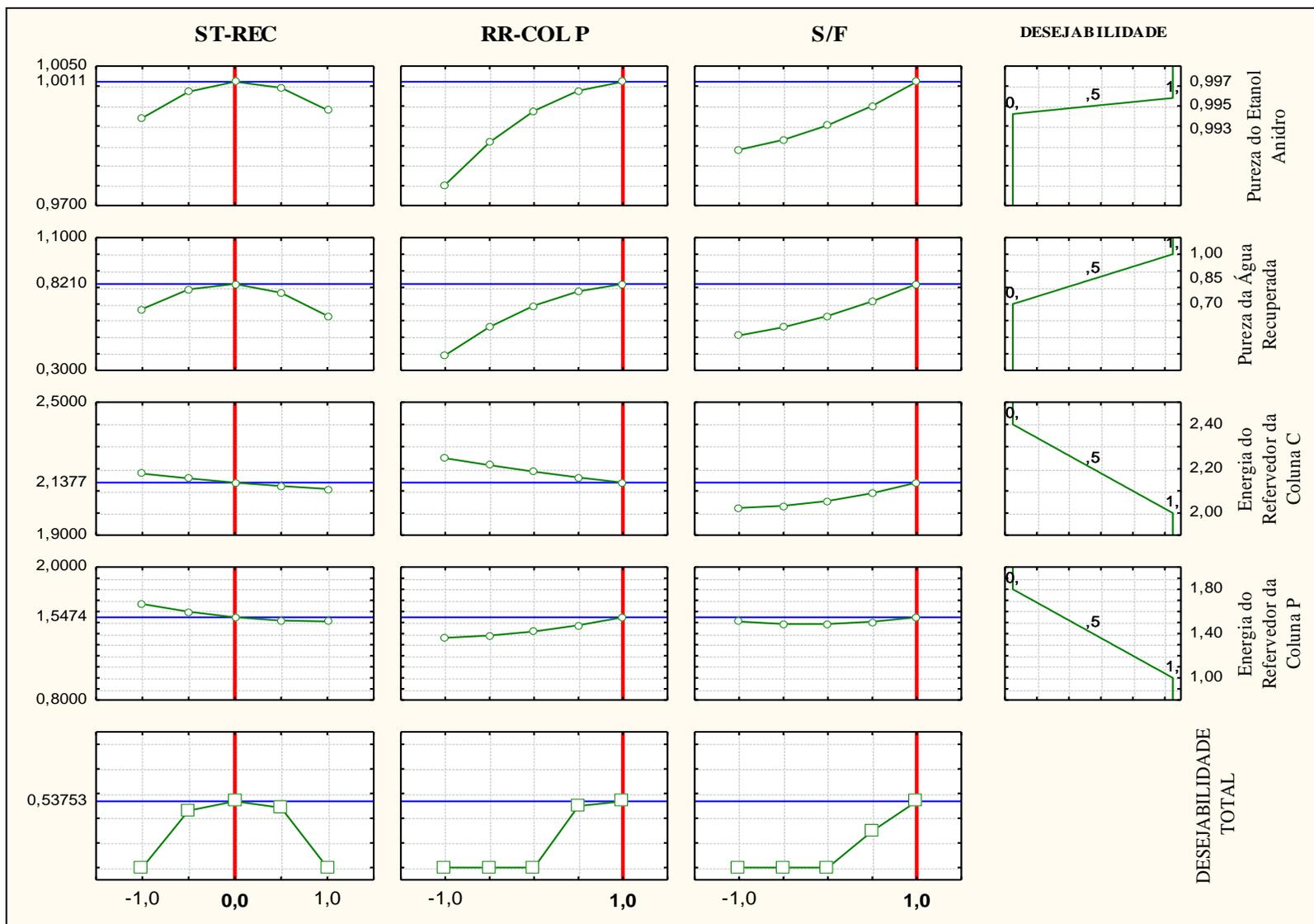
Fatores	Níveis		
	-	0	+
(1) Estágio de alimentação do reciclo	2	6	10
(2) Razão de refluxo da coluna P	0,10	0,35	0,60
(3) Razão S/F	0,115	0,118	0,121

Os resultados desse planejamento foram avaliados por meio da função de desejabilidade. A princípio foi necessária a definição das especificações requeridas para as propriedades estudadas. Sabendo-se que um valor de desejabilidade igual a 0 significa uma situação indesejável, e que a desejabilidade igual a 1 indica uma situação desejável, a Tabela 9 organiza as especificações para cada resposta.

**Tabela 9 –** Especificações da função desejabilidade para o processo de destilação azeotrópica.

	Desejabilidade	
	0	1
Pureza do Etanol Anidro (% massa)	< 99,3	> 99,7
Pureza da Água Recuperada (% massa)	< 70	> 99
Energia da Coluna C (MWh)	> 2,4	< 2,0
Energia da Coluna P (MWh)	> 1,8	< 1,0

Deseja-se maximizar a pureza do etanol anidro e da água recuperada, e minimizar a energia gasta pelos refeedores das colunas C e P. A função de desejabilidade foi gerada no software Statistica® e seu resultado é mostrado na Figura 17.



**Figura 17-** Resultado da função de desejabilidade para o processo de destilação azeotrópica.

**Fonte:** Autor, 2017.

A última coluna do gráfico mostra a desejabilidade que foi definida previamente para cada resposta. Para a variação do fator ST-REC, os resultados são observados na primeira coluna, e o primeiro gráfico corresponde a pureza do etanol anidro que apresentou um ponto ótimo no nível 0 do planejamento. O mesmo comportamento foi observado para pureza da água recuperada. Os gráficos correspondentes as energias apresentaram comportamento semelhante para ambas colunas, ou seja, com o aumento do fator ST-REC para o nível positivo é observado uma diminuição do consumo energético. A função desejabilidade fixou o nível 0 como a situação na qual todas as respostas foram atendidas, logo essa foi a melhor condição encontrada para o fator ST-REC.

As respostas para o fator RR-COL P estão localizadas na segunda coluna do gráfico, onde se observa que a pureza do etanol anidro e da água recuperada atingem o máximo quando estão no nível 1. A respeito da energia tem-se que o aumento do fator RR-COL P para níveis positivos causa uma diminuição do consumo energético da coluna C enquanto que para coluna P ocorre um aumento. Com a intenção de satisfazer as melhores condições para todas as respostas, a função determinou que o nível +1 é o mais adequado para esse fator.

O último fator estudado foi a razão S/F, cujos gráficos estão na terceira coluna. No nível positivo temos um aumento de todas as respostas, sendo essa situação favorável para a pureza e desfavorável para as respostas do consumo de energia das colunas C e P. Assim sendo, o nível +1 foi o mais conveniente para satisfazer todas as respostas.

Conforme o resultado da função de desejabilidade, a última linha mostra a desejabilidade total para cada fator. Assim sendo, os fatores ST-REC, RR-COL P e S/F respectivamente nos níveis 0, +1 e +1 apresentaram a melhor situação.

#### **4.1.4 Comparação entre a simulação inicial e a otimizada**

As respostas da simulação nos níveis indicados pela função de desejabilidade foram comparadas com a simulação na condição inicial. Os resultados obtidos estão confrontados na Tabela 10 juntamente com as modificações que foram feitas nos fatores estudados.

**Tabela 10** - Resultados da simulação antes e após otimização do processo de destilação azeotrópica e modificações dos fatores.

	Simulações	
	Inicial	Otimizada
Concentração do Etanol Anidro (% massa)	99,9	99,9
Energia do Refervedor da Coluna C (MWh)	2,14	2,15
Energia do Refervedor da Coluna P (MWh)	1,34	1,59
Concentração de água retirada na coluna P (% massa)	85,6	87,1
<b>Fatores</b>		
Estágio de alimentação do reciclo	10	6
Razão de refluxo da coluna P	0,35	0,60
Razão S/F	1,20	1,21

A concentração do etanol anidro foi mantida em 99,9 % em massa. A respeito da energia do refervedor, a coluna C permaneceu inalterada e para coluna P observou-se um aumento de 18,6 %. A concentração da água recuperada aumentou em 1,75% após a otimização.

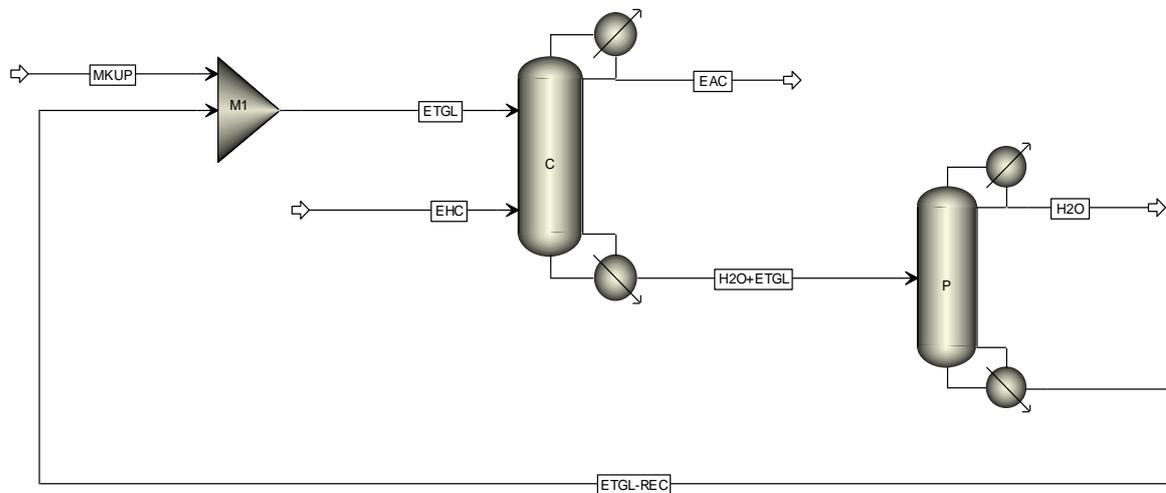
Visto que a simulação otimizada melhorou somente a pureza da água recuperada e apresentou uma desvantagem em relação ao consumo energético da coluna P, considera-se a simulação inicial como a melhor condição para o caso da destilação azeotrópica.

Como não houve grandes modificações das condições iniciais da simulação, ratifica-se que a variação da quantidade de solvente é muito sensível para o processo de destilação azeotrópica. Isso é justificado pelo diagrama ternário da mistura etanol/água/ciclohexano (Figura 8), no qual é delimitado uma região estreita que determina as condições ideais para o funcionamento da destilação. Posto isso, considera-se que a simulação inicial é mesmo a melhor condição para o caso da destilação azeotrópica.

## 4.2 PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA UTILIZANDO ETILENOGLICOL

### 4.2.1 Simulação

O fluxograma para o processo de destilação extrativa utilizando etilenoglicol é apresentado na Figura 18. O processo foi simulado com uma capacidade de processamento de 97.666,56 kg de etanol anidro/dia com concentração de 99,9% em massa, atendendo as especificações da ANP (> 99,3 % m/m).



**Figura 18** - Fluxograma do processo de destilação extrativa utilizando etilenoglicol.

**Fonte:** Autor, 2017.

Os dados operacionais referentes à simulação estão organizados na Tabela 11 para operação das colunas de destilação.

**Tabela 11-** Dados de entrada das colunas de destilação extrativa utilizando etilenoglicol.

Especificações	Coluna C	Coluna P
Número de estágios	33	12
Pressão na Coluna (bar)	1	1
Vazão de Alimentação (kmol/h)	Etanol Hidratado = 100 Etilenoglicol = 60	-
Posição de Alimentação	Etanol Hidratado = 20 ETGL = 6	H2O+ETGL = 4
Tipo de condensador	Total	Total
Razão de Refluxo	1,4	1,5

As condições iniciais do processo foram baseadas no estudo de caso abordado por Chaves *et al.* (2016) no livro *Process Analysis and Simulation in Chemical Engineering*. A alimentação de etanol hidratado na coluna C tem uma concentração de 95,2 % (em massa) atendendo a legislação vigente.

O modelo NRTL foi utilizado para calcular a não idealidade da fase líquida e a fase vapor foi considerada ideal devido às baixas pressões envolvidas. Os resultados obtidos para simulação estão organizados na Tabela 12.

**Tabela 12** - Resultados da simulação utilizando etilenoglicol.

Concentração do Etanol Anidro (% massa)	99,9
Energia do Refervedor da Coluna C (MWh)	2,19
Energia do Refervedor da Coluna P (MWh)	0,45
Concentração de água retirada na coluna P (% massa)	94,1

A simulação resultou em um etanol anidro com 99,9% de pureza, atendendo as especificações exigidas pela legislação vigente. A fim de conhecer as condições de funcionamento do processo, foram realizadas análises de sensibilidade.

#### 4.2.2 Análise de sensibilidade

Foram realizadas análises de sensibilidade das seguintes variáveis: razão de refluxo das colunas C e P, razão (S/F) da vazão de etilenoglicol em relação a vazão de alimentação do etanol hidratado, estágio de alimentação do etanol hidratado, estágio de alimentação de etilenoglicol e o estágio de alimentação da coluna P. O intervalo de cada variável foi definido de acordo com as simulações que apresentaram resultados convergentes.

##### 4.2.2.1 Razão de refluxo da coluna C

A razão de refluxo da coluna C foi estudada no intervalo de 0,5 a 2,5 e os resultados são mostrados na Figura D1 no Apêndice D. O aumento da razão de refluxo da coluna C aumenta a energia do refervedor da coluna C enquanto a energia da coluna P aumenta quando a razão de refluxo está entre 0,55 e 0,70, atingindo um ponto de máximo em 0,70, diminui até uma razão de 1,75, e volta a aumentar. A pureza do etanol atinge a especificação quando a razão de refluxo

for acima de 0,8 e a pureza da água recuperada também atingem os maiores valores de fração mássica.

#### 4.2.2.2 Razão de refluxo da coluna P

A razão de refluxo da coluna P foi estudada no intervalo de 0,5 a 2,5 e os resultados são mostrados na Figura D2 no Apêndice D. O aumento da razão de refluxo da coluna aumenta P provoca o aumento da energia do refeedor na coluna P. Já a energia da coluna C apresenta um valor máximo quando a razão de refluxo é igual a 0,9 e logo após esse ponto os valores de energia diminuem. Apesar do comportamento anômalo da energia do refeedor da coluna C, no intervalo de 0,5 a 0,9 da razão de refluxo da coluna P, todos os resultados das simulações não apresentaram erros durante a análise de sensibilidade. A menor energia de ambas as colunas é obtida abaixo da razão de refluxo 0,9.

A pureza do etanol e da água recuperada apresentaram o mesmo comportamento, aumentam com o aumento da razão de refluxo e todas as condições atendem a especificação do etanol anidro.

#### 4.2.2.3 Razão S/F

Para razão S/F foi possível variar no intervalo de 0,45 a 0,65 e os resultados são mostrados na Figura D3 no Apêndice D. A energia do refeedor da coluna C diminui com o aumento da razão S/F enquanto que a energia da coluna P aumenta. A pureza do etanol anidro e da água recuperada aumentam com o aumento da razão S/F.

#### 4.2.2.4 Estágio de alimentação do etanol hidratado

O estágio de alimentação do etanol hidratado foi variado no intervalo de 6 a 32 e os resultados são mostrados Figura D4 no Apêndice D. A energia do refeedor da coluna C, a pureza do etanol anidro e da água recuperada apresentaram comportamentos semelhantes. A pureza do etanol anidro atinge a especificação quando o estágio de alimentação do etanol hidratado for acima de 12 e a pureza da água recuperada também atinge os maiores valores de fração mássica. No entanto a energia da coluna C aumenta, já a energia da coluna P diminui com o aumento do estágio de alimentação.

#### *4.2.2.5 Estágio de alimentação do etilenoglicol*

O estágio de alimentação do etilenoglicol foi variado no intervalo de 2 a 19 e os resultados são mostrados na Figura D5 no Apêndice D. A pureza do etanol anidro foi alcançada no intervalo entre 3 a 12 do estágio de alimentação do etilenoglicol, e a pureza da água recuperada atingiu as maiores frações mássicas para esse intervalo. A energia do refeedor da coluna C diminui com o aumento do estágio de alimentação do solvente e a energia da coluna P aumenta.

#### *4.2.2.6 Estágio de alimentação da coluna P*

O estágio de alimentação da coluna P foi variado no intervalo de 2 a 11 e os resultados são mostrados na Figura D6 no Apêndice D. A pureza do etanol anidro e da água recuperada aumentam com o aumento do estágio de alimentação da coluna P e todos os pontos atingem a especificação do anidro. A energia do refeedor da coluna C aumenta, enquanto a energia da coluna P diminui.

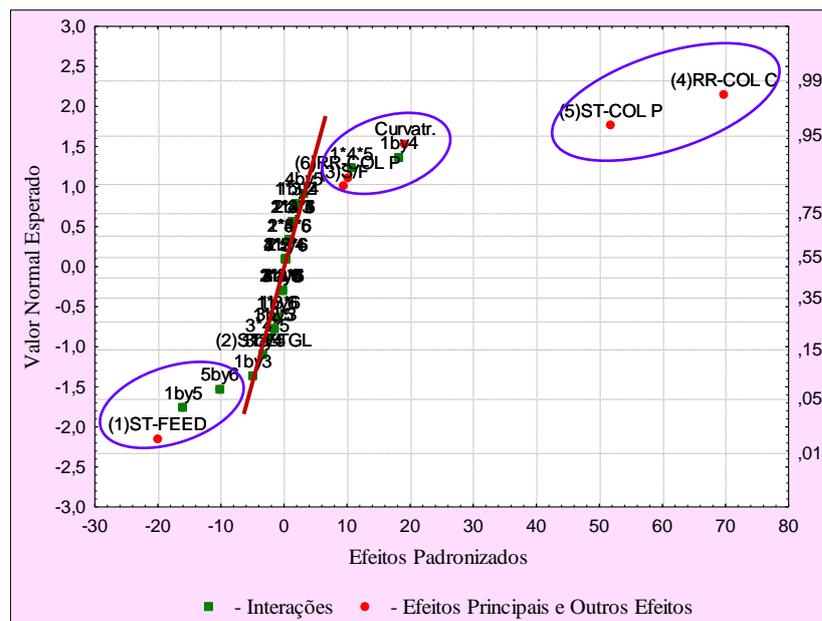
### **4.2.3 Planejamento experimental**

Um planejamento fatorial completo foi realizado para 6 fatores: estágio de alimentação do etanol hidratado (ST-FEED), estágio de alimentação do etilenoglicol (ST-ETGL), estágio de alimentação da coluna P (ST-COL P), razão (S/F) da vazão de etilenoglicol em relação a vazão de alimentação do etanol hidratado, razão de refluxo da coluna P (RR-COL P) e razão de refluxo da coluna C (RR-COL C). Os níveis para cada fator foram baseados nas análises de sensibilidade realizadas previamente. Os resultados do primeiro planejamento foram avaliados de forma que resultou na mudança da escolha dos níveis, onde proporcionou melhores respostas. Os fatores e seus respectivos níveis estão organizados na Tabela 13, e os resultados deste planejamento estão disponíveis no Apêndice E.

**Tabela 13-** Fatores do planejamento 2<sup>6</sup>.

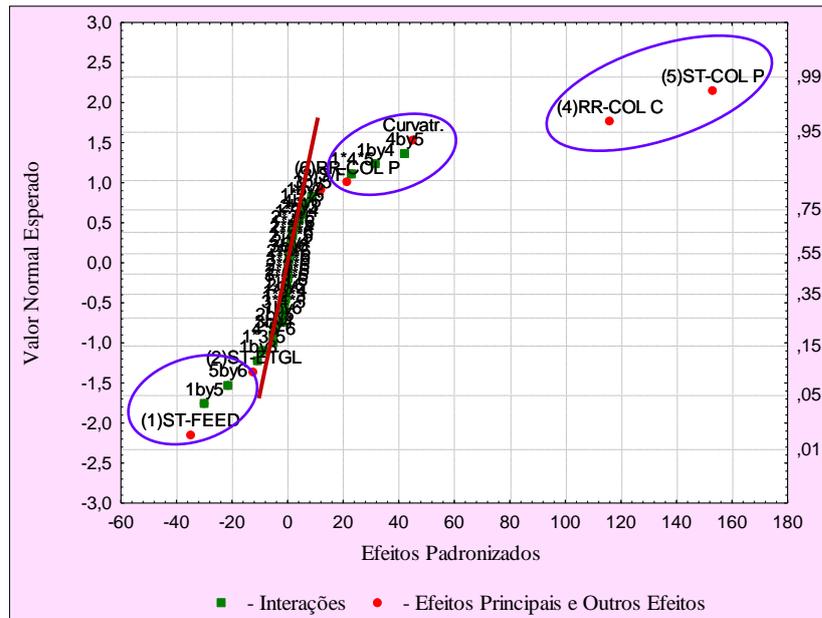
Fatores	Níveis		
	-	0	+
(1) Estágio de alimentação do etanol hidratado	22	27	32
(2) Estágio de alimentação do etilenoglicol	3	6	9
(3) Estágio de alimentação da coluna P	2	5	7
(4) Razão S/F	0,55	0,60	0,65
(5) Razão de refluxo da coluna C	0,80	1,22	1,65
(6) Razão de refluxo da coluna P	0,50	1,00	1,50

As respostas estudadas foram a pureza do etanol anidro, pureza da água recuperada, vazão de etilenoglicol recuperado, energia do refeedor das colunas C e P. Os resultados foram avaliados para cada resposta observando o gráfico normal apresentados nas Figuras 19 a 23.

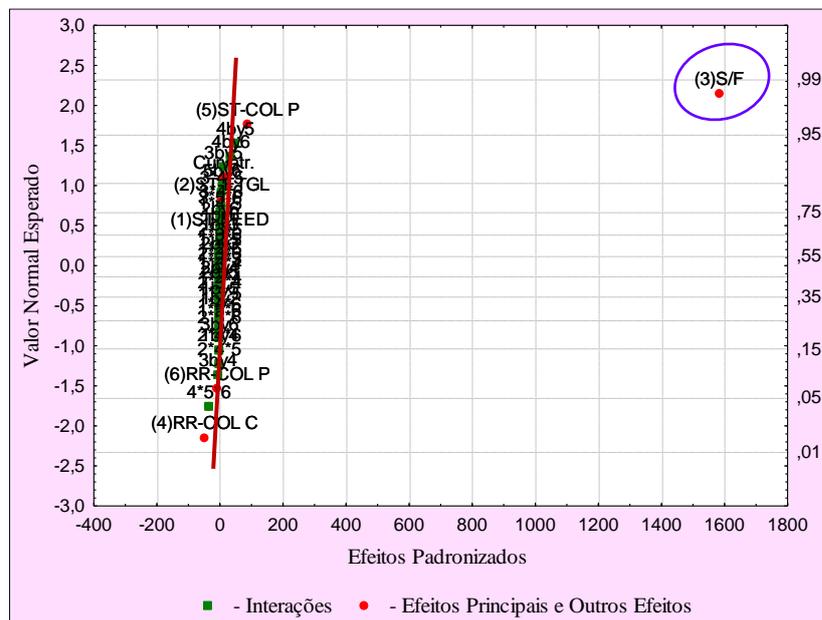


**Figura 19** - Gráfico Normal de probabilidade para a variável pureza do etanol anidro no processo de destilação extrativa utilizando etilenoglicol.

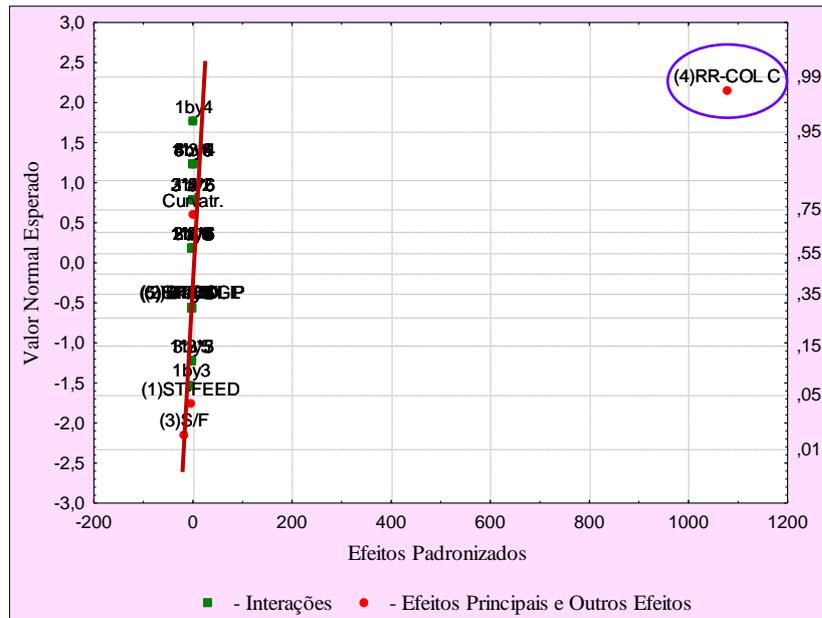
**Fonte:** Autor, 2017.



**Figura 20** - Gráfico Normal de probabilidade para a variável pureza da água recuperada no processo de destilação extrativa utilizando etilenoglicol.  
**Fonte:** Autor, 2017.

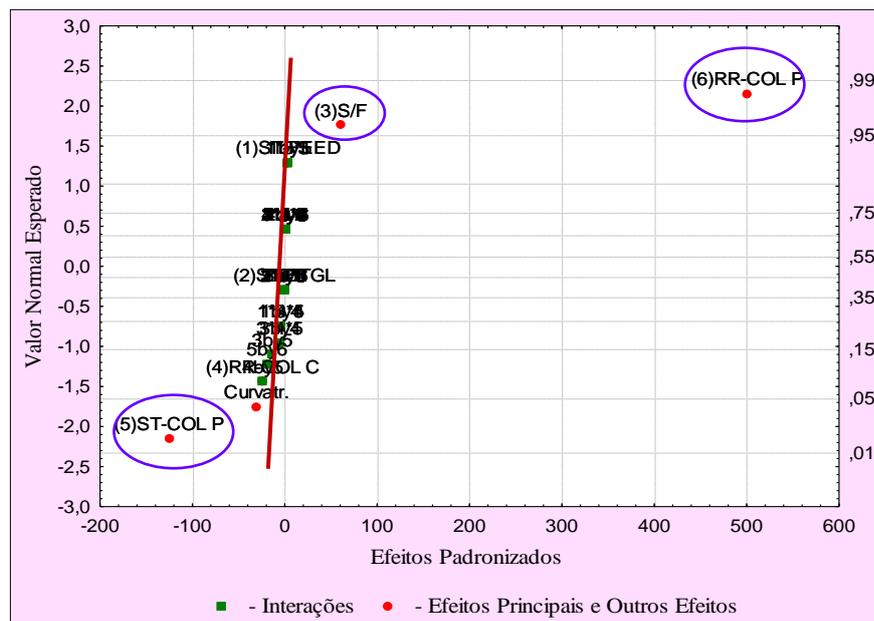


**Figura 21** - Gráfico Normal de probabilidade para a variável vazão de etilenoglicol recuperado no processo de destilação extrativa utilizando etilenoglicol.  
**Fonte:** Autor, 2017.



**Figura 22** - Gráfico Normal de probabilidade para a energia do refeedor da coluna C no processo de destilação extrativa utilizando etilenoglicol.

**Fonte:** Autor, 2017.



**Figura 23** - Gráfico Normal de probabilidade para a energia do refeedor das colunas P no processo de destilação extrativa utilizando etilenoglicol.

**Fonte:** Autor, 2017.

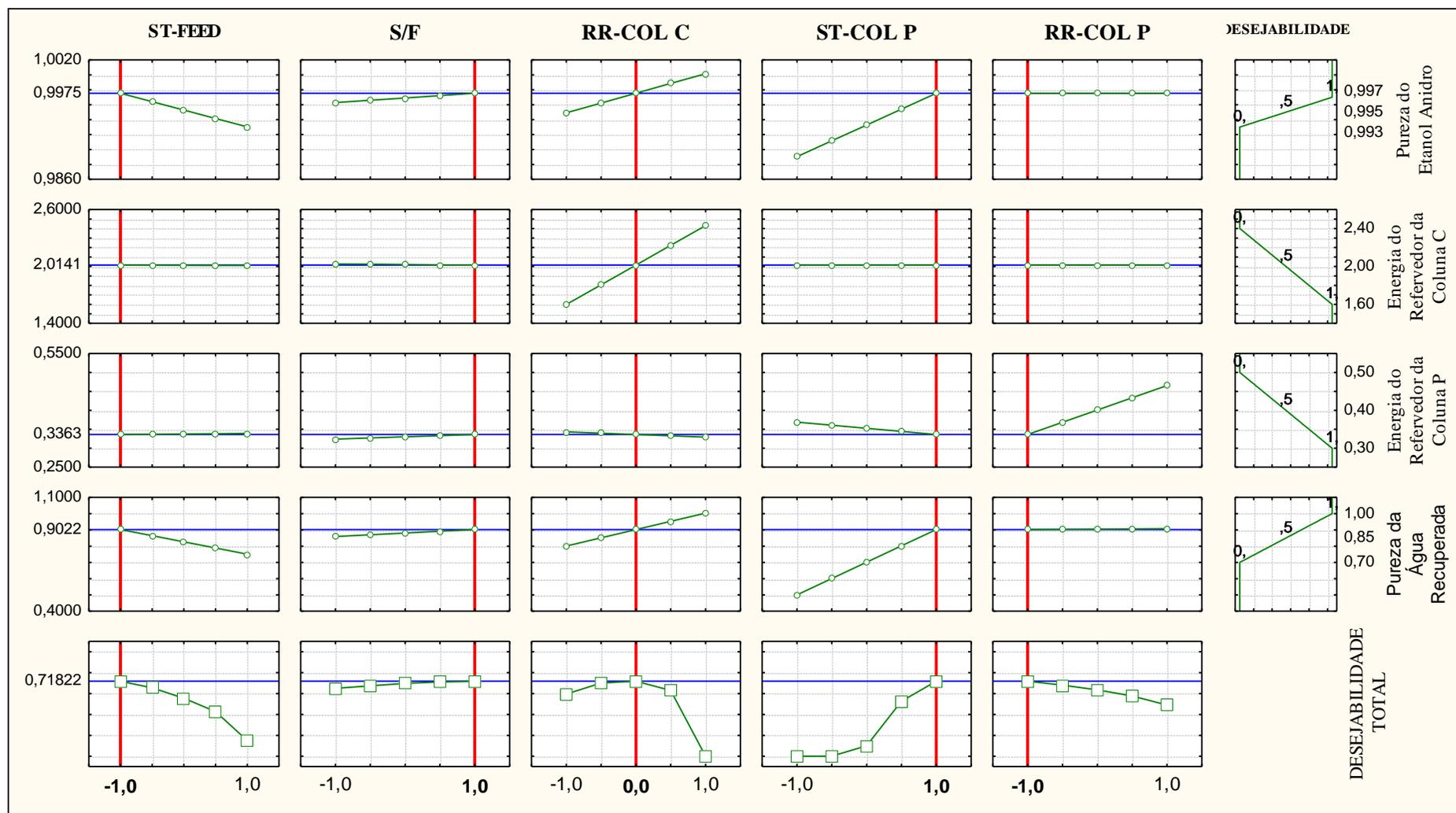
De acordo com cada gráfico normal, foram avaliados os efeitos principais e suas interações significativas para cada resposta. Dessa forma é possível afirmar que somente o fator (2)ST-ETGL não é significativo pois não possui efeitos sobre nenhuma resposta estudada. Esta variável foi, portanto, fixada no estágio 6 conforme a simulação proposta inicialmente.

Com o objetivo de descobrir os níveis dos fatores que produzirão um conjunto de respostas mais satisfatório, foi utilizada a função de desejabilidade. A princípio foi necessária a definição das especificações requeridas para as propriedades estudadas. Sabendo-se que um valor de desejabilidade igual a 0 significa uma situação indesejável, e que a desejabilidade igual a 1 indica uma situação desejável, a Tabela 14 organiza as especificações para cada resposta.

**Tabela 14** - Especificações da função desejabilidade para o processo de destilação extrativa utilizando etilenoglicol.

	Desejabilidade	
	0	1
Pureza do Etanol Anidro (% massa)	< 99,3	> 99,7
Pureza da Água Recuperada (% massa)	< 70	> 99
Energia da Coluna C (MWh)	> 2,4	< 1,6
Energia da Coluna P (MWh)	> 0,5	< 0,3

A função de desejabilidade foi gerada no software Statistica® e seu resultado é mostrado na Figura 24.



**Figura 24** - Função de desejabilidade para o processo de destilação extrativa usando etilenoglicol.

**Fonte:** Autor, 2017.

A primeira coluna do gráfico mostra o comportamento do fator ST-FEED para cada resposta. Observa-se que o estágio de alimentação do etanol hidratado não tem efeito sobre a energia das colunas C e P. Já a maximização das purezas, do etanol e da água recuperada, é atendida quando o fator ST-FEED estiver no nível -1.

Já o fator S/F não tem efeito sobre a energia do refeedor da coluna C, no entanto para alcançar maiores concentrações de etanol e água recuperada, foram observados melhores resultados. Quando no nível positivo, a energia do refeedor da coluna P aumenta com o aumento do nível. Dessa maneira, o nível +1 atendeu o objetivo de todas as respostas.

A razão de refluxo da coluna C (RR-COL C) mostra que com seu aumento para níveis positivos as purezas também aumentam, no entanto, a energia do refeedor da coluna C atinge valores mais altos. No nível 0 é alcançada a situação em que essas respostas são satisfeitas, visto que a energia da coluna P não apresentou efeitos com a alteração desse fator.

Já o fator ST-COLP não apresentou impacto na resposta da energia do refeedor da coluna C. Já para a energia da coluna P, níveis positivos de ST-FEED diminuem o consumo energético da coluna P e aumenta ambas as purezas. Logo, a análise gráfica conduziu esse fator para o nível +1. E finalmente o fator RR-COL P, que apresentou desejabilidade total no nível -1, visto que apresentou influência significativa apenas sobre a resposta do consumo energético da coluna P.

De acordo com o resultado da função de desejabilidade total, apresentada na última linha do gráfico, temos que os fatores ST-FEED, S/F, RR-COL C, ST-COL P e RR-COL P, fixados respectivamente nos níveis -1, +1, 0, +1 e -1, apresentaram a melhor condição para atender todas as especificações propostas inicialmente.

#### 4.2.4 Comparação entre a simulação inicial e a otimizada

Com a finalidade de comparar os resultados, a Tabela 15 mostra os resultados obtidos no início da simulação e após sua otimização, juntamente com as modificações que foram feitas nos fatores estudados.

**Tabela 15** - Resultados da simulação antes e após otimização para o processo de destilação extrativa utilizando etilenoglicol e modificações dos fatores.

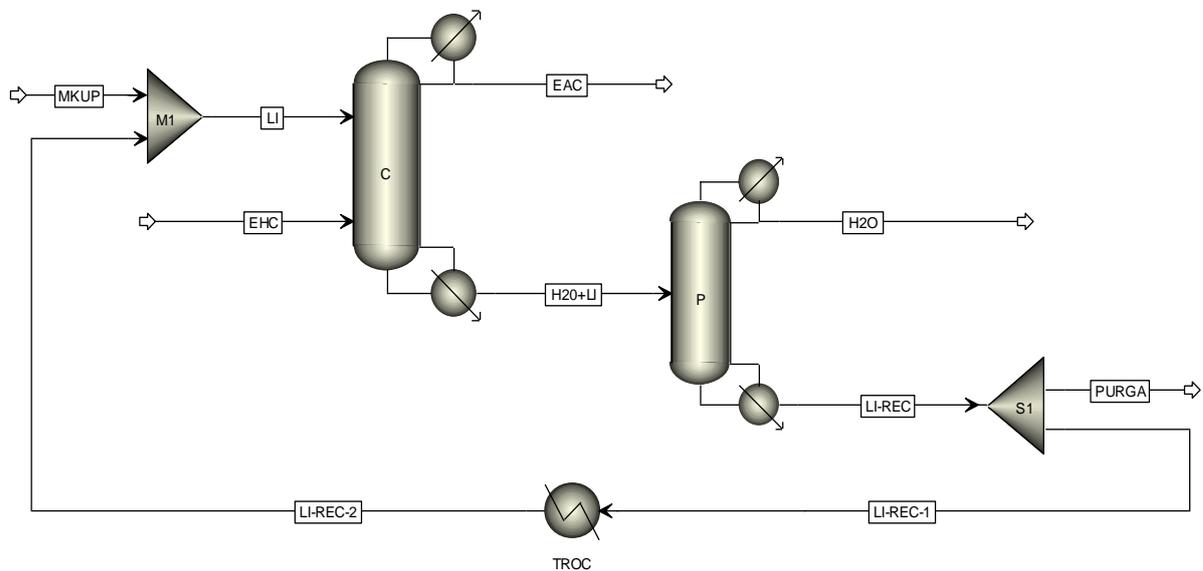
	Simulações	
	Inicial	Otimizada
Concentração do Etanol Anidro (% massa)	99,9	99,9
Energia do Refervedor da Coluna C (MWh)	2,19	2,02
Energia do Refervedor da Coluna P (MWh)	0,45	0,33
Concentração de água retirada na coluna P (% massa)	94,1	96,8
<b>Fatores</b>		
Estágio de alimentação do etanol hidratado	20	22
Razão S/F	0,60	0,65
Razão de refluxo da coluna C	1,4	1,22
Estágio de alimentação da coluna P	4	7
Razão de refluxo da coluna P	1,5	0,5

A pureza do etanol anidro foi mantida, sendo o principal efeito da otimização no consumo energético das colunas. A otimização apresentou um aumento de 2,9 % para pureza da água recuperada e uma economia energética de 8,4% para coluna C e de 26,7% para coluna P em relação as condições iniciais.

### 4.3 PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA UTILIZANDO LÍQUIDO IÔNICO

#### 4.3.1 Simulação

O fluxograma para o processo de destilação extrativa utilizando líquido iônico é apresentado na Figura 25. O processo foi simulado com uma capacidade de processamento de 97.215,6 kg de etanol anidro/dia com concentração de 99,6% em massa, atendendo as especificações da ANP. As condições iniciais do processo foram baseadas no artigo de Figueroa *et al.* (2012) que estudaram a utilização de vários líquidos iônicos para produção de etanol anidro.



**Figura 25** - Fluxograma do processo de destilação extrativa utilizando líquido iônico.

**Fonte:** Autor, 2017.

Nesse fluxograma a corrente de líquido iônico recuperado entra em um sistema divisor (S1) realizando uma purga com o objetivo de prevenir acumulação de líquido iônico no sistema.

Os dados operacionais referentes a simulação estão organizados na Tabela 16 para operação das colunas de destilação.

**Tabela 16** – Dados de entrada das colunas de destilação extrativa utilizando líquido iônico.

<b>Especificações</b>	<b>Coluna C</b>	<b>Coluna P</b>
Número de estágios	33	12
Pressão na Coluna (bar)	1	1
Vazão de Alimentação (kmol/h)	Etanol Hidratado = 100 Líquido Iônico = 22	
Posição de Alimentação	Etanol Hidratado = 20 Líquido Iônico = 6	H <sub>2</sub> O+LI = 11
Tipo de condensador	Total	Total
Razão de Refluxo	0,7	2

O modelo NRTL foi utilizado para calcular a não idealidade da fase líquida e a fase vapor foi considerada ideal devido às baixas pressões envolvidas. O líquido iônico utilizado para simulação foi o metil sulfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMimMSO<sub>4</sub>), pois foram encontrados dados equilíbrio líquido-vapor para a mistura BMimMSO<sub>4</sub> + água + etanol no artigo publicado por Calvar *et al.* (2009). Como o Aspen Plus não possui um banco de dados completo referente a líquidos iônicos, definiu-se o líquido iônico como um pseudocomponente, sendo necessário inserir parâmetros relacionados aos coeficientes da equação de pressão de vapor.

Com a inserção dos parâmetros do pseudocomponente e de interação binária, no simulador Aspen Plus, a simulação foi realizada sem erros de convergência. Os resultados obtidos para simulação estão organizados na Tabela 17.

**Tabela 17** - Resultados da simulação utilizando BMimMSO<sub>4</sub>.

Concentração do Etanol Anidro (% massa)	99,6
Energia do Refervedor da Coluna C (MWh)	1,69
Energia do Refervedor da Coluna P (MWh)	0,38
Concentração de água retirada na coluna P (% massa)	82,1

A seguir são discutidos os resultados da análise de sensibilidade desse processo.

### 4.3.2 Análise de sensibilidade

Foram realizadas análises de sensibilidade das seguintes variáveis: razão de refluxo das colunas C e P, razão (S/F) da vazão de líquido iônico em relação a vazão de alimentação do etanol hidratado, estágio de alimentação do etanol hidratado, estágio de alimentação do líquido iônico e o estágio de alimentação da coluna P. O intervalo de cada variável foi definido de acordo com as simulações que apresentaram resultados convergentes.

#### 4.3.2.1 Razão de refluxo da coluna C

Considerando todos os outros dados de entrada constantes, foi possível variar a razão de refluxo da coluna C no intervalo de 0,4 a 2. Os resultados obtidos são mostrados na Figura F1 no Apêndice F. Foi observado que os maiores percentuais de pureza do anidro e pureza da água recuperada foram respectivamente 99,8 e 92,3 %, para uma razão de refluxo de 0,5. Nesta condição também foram observados valores de energia em níveis mais baixos em relação aos resultados obtidos inicialmente, sendo de 1,54 MWh para coluna C e 0,33 MWh para coluna P. A pureza do etanol anidro atinge valores fora da especificação (> 99,3%) quando o valor da razão de refluxo for acima de 1,6, além disso ocorre uma diminuição na pureza de água recuperada e aumento da energia do refeedor de ambas colunas, sendo o aumento da energia da coluna C bem mais acentuado em relação a coluna P.

#### 4.3.2.2 Razão de refluxo da coluna P

Para razão de refluxo da coluna P foi possível variar no intervalo de 0,6 a 2,0 e os resultados são mostrados na Figura F2 no Apêndice F. A variação da razão de refluxo da coluna P não tem influência sobre a energia do refeedor da coluna C, no entanto a energia do refeedor da coluna P aumenta com o aumento da razão de refluxo. Observa-se que com o aumento da razão de refluxo da coluna P, diminuem os percentuais da pureza de anidro e da água recuperada.

#### 4.3.2.3 Razão S/F

A razão S/F foi variada no intervalo de 0,190 a 0,250 e os resultados são mostrados na Figura F3 no Apêndice F. Observou-se que o aumento da razão S/F aumenta a energia do refeedor da coluna C, enquanto que diminui a energia do refeedor da coluna P.

Já para a pureza do anidro e da água recuperada, constatou-se o aumento dessas respostas com o aumento da razão S/F.

#### *4.3.2.4 Estágio de alimentação do etanol hidratado*

O estágio de alimentação do etanol hidratado foi variado entre os pratos 10 a 31 e os resultados são mostrados na Figura F4 no Apêndice F. A pureza do etanol anidro atinge a especificação quando o estágio de alimentação varia entre 13 (99,3 %) e 30 (99,7 %), e a pureza da água recuperada aumenta até a alimentação no estágio 29 alcançando 94,7 %. Com o aumento do estágio de alimentação observa-se um aumento na energia do refeedor da coluna C e uma diminuição da energia do refeedor da coluna P.

#### *4.3.2.5 Estágio de alimentação do líquido iônico*

O estágio de alimentação do líquido iônico foi variado entre os pratos 2 a 16 e os resultados são mostrados na Figura F5 no Apêndice F. A pureza do etanol atinge um máximo de 99,87 % em massa e a pureza da água recuperada 94,23%, quando a alimentação do líquido iônico está no estágio 3. Ao aumentar o estágio de alimentação do líquido iônico, ambas purezas decaem e a pureza do anidro sai de especificação a partir do estágio 13. Com o aumento do estágio de alimentação do líquido iônico observamos um aumento na energia do refeedor da coluna P, e uma diminuição da energia da coluna C.

#### *4.3.2.6 Estágio de alimentação da coluna P*

O estágio de alimentação da coluna P foi variado entre os pratos 2 a 11 e os resultados são mostrados na Figura F6 no Apêndice F. A pureza do etanol tem sua especificação atendida em todo intervalo estudado. No entanto observa-se que entre os estágios 3 a 10 não existe efeito sobre nenhuma resposta. No estágio 11 é alcançado a maior pureza do anidro (99,79 %), maior pureza de água recuperada (90,55 %), e a energia do refeedor das colunas C e P são respectivamente 1,72 e 0,34 MWh. Nesse estágio a energia da coluna C atinge o maior valor em relação aos outros estágios, enquanto que para coluna P a energia do refeedor é a menor estudada no intervalo.

### 4.3.3 Planejamento experimental

Inicialmente um planejamento fatorial completo foi realizado para 6 fatores: estágio de alimentação do etanol hidratado (ST-FEED), estágio de alimentação do líquido iônico (ST-LI), estágio de alimentação da coluna P (ST-COL P), razão (S/F) da vazão de líquido iônico em relação a vazão de alimentação do etanol hidratado, razão de refluxo da coluna P (RR-COL P) e razão de refluxo da coluna C (RR-COL C). No entanto, devido a erros de convergência durante as simulações, retirou-se do planejamento os fatores razão de refluxo da coluna P e estágio de alimentação da coluna P, fixando os dados de entrada iguais ao da simulação inicial. Dessa forma o planejamento de 6 fatores foi reduzido a 4 fatores e as respostas avaliadas foram: pureza do etanol anidro, energia do refeedor da coluna C e P e pureza da água. Os valores codificados e decodificados dos níveis e os resultados para cada condição estão organizados na Tabela 18.

**Tabela 18** – Matriz de planejamento 2<sup>4</sup> para os fatores ST-FEED, ST-LI, S/F e RR-COL e para as respostas de energia do refervedor da coluna C e P, pureza da água e do etanol anidro.

Simulação	Fatores				Respostas			
	ST-FEED	ST-LI	S/F	RR-COL C	Pureza do Anidro (fração mássica)	Energia do refervedor da coluna C (MWh)	Energia do refervedor da coluna P (MWh)	Pureza da Água (fração mássica)
1	13 (-)	3 (-)	0,190 (-)	0,50 (-)	0,992	1,46	0,41	0,702
2	30 (+)	3 (-)	0,190 (-)	0,50 (-)	0,991	1,46	0,41	0,653
3	13 (-)	12 (+)	0,190 (-)	0,50 (-)	0,973	1,43	0,38	0,223
4	30 (+)	12 (+)	0,190 (-)	0,50 (-)	0,991	1,46	0,41	0,653
5	13 (-)	3 (-)	0,250 (+)	0,50 (-)	<b>0,998</b>	<b>1,56</b>	<b>0,30</b>	<b>0,921</b>
6	30 (+)	3 (-)	0,250 (+)	0,50 (-)	0,994	1,50	0,38	0,744
7	13 (-)	12 (+)	0,250 (+)	0,50 (-)	0,981	1,45	0,40	0,395
8	30 (+)	12 (+)	0,250 (+)	0,50 (-)	0,994	1,50	0,38	0,742
9	13 (-)	3 (-)	0,190 (-)	1,60 (+)	0,985	2,50	0,41	0,495
10	30 (+)	3 (-)	0,190 (-)	1,60 (+)	0,992	2,52	0,41	0,689
11	13 (-)	12 (+)	0,190 (-)	1,60 (+)	0,967	2,50	0,38	0,138
12	30 (+)	12 (+)	0,190 (-)	1,60 (+)	0,988	2,50	0,41	0,575
13	13 (-)	3 (-)	0,250 (+)	1,60 (+)	0,994	2,56	0,38	0,755
14	30 (+)	3 (-)	0,250 (+)	1,60 (+)	<b>0,998</b>	<b>2,62</b>	<b>0,30</b>	<b>0,923</b>
15	13 (-)	12 (+)	0,250 (+)	1,60 (+)	0,975	2,50	0,40	0,283
16	30 (+)	12 (+)	0,250 (+)	1,60 (+)	0,996	2,57	0,36	0,818
Ponto Central	22 (0)	8 (0)	0,220 (0)	1,05 (0)	0,996	2,03	0,37	0,837

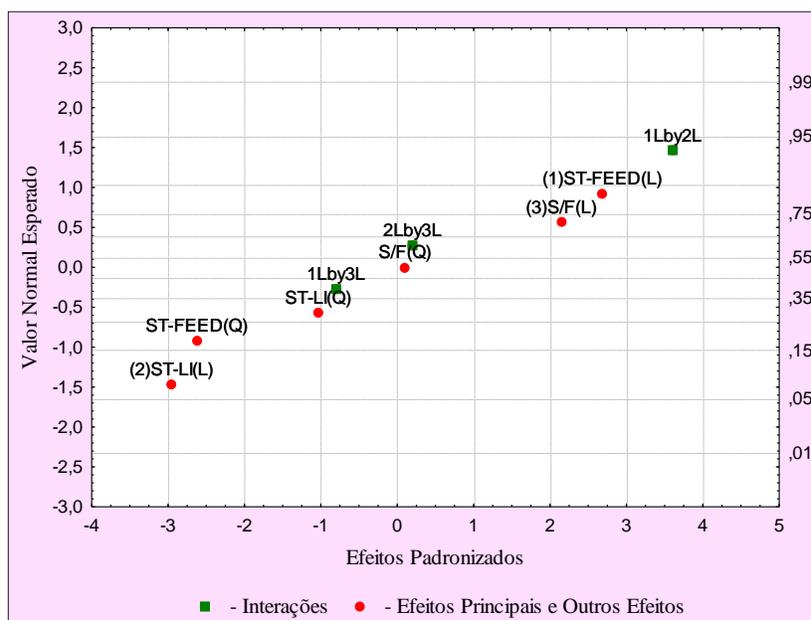
Por meio de uma análise dos resultados do planejamento, observou-se que o aumento da razão de refluxo da coluna C tem influência sobre a energia do refeedor da coluna C. Nessa tabela foram destacadas as situações que a pureza do etanol anidro se apresentou dentro da especificação, em especial as simulações 5 e 14. Ambas resultaram em uma pureza de 99,8% em massa de etanol anidro e um elevado percentual em massa da pureza da água recuperada, diferenciando-se em relação a energia do refeedor da coluna C.

Como o objetivo do planejamento é maximizar as respostas de pureza do anidro e da água, e minimizar o consumo de energia, foi realizado um novo planejamento considerando o menor nível do fator razão de refluxo da coluna C (0,50). Dessa vez foi realizado um planejamento composto central com face centrada ( $\alpha = 1$ ) a fim de investigar melhor essa região. Os resultados desse último planejamento estão organizados na Tabela 19, onde foram destacadas as situações em que a pureza do etanol anidro atingiu a especificação (> 99,3 % em massa).

**Tabela 19** – Resultados da matriz de planejamento 2<sup>3</sup> com face centrada.

Simulações	Fatores			Respostas			
	ST-FEED	ST-LI	S/F	Pureza do Anidro (fração mássica)	Energia do refervedor da coluna C (MWh)	Energia do refervedor da coluna P (MWh)	Pureza da Água (fração mássica)
1	13 (-)	3 (-)	0,190 (-)	0,992	1,46	0,41	0,702
2	13 (-)	3 (-)	0,250 (+)	0,998	1,56	0,30	0,921
3	13 (-)	12 (+)	0,190 (-)	0,973	1,43	0,38	0,223
4	13 (-)	12 (+)	0,250 (+)	0,981	1,45	0,40	0,395
5	30 (+)	3 (-)	0,190 (-)	0,991	1,46	0,41	0,653
6	30 (+)	3 (-)	0,250 (+)	0,994	1,50	0,38	0,744
7	30 (+)	12 (+)	0,190 (-)	0,991	1,46	0,41	0,653
8	30 (+)	12 (+)	0,250 (+)	0,994	1,50	0,38	0,742
9	13 (-)	8 (0)	0,220 (0)	0,989	1,46	0,40	0,620
10	30 (+)	8 (0)	0,220 (0)	0,993	1,48	0,39	0,723
11	22 (0)	3 (-)	0,220 (0)	0,993	1,58	0,28	0,973
12	22 (0)	12 (+)	0,220 (0)	0,996	1,50	0,38	0,830
13	22 (0)	8 (0)	0,190 (-)	0,995	1,47	0,40	0,775
14	22 (0)	8 (0)	0,250 (+)	0,999	1,61	0,23	0,975
Ponto Central	22 (0)	8 (0)	0,220 (0)	0,998	1,54	0,33	0,923

Os resultados foram avaliados para cada resposta observando o gráfico Normal com o objetivo de identificar os fatores significativos. A Figura 26 mostra o gráfico Normal para a pureza no etanol anidro.

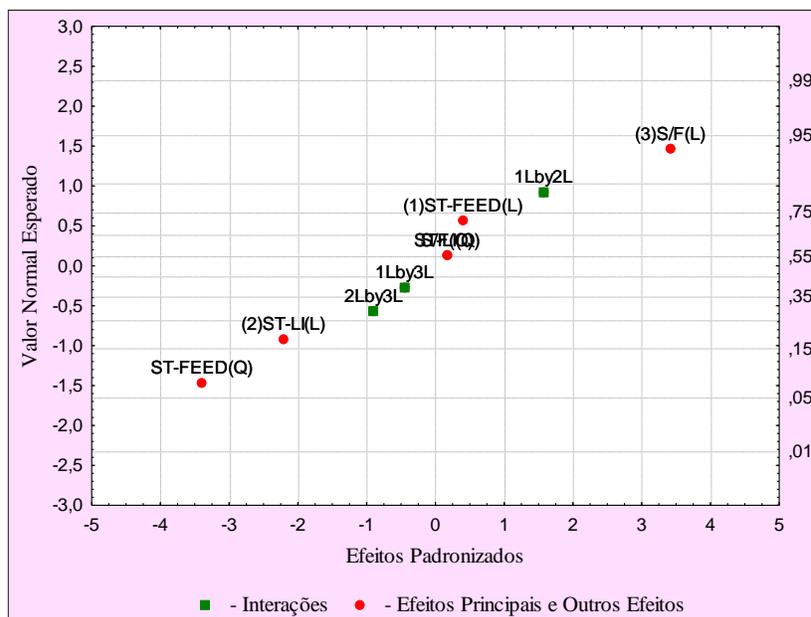


**Figura 26** - Gráfico Normal de probabilidade para a variável pureza do etanol anidro no processo de destilação extrativa utilizando líquido iônico.

**Fonte:** Autor, 2017.

De acordo com o gráfico normal temos que os efeitos principais (2)ST-LI(L), ST-FEED(Q), (1)ST-FEED(L), (3)S/F(L) e a interação 1(L)\*2(L), são fatores importantes para a resposta da pureza do etanol.

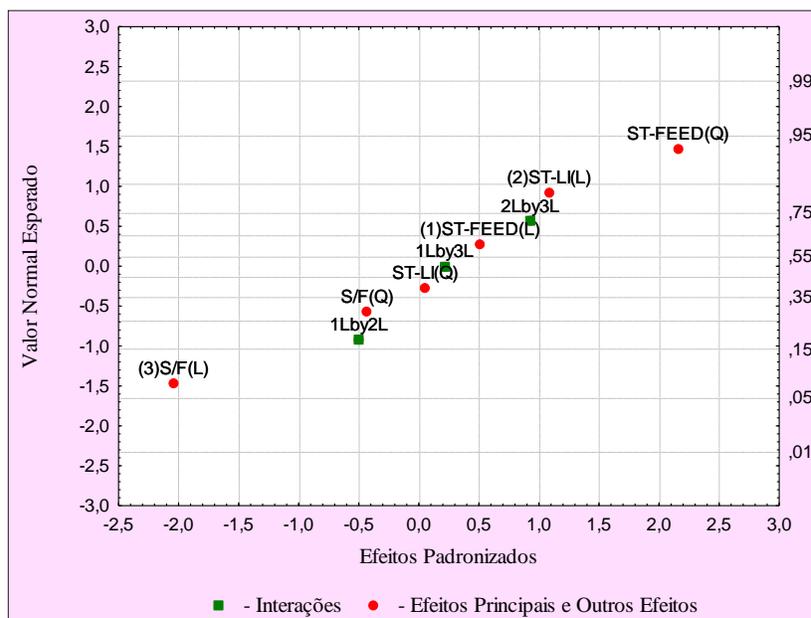
Para energia do refeedor da coluna C, a Figura 27 apresenta o resultado do gráfico Normal, observando-se que os fatores significativos foram ST-FEED(Q) e (3)S/F(L).



**Figura 27** - Gráfico Normal de probabilidade para a variável energia do refeedor da coluna C no processo de destilação extrativa utilizando líquido iônico.

Fonte: Autor, 2017.

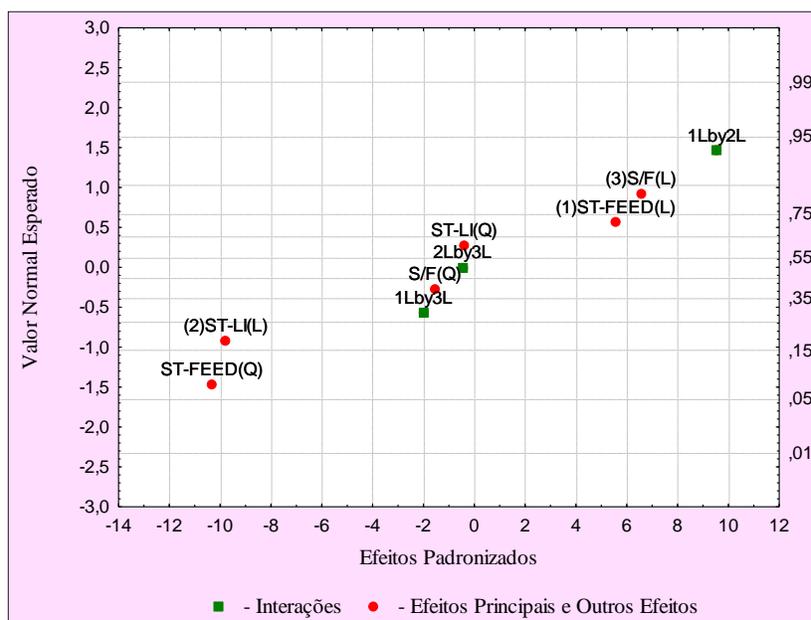
A Figura 28 apresenta o resultado do gráfico Normal para energia do refeedor da coluna P. Os fatores importantes foram os efeitos principais (3)S/F(L) e ST-FEED(Q).



**Figura 28** - Gráfico Normal de probabilidade para a variável energia do refeedor da coluna P no processo de destilação extrativa utilizando líquido iônico.

Fonte: Autor, 2017.

A pureza da água recuperada apresentou o gráfico Normal apresentado na Figura 29, tendo como significativos os efeitos principais (2)ST-LI(L), ST-FEED (Q), (1)ST-FEED(L), (3)S/F(L) e a interação 1(L)\*2(L).



**Figura 29** - Gráfico Normal de probabilidade para a variável pureza da água recuperada no processo de destilação extrativa utilizando líquido iônico.

**Fonte:** Autor, 2017.

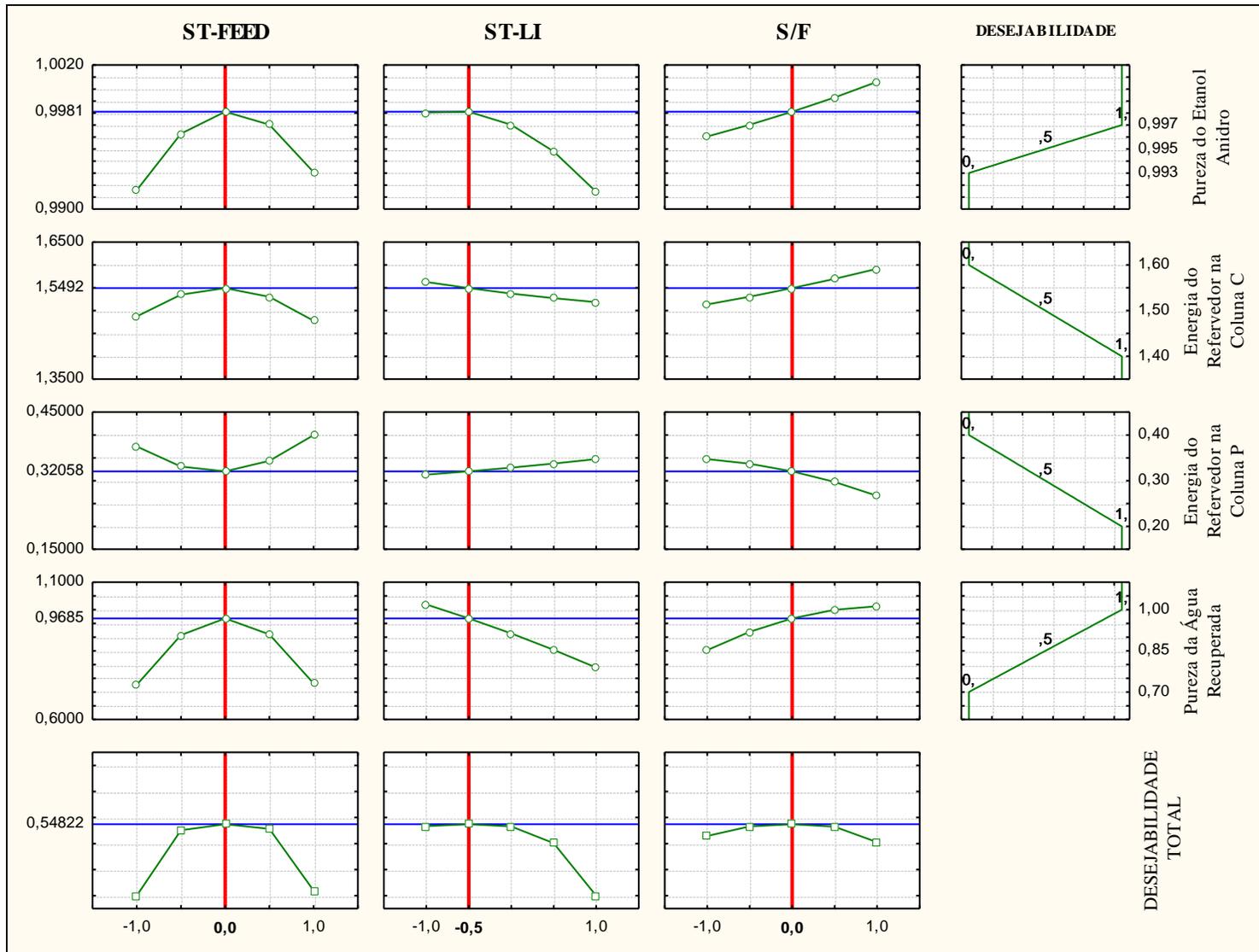
Por meio da análise dos gráficos de probabilidade normal, é possível detectar os principais fatores para cada resposta estudada. Com o objetivo de descobrir os níveis dos fatores que produzirão um conjunto de respostas mais satisfatório, foi utilizada a função de desejabilidade.

Para otimização do processo utilizando a função de desejabilidade, primeiramente foi necessária a definição das especificações requeridas para as propriedades estudadas. Foi definido um valor de desejabilidade igual a 0 (indesejável) para valores de pureza do etanol anidro abaixo de 99,3 % em massa, e desejabilidade igual a 1 (desejável) para valores acima de 99,7 % em massa. Para as outras respostas temos as especificações organizadas na Tabela 20.

**Tabela 20** – Especificações da função desejabilidade para o processo de destilação extrativa utilizando líquido iônico.

	<b>Desejabilidade</b>	
	0	1
Pureza do Etanol Anidro (% massa)	< 99,3	> 99,7
Energia da Coluna C (MWh)	> 1,6	< 1,4
Energia da Coluna P (MWh)	> 0,4	< 0,2
Pureza da Água (% massa)	< 70	> 100

Deseja-se maximizar a pureza do etanol anidro e a pureza da água recuperada; e minimizar a energia gasta pelos refeedores das colunas C e P. A função de desejabilidade foi gerada no software Statistica® e seu resultado é mostrado na Figura 30.



**Figura 30** - Resultado da função de deseabilidade para o processo de destilação extrativa utilizando líquido iônico.  
**Fonte:** Autor, 2017.

As curvas mostram como as respostas variam com cada fator, mantidos fixos os níveis dos outros fatores nos valores especificados. A última coluna do gráfico mostra a desejabilidade que foi definida previamente para cada resposta. Para a variação do fator ST-FEED, os resultados são observados na primeira coluna, e o primeiro gráfico corresponde a pureza do etanol anidro que apresentou um ponto ótimo no nível 0 do planejamento. Esse comportamento de maximização da resposta também ocorreu no nível 0 para pureza da água recuperada, em oposição temos a minimização da resposta da energia da coluna P para o mesmo nível. Já para energia da coluna C, o nível 0 não é a melhor condição para minimização pois observamos que a energia diminui nos níveis -1 e +1. No entanto o nível 0 para energia da coluna C atende a melhor combinação de acordo com as outras respostas avaliadas. Dessa forma o nível 0 para o fator ST-FEED é mesmo a melhor condição, considerando a função desejabilidade.

Na segunda coluna estão os gráficos para o fator ST-LI, observamos que a pureza do anidro e da água atingem valores máximos quando os níveis são negativos. A energia da coluna C diminui no nível positivo enquanto que a energia da coluna P aumenta. Analisando o conjunto das respostas observa-se que o nível -0,5 atende todas as especificações para o fator ST-LI.

O último fator estudado foi a razão S/F, cujos gráficos estão na terceira coluna. No nível positivo tem-se um aumento das respostas de pureza da água e do anidro, enquanto que no mesmo nível ocorre um aumento da energia da coluna C e um comportamento oposto na energia da coluna P. Dessa forma, os conjuntos das respostas são atendidas quando fixadas no nível 0.

De acordo com o resultado da função de desejabilidade, a última linha mostra a desejabilidade total para cada fator. Dessa forma, os fatores ST-FEED, ST-LI e S/F respectivamente nos níveis 0, -0,5 e 0, apresentam a melhor situação.

#### 4.3.4 Comparação entre a simulação inicial e a otimizada

Com a finalidade de comparar os resultados, a Tabela 21 mostra os resultados obtidos no início da simulação e após sua otimização, juntamente com as modificações que foram feitas nos fatores estudados.

**Tabela 21** - Resultados da simulação antes e após otimização para o processo de destilação extrativa utilizando líquido iônico e modificações dos fatores.

	Simulações	
	Inicial	Otimizada
Concentração do Etanol Anidro (% massa)	99,6	99,9
Energia do Refervedor da Coluna C (MWh)	1,69	1,55
Energia do Refervedor da Coluna P (MWh)	0,38	0,30
Concentração de água retirada na coluna P (% massa)	82,1	94,9
<b>Fatores</b>		
Estágio de alimentação do etanol hidratado	20	22
Estágio de alimentação do líquido iônico	6	6
Razão S/F	0,22	0,22

Após a otimização foi possível produzir etanol anidro com uma maior pureza com um menor consumo energético. Houve uma diminuição de 9,0 e 21,1 % da energia das colunas C e P respectivamente, e um aumento de 15,6% da pureza da água recuperada indicando uma melhor condição do processo.

#### 4.4 COMPARAÇÃO ENTRE AS SIMULAÇÕES OTIMIZADAS

A fim de avaliar o desempenho dos processos, foi feita uma comparação das melhores condições por meio dos resultados obtidos que estão organizadas na Tabela 22, que também organiza as especificações das colunas após otimização.

**Tabela 22**– Comparação entre as simulações otimizadas.

	Simulações		
	Ciclohexano	Etilenoglicol	Líquido Iônico
<b>Coluna C</b>			
Estágios	31	33	33
Pressão na coluna (bar)	1	1	1
Posição de Alimentação	EHC = 15 Reciclo = 10 Refluxo = 1	EHC = 27 ETGL = 6	EHC = 22 LI = 6
Condensador	Nenhum	Total	Total
Razão de refluxo	-	1,22	0,5
Vazão do produto de fundo (kmol/h)	88	-	-
<b>Coluna P</b>			
Estágios	22	12	12
Pressão da coluna (bar)	1	1	1
Posição de Alimentação	11	5	11
Condensador	Total	Total	Total
Razão de refluxo	0,35	1,0	2,0
<b>Resultados</b>			
Concentração do Etanol Anidro (% massa)	99,9	99,9	99,9
Energia do Refervedor da Coluna C (MWh)	2,14	2,02	1,55
Energia do Refervedor da Coluna P (MWh)	1,34	0,33	0,30
Concentração de Água (% massa)	85,6	96,8	94,9
Vazão de solvente (kmol/h)	119,7	65	22

Com relação a pureza do etanol anidro, todos os processos atingiram resultados acima da especificação prevista em legislação ( $> 99,3$  % m/m). Com respeito concentração da água recuperada, os melhores processos foram para a destilação extrativa utilizando etilenoglicol e líquido iônico, obtendo os percentuais de concentração iguais a 96,8 e 94,9% respectivamente. Isso indica que quanto mais água for recuperada, menos solvente será perdido. O menor consumo energético foi obtido para o processo utilizando líquido iônico, seguido do etilenoglicol e do ciclohexano que apresentou maior consumo energético. A energia da coluna C do processo utilizando líquido iônico é menor do que o processo utilizando etilenoglicol em 23,3 % e 27,6 % menor do que o processo utilizando ciclohexano. Já a energia da coluna P é menor em 9,1 % e 77,6 % dos que os processos utilizando os solventes etilenoglicol e ciclohexano respectivamente.

Nesse contexto, a simulação que apresentou melhores resultados foi a destilação extrativa utilizando líquido iônico, seguida da destilação extrativa utilizando etilenoglicol. A destilação azeotrópica mostrou um desempenho inferior em relação a destilação extrativa, além de utilizar um solvente que é prejudicial ao ser humano e ao meio ambiente.

#### 4.4.1 Comparação dos resultados obtidos com a literatura

Com a intenção de comparar os resultados obtidos neste trabalho com a literatura, foram organizados na Tabela 23 os valores de consumo de energia em  $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  de etanol anidro produzido.

**Tabela 23** - Comparação com o consumo energético de outros processos.

<b>Tipo de destilação</b>	<b>Solvente</b>	<b>Fonte</b>	<b>Consumo energético (kJ/kg de etanol)</b>
Azeotrópica	Ciclohexano	Autor	3095
Extrativa	Etilenoglicol	Autor	2090
Extrativa	Líquido Iônico - BMimMSO <sub>4</sub>	Autor	1636
Azeotrópica	Ciclohexano	Chianese e Zinamosca (1990)	4853
Extrativa	Gasolina	Chianese e Zinamosca (1990)	3180
Extrativa	Etilenoglicol	Meirelles, Weiss, Herfurth (1992)	1760
Extrativa	Etilenoglicol + Cloreto de Cálcio	Pinto, Wolf-Maciel, Lintomen (2000)	5020
Extrativa	Etilenoglicol + Acetato de Potássio	Fu (2004)	3580
Extrativa	Etilenoglicol + Cloreto de Cálcio	Gil <i>et al.</i> (2008)	1425
Extrativa	Glicerol	Martinez <i>et al.</i> (2011)	2660
Extrativa	Líquido Iônico - BMimMSO <sub>4</sub>	Figuerola <i>et al.</i> (2012)	4118
Extrativa	Líquido Iônico - HMimMCl	Figuerola <i>et al.</i> (2012)	3008
Extrativa	Líquido Iônico - EmimBF <sub>4</sub>	Zhu <i>et al.</i> (2016)	2270

O processo de destilação azeotrópica simulado nesta dissertação apresentou consumo energético 36,2 % menor que o apresentado por Chianese e Zinamosca (1990). Já a simulação para destilação extrativa com etilenoglicol foi maior em 18,7 % do que a publicação de Meirelles *et al.* (1992), que utilizaram apenas 24 estágios na coluna de destilação obtendo etanol anidro de 99,5% em massa, enquanto que a simulação proposta neste trabalho obteve pureza do anidro de 99,9% em massa utilizando 33 estágios na coluna C, para a mesma composição de alimentação utilizada por Meirelles *et al.* (1992).

Ao comparar as destilações extrativas utilizando o líquido iônico BMimMSO<sub>4</sub>, observou-se que enquanto Figueroa *et al.* (2012) conseguiram 4118 kJ.kg<sup>-1</sup> de etanol anidro, a simulação proposta para esse sistema foi 2,5 vezes menor (1636 kJ.kg<sup>-1</sup> de etanol anidro). Isso comprova que o planejamento experimental empregado foi efetivo ao minimizar o gasto de energia, além de aumentar a pureza do anidro apresentado pelos autores (99,6 % em massa) para 99,9 % em massa.

Além do mais, os processos de destilação extrativa propostos nesse trabalho apresentaram menor consumo energético em relação aos outros solventes apresentados na Tabela 24, exceto o trabalho de Gil *et al.* (2007) para destilação azeotrópica com uma mistura de Etilenoglicol + Cloreto de Cálcio (1425 kJ.kg<sup>-1</sup>).

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

### 5.1 CONCLUSÕES

Esta dissertação avaliou três processos para produzir etanol anidro: destilação azeotrópica com ciclohexano, destilação extrativa com etilenoglicol e com o líquido iônico metil sulfato de 1-butil-3-metilimidazólio. Foi possível descrever cada processo por meio de dados coletados na literatura em conjunto com o simulador comercial Aspen Plus®, além da adição de pseudocomponentes no banco de dados do software a fim de simular o líquido iônico. Cada planta de processo foi avaliada para operar nas melhores condições, inicialmente por meio de uma avaliação prévia de análise de sensibilidade e posteriormente por meio de técnicas estatísticas de otimização multivariada.

Planejamentos experimentais foram primordiais ferramentas para investigar o espaço amostral do processo, além de sincronizar todos os objetivos por meio da função de desejabilidade. Esta possibilitou identificar a maximização da pureza do etanol anidro simultaneamente com a minimização do consumo energético do processo.

Ao confrontar os resultados da simulação inicial com a simulação otimizada, observou-se que somente para o processo de destilação azeotrópica a otimização não foi efetiva. No entanto, para os processos de destilação extrativa foi possível encontrar novas condições que atenderam o objetivo do planejamento: maximizar a pureza do etanol anidro e minimizar o consumo energético.

Uma comparação entre os processos otimizados, comprovou que a destilação azeotrópica consome maior energia comparado à destilação extrativa, e todas resultaram na pureza do etanol anidro maior que a prevista pela resolução ANP n° 19 de 20.04.2015. Entre as destilações extrativas destacou-se a utilização do líquido iônico, que apresentou menor consumo energético bem como o menor consumo de solvente para desidratar o etanol hidratado.

Realizando uma síntese geral dos trabalhos sobre este tema, foram contrapostos os resultados obtidos nesta dissertação com a literatura. Todas as simulações propostas obtiveram a pureza do etanol com 99,9% em massa, apresentando o menor consumo energético o processo de destilação extrativa utilizando líquido iônico (1636 kJ.kg<sup>-1</sup> etanol anidro) que ainda foi melhor em comparação aos trabalhos publicados, exceto Gil *et al.*(2008). Em seguida, os processos de destilação extrativa utilizando etilenoglicol (2090 kJ.kg<sup>-1</sup> etanol anidro) e de

destilação azeotrópica com ciclohexano ( $3095 \text{ kJ.kg}^{-1}$  etanol anidro), que também apresentaram melhores resultados em relação a literatura, exceto Gil *et al.* (2008).

Dessa forma, comprovou-se que a metodologia proposta no presente trabalho, associando simulação no Aspen Plus® a técnicas estatística de otimização multivariadas foi fundamental para um estudo aprofundado do processo, e desta forma fazer inferências com um elevado grau de confiança.

## 5.2 PERSPECTIVAS FUTURAS

Em relação a simulação do processo de destilação extrativa, estudos futuros podem ser realizados com diferentes tipos de solventes, especialmente líquidos iônicos. Uma nova classe de solvente que apresenta muitas propriedades semelhantes aos líquidos iônicos, é o solvente eutético (*Deep Eutetic Solvents – DESs*). Este também pode ser utilizado com o objetivo de quebrar o azeótropo etanol/água, como foi comprovado por Peng *et al.* (2017) por meio de estudos dos dados de equilíbrio líquido-vapor isobárico da mistura etanol + água + DES. No entanto, simulações do processo ainda não foram encontradas na literatura devido à dificuldade de garantir confiabilidade de dados físico-químicos dos solventes eutéticos, como a temperatura de ebulição.

Ainda a respeito das simulações, pode-se melhorar os dados de entrada por meio de dados industriais, como por exemplo a inserção da eficiência de pratos das colunas de destilação, perfis de pressão e ainda dados de equilíbrio líquido-líquido-vapor da mistura ternária (etanol/água/solvente). Dessa forma a simulação do processo ficará cada vez mais fiel a realidade de um processo industrial.

## REFERÊNCIAS

- ABEL, S. E. R.; LOH, S. K.; Fermentation of Biodiesel-Derived Waste for 1,3-Propanediol Production with Response Surface Methodology. **Journal of Oil Palm Research**, v. 29, 74–80, 2017.
- ALBUQUERQUE, A. A.; CAVALCANTI, C. J. S.; SOARES, C. H. M.; PIMENTEL, M. F.; STRAGEVITH, L.; Optimization of the Extraction of Free Fatty Acids Applied to Biodiesel Production. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 2017.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: **Biocombustíveis**. 2017. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis>>. Acesso em: 16 jan. 2017.
- ANSELMINI, R. Ciclohexano é opção para produção voltada ao mercado interno. **Jornal da Cana: Tecnologia Industrial**. São Paulo, p. 80, ago. 2009.
- ATKINS, P., JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 3ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 968 p.
- BARRETO, T. J. V.; COELHO, A. C. D.; NETO, J. R. L. Otimização do dimensionamento de aparelhos para produção de álcool hidratado. In: Congresso Nacional da Stab (Sociedade dos Técnicos Açucareiros e Alcooleiros do Brasil), 9., 2008, Maceió. **Anais...** Maceió: Stab, 2008. p.891-896.
- BOX, G. E. P.; DRAPER, N. R. **Empirical model buiding and response surfaces**. New York: John Wiley & Sons, 1987.
- BRANCO, L. C. Líquidos Iônicos: Aplicações e Perspectivas Futuras. **Sociedade Portuguesa de Química**, Lisboa, v. 1, n. 1, p.15-22, dez. 2015.
- BRASIL. Lei nº 12490, de 16 de setembro de 2011. **Lei de Biocombustíveis**. Brasília, DF: Diário Oficial da União, 16 set. 2011.
- BRASIL. Resolução nº 19, de 15 de abril de 2015. **Resolução ANP N° 19**. Brasília, DF: Diário Oficial da União, 20 abr. 2015.
- BRASIL. Resolução nº 40, de 25 de outubro de 2013. **Resolução ANP N° 40**. Brasília, DF: Diário Oficial da União, 28 out.2013
- BRITO, R. P. **Processo de destilação extrativa: modelagem dinâmica, simulação e avaliação de nova configuração**. Campinas, SP: 1997. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.
- BURATTI, C.; BARBANERA, M.; LASCARO, E.; COTANA, F.; Optimization of torrefaction conditions of coffee industry residues using desirability function approach. **Waste Management**, v.71, 2017.

CALADO, V., MONTGOMERY D. C. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. 1ª ed, Rio de Janeiro: Editora E-papers, 2003. 260 p.

CALVAR, N.; GONZÁLEZ, B.; GÓMEZ, E.; DOMÍNGUEZ, Á. Vapor–Liquid Equilibria for the Ternary System Ethanol + Water + 1- Butyl-3 methylimidazolium Chloride and the Corresponding Binary Systems at 101.3 kPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**, p. 2178-2181, 2006.

CALVAR, N.; GONZÁLEZ, B.; GÓMEZ, E.; DOMÍNGUEZ, G. Vapor-Liquid Equilibria for the Ternary System Ethanol + Water + 1-Butyl-3-methylimidazolium Methylsulfate and the Corresponding Binary Systems at 101,3 kPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 1, n. 54, p.1004-1008, fev. 2009.

CARLSON, E. C. Don't Gamble with Physical properties for simulations. **Chemical Engineering Progress**, v. 92, p. 35–46, 1996

CECON, P. R., SILVA, A. R. **Introdução à Metodologia de Superfícies de Resposta** (Apostila). Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2011.

CGEE – CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Bioetanol combustível: uma oportunidade para o Brasil**. 1ª ed. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2009.

CHAVES, I. D. G., LÓPEZ, J. R. G., ZAPATA, J. L. G., ROBAYO, A. L., NIÑO, G. R. **Process Analysis and Simulation in Chemical Engineering**. 1ª ed. Londres: Springer, 2016.

CHIANESE, A.; ZINNAMOSCA, F. Ethanol Dehydration by Azeotropic Distillation with a Mixed-solvent Entrainer. **The Chemical Engineering Journal**. Netherlands, p. 59-65. jun. 1990.

CORTEZ, L. A. B., LORA, E. E. S., GÓMEZ, E. O. **Biomassa para Energia**. 1ª ed. Campinas: Editora Unicamp, 2008.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology**, v. 12, p. 214-219, 1980.

DIAS, M. O. 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**. Campinas, SP: 2008. 253 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

UNIVERSIDADE DE ALICANTE (UA). **Aspectos Geométricos del Equilibrio Líquido-Líquido Y Líquido-Líquido-Vapor**. Espanha, 2017. Disponível em: <[http://iq.ua.es/Destilacion/apartado2\\_2.htm#apartado1](http://iq.ua.es/Destilacion/apartado2_2.htm#apartado1)>. Acesso em: 3 nov. 2017.

FERREIRA, S. L. C. **Introdução às Técnicas de Planejamento de Experimentos**. Salvador, BA: Editora e Gráfica Vento Leste, 2015, ISBN 978-85-8140-067-9

FIGUEIRÊDO, M. F. **Obtenção de etanol anidro via destilação extrativa: simulação e otimização**. Campina Grande, PB: 2009. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande.

FIGUEROA, J. J.; LUNELLI, B.H.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M. R. Improvements on anhydrous ethanol production by extractive distillation using ionic liquid as solvent. **Procedia Engineering**, p. 1016-1026, 2012.

FILHO, E. R. P., **Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados**. 1ª. Ed. São Carlos: *Editora UFScar*, 2015. 88 p. ISBN: 978-85-7600-397-7

FRADE, R.; AFONSO, C. Impact of ionic liquids in environment and humans: An overview. **Human & Experimental Toxicology**, v. 29, p. 1038-1054, 2010.

FU, J.; Simulation of salt-containing extractive distillation for the system of ethanol/water/ethanediol/kAc. 1. Calculation of the vapor-liquid equilibrium for the salt-containing system. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, p. 1274-1278, 2004.

GIL, I. D.; UYAZÁN, A. M.; AGUILAR, J.; RODRÍGUEZ, G.; CAICEDO, L. A. Separation of ethanol and water by extractive distillation with salt and solvent as entrainer: process simulation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. p. 207-215. jan. 2008.

HOLLAND, C. D. **Fundamentals of Multicomponent Distillation**. Texas: Mc-graw-hill Book Company, 1997. 633 p.

JIANG, X. C.; WANG, J. F.; LI, C.X.; WANG, L.M.; WANG, Z.H. Vapour pressure measurement for binary and ternary systems containing water methanol ethanol and an ionic liquid 1-ethyl-3-ethylimidazolium diethylphosphate. **Journal of Chemical Thermodynamics**, p. 841-846, 2007.

JORK, C.; SEILER, M.; BESTE, Y. A.; ARLT, W. Influence of Ionic Liquids on the Phase Behavior of Aqueous Azeotropic Systems. **Journal of Chemical & Engineering Data**, p. 852-857, 2004.

LEE, F.M., PAHL, R.H. Solvent screening study and conceptual extractive distillation process to produce anhydrous ethanol from fermentation broth. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, n. 24, p.168-172, 1985.

MAGNUSSON, H. **Process Simulation in Aspen Plus of an Integrated Ethanol and CHP plant**. Suécia: 2006. 47 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Energia, Department Of Applied Physics And Electronics, Umeå University.

MARTINEZ, A. A., SAUCEDO J. L., SEGOVIA, J. G. H., S.; HERNANDEZ, F. I.; GOMEZ, A. J. C.; CASTRO, M. Dehydration of bioethanol by hybrid process liquid–liquid extraction/extractive distillation, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 5847–5855, 2011.

MEIRELLES, A.; WEISS, S.; HERFURTH H. Ethanol dehydration by extractive distillation. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v.53, p. 181-188, 1992.

MESA, L.; MARTÍNEZ, Y.; BARRIO, E.; GONZÁLEZ, E. Desirability function for optimization of Dilute Acid pretreatment of sugarcane straw for ethanol production and preliminary economic analysis based in three fermentation configurations. **Applied Energy**, p. 299-311, 2017.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. New York: John Wiley & Sons, 2001.

MONTGOMERY, D. C., **Design and Analysis of Experiments**. 5<sup>a</sup>. Ed. United States of America: Ed. John Wiley&amp; EUA, 1997. ISBN 0-471-31649-0

MYERS, R. H., MONTGOMERY, D. C., **Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments**. United States of America: Wiley Series in Probability and Statistics, 1995. ISBN 0-471-58100-3

NETO, B. B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 414 p

PENG, Y.; LU, X.; LIU, B.; ZHU, J. Separation of azeotropic mixtures (ethanol and water) enhanced by deep eutectic solvents. **Fluid Phase Equilibria**. China, v. 448, p 128-134, fev. 2017.

PINTO, R.; WOLF-MACIEL M.; LINTOMEN, L. Saline extractive distillation process for ethanol purification. **Computers & Chemical Engineering**, v. 24, p. 1689-1694, 2000.

RAVAGNANI, M. A. S. S.; REIS, M. H. M.; MACIEL FILHO, R.; WOLF-MACIEL, M. R. Anhydrous ethanol production by extractive distillation: A solven case study. **Process Safety and Environmental Protection**. p. 67-73. nov. 2009.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local composition in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AIChE Journal**, v.14, p. 135–44, 1968.

SATYRO, M. A. Thermodynamics and the Simulation Engineer. **Chemical Product And Process Modeling**, v. 3, n. 1, p.1-43, 26 jan. 2008.

SEILER, M.; JORK, C.; KAVARNOU, A.; ARLT, W.; HIRSH, R. Separation of azeotropic mixtures using hyperbranched polymers or ionic liquids. **AIChE Journal**, v. 50, p. 2439-2454, 2004.

SOARES, R. B. **Estudo da destilação extrativa salina em coluna recheada para a produção de etanol**. Rio de Janeiro, RJ: 2010. 111 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2010.

SORIANO, A. N.; DOMA JR, B. T.; LI, M. H. Measurements of the density and refractive index for 1-n-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 41, p. 301-307, 2009

SOUZA, T. P. C. **Simulação de uma planta piloto de biodiesel com estudo da viabilidade econômica preliminar utilizando o ASPEN/HYSYS**. Recife, PE: 2011. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco.

StatSoft, Inc. (2007). STATISTICA (data analysis software system), version 8.0. [www.statsoft.com](http://www.statsoft.com)

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, p. 338–350, 2006.

UYAZÁN, A. M.; GIL, I. D.; AGUILAR, J.; RODRÍGUEZ, G.; CAICEDO, L. A. Producción de alcohol carburante por destilación extractiva: Simulación del proceso con glicerol. **Revista Ingeniería e Investigación**, Bogotá, v. 26, n. 1, p.45-50, abr. 2006.

VAN NESS, H.C., SMITH, J. M.; ABBOTT, M. M. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. 5<sup>a</sup> ed. New York: MacGraw-Hill International Editions, 1996.

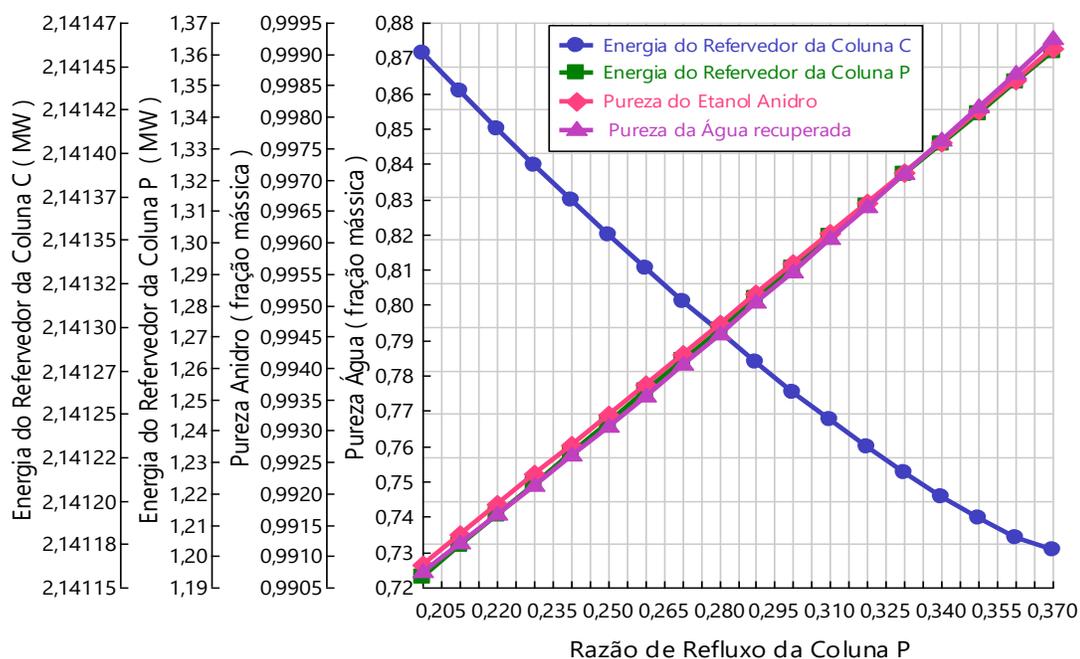
WIDAGDO, S.; SEIDER, W. D. Azeotropic Distillation, **AIChE Journal**, v. 42, p. 96-130, 1996.

ZHANG, L.; GE, Y.; JI, D.; JI, J. Experimental Measurement and Modeling of Vapor–Liquid Equilibrium for Ternary Systems Containing Ionic Liquids: A Case Study for the System Water + Ethanol + 1-Hexyl-3-methylimidazolium Chloride. **Journal of Chemical & Engineering Data**, p. 2322-2329, 2009

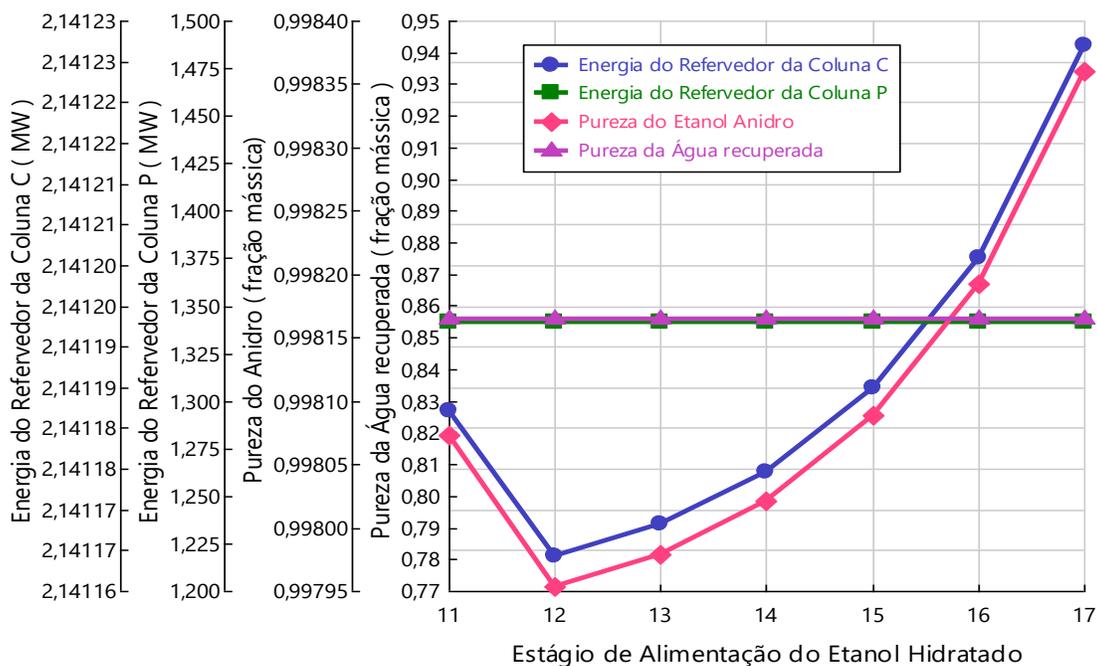
ZHU, Z.; RI, Y.; LI, M., JIA, H., WANG, Y.; WANG, Y. Extractive distillation for ethanol dehydration using imidazolium-based ionic liquids as solvents. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, China, v. 1, n. 109, p.190-198, set. 2016

## APÊNDICES

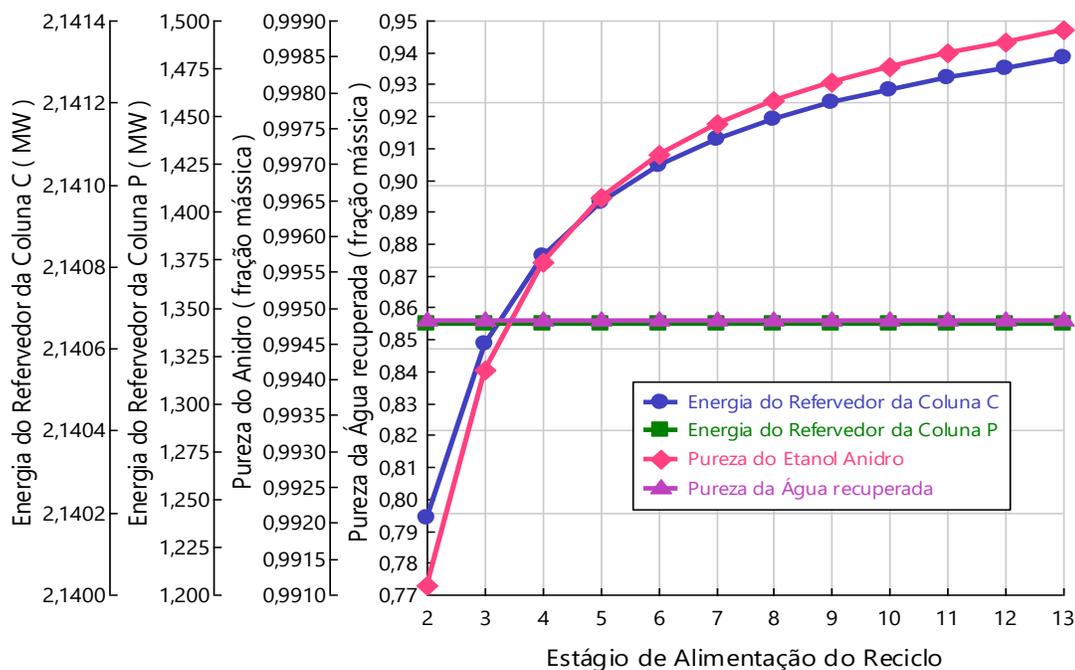
**APÊNDICE A – Resultados da análise de sensibilidade do processo de destilação azeotrópica utilizando ciclohexano**



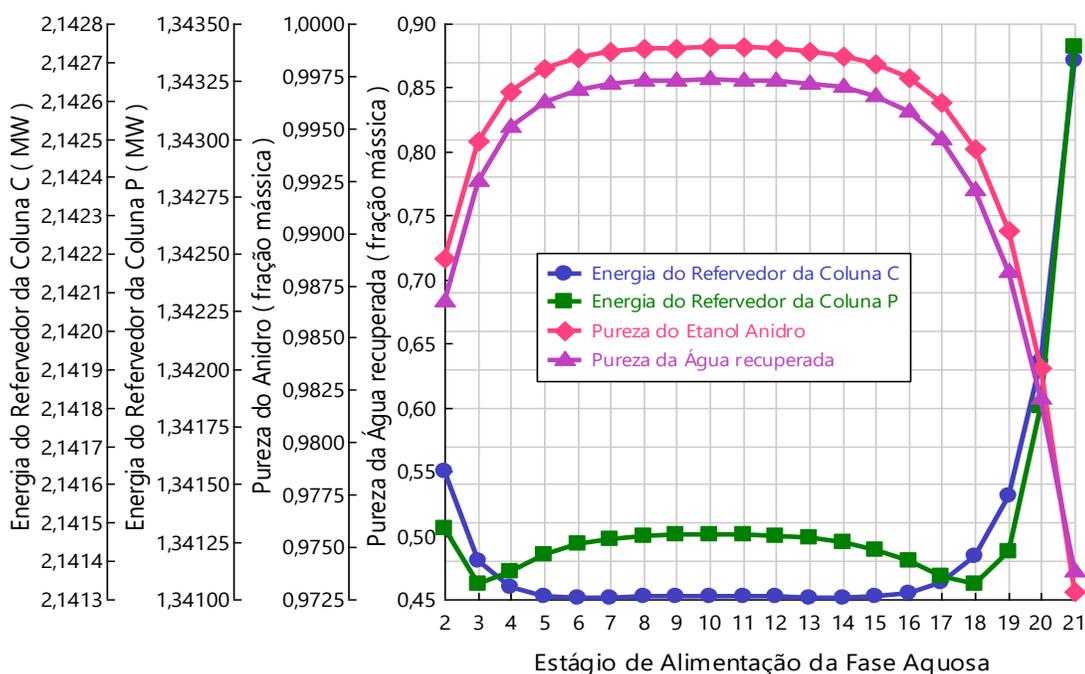
**Figura A1 - Resultados da análise de sensibilidade para variação da razão de refluxo na coluna P.**



**Figura A2 - Resultados da análise de sensibilidade para o estágio de alimentação do etanol hidratado.**



**Figura A3** - Resultados da análise de sensibilidade para o estágio de alimentação do reciclo.



**Figura A4** - Resultados da análise de sensibilidade para o estágio de alimentação da fase aquosa.

**APÊNDICE B** – Resultados da matriz de planejamento fatorial completo  $2^5$  para o processo de destilação azeotrópica utilizando o solvente ciclohexano.

<b>Simulação</b>	<b>ST-FEED</b>	<b>ST-REC</b>	<b>ST-COL P</b>	<b>RR-COL P</b>	<b>S/F</b>	<b>Pureza do Anidro (fração mássica)</b>	<b>Energia do refervedor da coluna C (MWh)</b>	<b>Energia do refervedor da coluna P (MWh)</b>	<b>Pureza da Água (fração mássica)</b>
<b>1</b>	11 (-)	2 (-)	2 (-)	0,10 (-)	0,110 (-)	0,951	3,02	2,90	0,046
<b>2</b>	17 (+)	2 (-)	2 (-)	0,10 (-)	0,110 (-)	0,951	3,02	2,91	0,045
<b>3</b>	11 (-)	10 (+)	2 (-)	0,10 (-)	0,110 (-)	0,952	2,74	2,45	0,049
<b>4</b>	17 (+)	10 (+)	2 (-)	0,10 (-)	0,110 (-)	0,951	2,74	2,47	0,046
<b>5</b>	11 (-)	2 (-)	20 (+)	0,10 (-)	0,110 (-)	0,951	3,03	2,92	0,045
<b>6</b>	17 (+)	2 (-)	20 (+)	0,10 (-)	0,110 (-)	0,951	3,03	2,93	0,045
<b>7</b>	11 (-)	10 (+)	20 (+)	0,10 (-)	0,110 (-)	0,951	3,04	2,91	0,047
<b>8</b>	17 (+)	10 (+)	20 (+)	0,10 (-)	0,110 (-)	0,951	3,04	2,93	0,045
<b>9</b>	11 (-)	2 (-)	2 (-)	0,80 (+)	0,110 (-)	0,951	3,01	4,74	0,047
<b>10</b>	17 (+)	2 (-)	2 (-)	0,80 (+)	0,110 (-)	0,952	3,02	4,75	0,045
<b>11</b>	11 (-)	10 (+)	2 (-)	0,80 (+)	0,110 (-)	0,952	3,02	4,71	0,051
<b>12</b>	17 (+)	10 (+)	2 (-)	0,80 (+)	0,110 (-)	0,951	3,02	4,74	0,047
<b>13</b>	11 (-)	2 (-)	20 (+)	0,80 (+)	0,110 (-)	0,951	3,02	4,74	0,046
<b>14</b>	17 (+)	2 (-)	20 (+)	0,80 (+)	0,110 (-)	0,951	3,02	4,76	0,046
<b>15</b>	11 (-)	10 (+)	20 (+)	0,80 (+)	0,110 (-)	0,952	3,02	4,70	0,049
<b>16</b>	17 (+)	10 (+)	20 (+)	0,80 (+)	0,110 (-)	0,951	2,67	3,86	0,046
<b>17</b>	11 (-)	2 (-)	2 (-)	0,10 (-)	0,121(+)	0,984	2,15	1,11	0,441

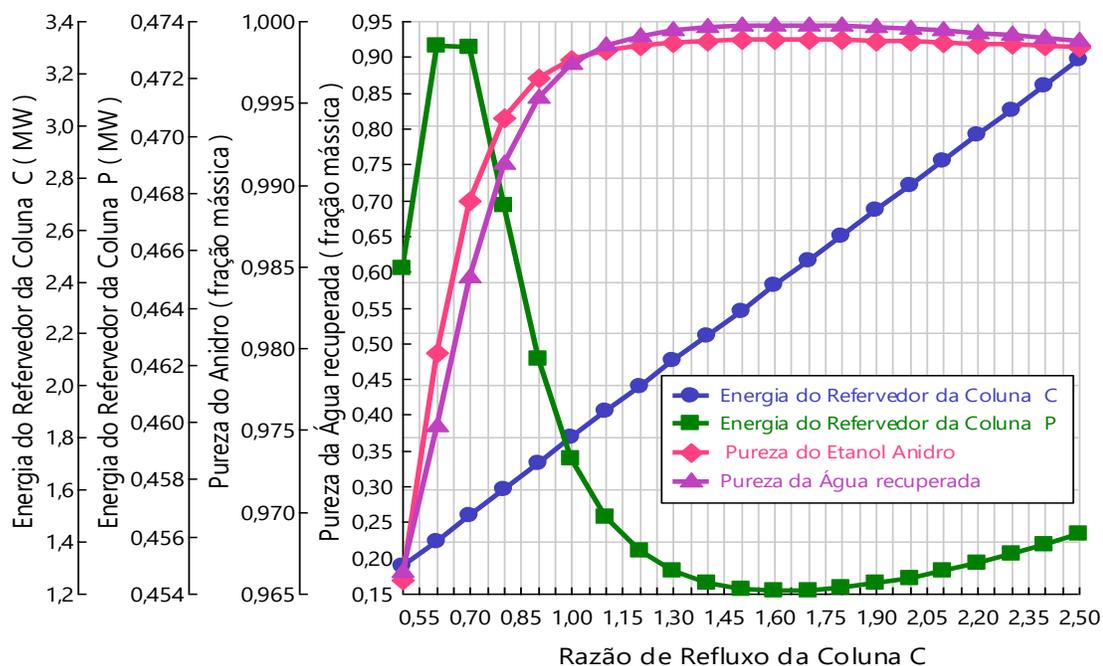
## Continuação do Apêndice B

<b>Simulação</b>	<b>ST-FEED</b>	<b>ST-REC</b>	<b>ST-COL P</b>	<b>RR-COL P</b>	<b>S/F</b>	<b>Pureza do Anidro (fração mássica)</b>	<b>Energia do refeedor da coluna C (MWh)</b>	<b>Energia do refeedor da coluna P (MWh)</b>	<b>Pureza da Água (fração mássica)</b>
<b>18</b>	17 (+)	2 (-)	2 (-)	0,10 (-)	0,121 (+)	0,984	2,15	1,11	0,441
<b>19</b>	11 (-)	10 (+)	2 (-)	0,10 (-)	0,121 (+)	0,988	2,16	1,10	0,531
<b>20</b>	17 (+)	10 (+)	2 (-)	0,10 (-)	0,121 (+)	0,988	2,16	1,10	0,529
<b>21</b>	11 (-)	2 (-)	20 (+)	0,10 (-)	0,121 (+)	0,978	2,16	1,11	0,333
<b>22</b>	17 (+)	2 (-)	20 (+)	0,10 (-)	0,121 (+)	0,978	2,16	1,11	0,333
<b>23</b>	11 (-)	10 (+)	20 (+)	0,10 (-)	0,121 (+)	0,982	2,16	1,10	0,407
<b>24</b>	17 (+)	10 (+)	20 (+)	0,10 (-)	0,121 (+)	0,982	2,16	1,10	0,405
<b>25</b>	11 (-)	2 (-)	2 (-)	0,80 (+)	0,121 (+)	0,990	2,15	1,81	0,564
<b>26</b>	17 (+)	2 (-)	2 (-)	0,80 (+)	0,121 (+)	0,990	2,15	1,80	0,564
<b>27</b>	11 (-)	10 (+)	2 (-)	0,80 (+)	0,121 (+)	0,994	2,15	1,79	0,691
<b>28</b>	17 (+)	10 (+)	2 (-)	0,80 (+)	0,121 (+)	0,994	2,15	1,79	0,689
<b>29</b>	11 (-)	2 (-)	20 (+)	0,80 (+)	0,121 (+)	0,994	2,15	1,80	0,670
<b>30</b>	17 (+)	2 (-)	20 (+)	0,80 (+)	0,121 (+)	0,994	2,15	1,80	0,670
<b>31</b>	11 (-)	10 (+)	20 (+)	0,80 (+)	0,121 (+)	0,999	2,15	1,79	0,871
<b>32</b>	17 (+)	10 (+)	20 (+)	0,80 (+)	0,121 (+)	0,999	2,15	1,79	0,853
<b>Ponto Central</b>	14 (0)	6 (0)	11 (0)	0,45 (0)	0,115(0)	0,993	2,06	1,37	0,641

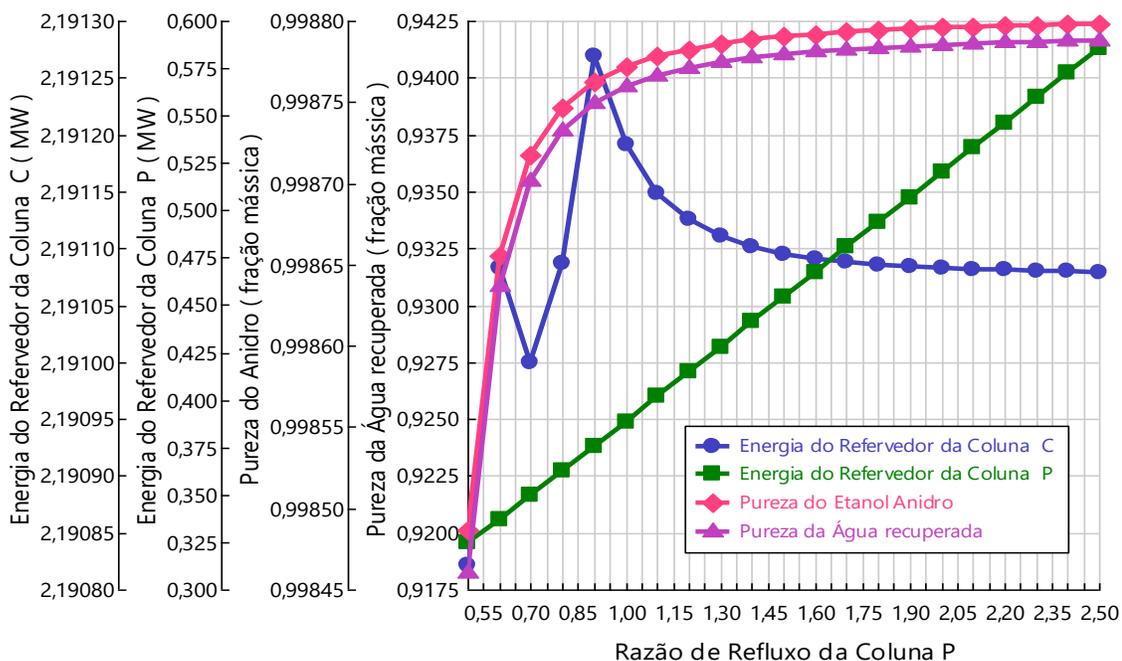
**APÊNDICE C** – Resultados da matriz de planejamento fatorial  $2^3$  com face centrada para o processo de destilação azeotrópica utilizando o solvente ciclohexano.

<b>Simulação</b>	<b>ST-REC</b>	<b>RR-COL P</b>	<b>S/F</b>	<b>Pureza do Anidro (fração mássica)</b>	<b>Pureza da Água (fração mássica)</b>	<b>Energia do refeedor da coluna C (MWh)</b>	<b>Energia do refeedor da coluna P (MWh)</b>
<b>1</b>	2 (-)	0,10 (-)	0,115 (-)	0,984	0,443	2,05	1,05
<b>2</b>	2 (-)	0,10 (-)	0,121 (+)	0,952	0,051	2,40	1,78
<b>3</b>	2 (-)	0,60 (+)	0,115 (-)	0,967	0,184	2,00	1,54
<b>4</b>	2 (-)	0,60 (+)	0,121 (+)	0,995	0,707	2,15	1,60
<b>5</b>	10 (+)	0,10 (-)	0,115 (-)	0,981	0,374	2,04	1,03
<b>6</b>	10 (+)	0,10 (-)	0,121 (+)	0,987	0,511	2,15	1,10
<b>7</b>	10 (+)	0,60 (+)	0,115 (-)	0,981	0,390	2,02	1,49
<b>8</b>	10 (+)	0,60 (+)	0,121 (+)	0,988	0,529	2,13	1,58
<b>9</b>	2 (-)	0,35 (0)	0,118 (0)	0,991	0,601	2,11	1,32
<b>10</b>	10 (+)	0,35 (0)	0,118 (0)	0,972	0,248	2,05	1,30
<b>11</b>	6 (0)	0,10 (-)	0,118 (0)	0,971	0,228	2,06	1,06
<b>12</b>	6 (0)	0,60 (+)	0,118 (0)	0,997	0,796	2,10	1,55
<b>13</b>	6 (0)	0,35 (0)	0,115 (-)	0,992	0,633	2,05	1,28
<b>14</b>	6 (0)	0,35 (0)	0,121 (+)	0,992	0,632	2,15	1,34
<b>Ponto Central</b>	6 (0)	0,35 (0)	0,118 (0)	0,994	0,683	2,10	1,31

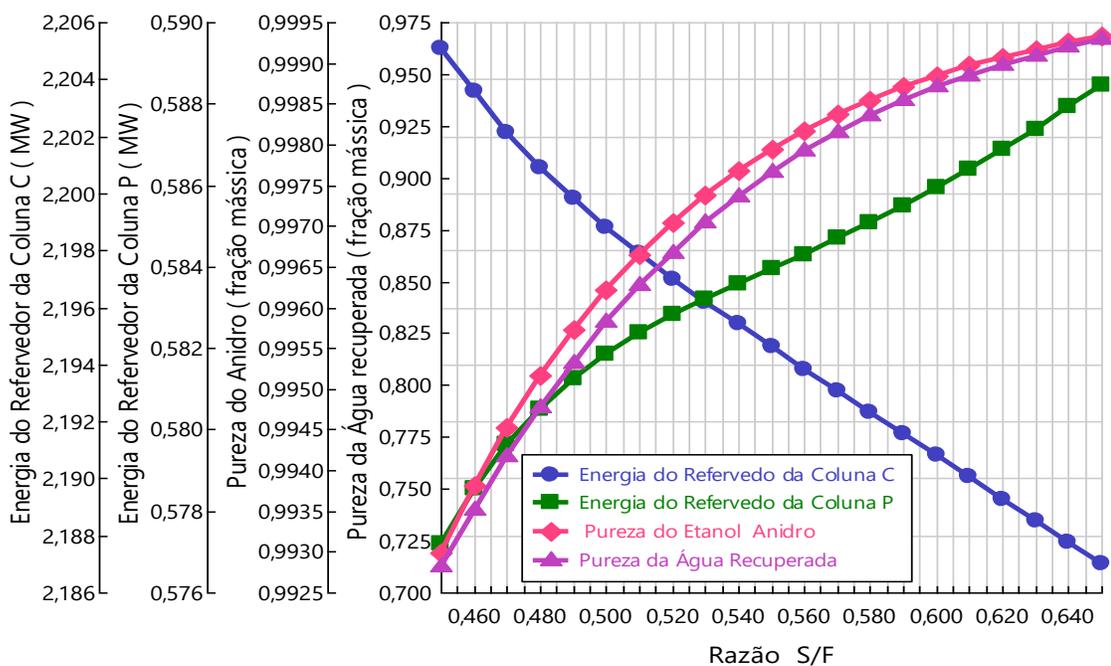
**APÊNDICE D** – Resultados da análise de sensibilidade do processo de destilação extrativa utilizando etilenoglicol



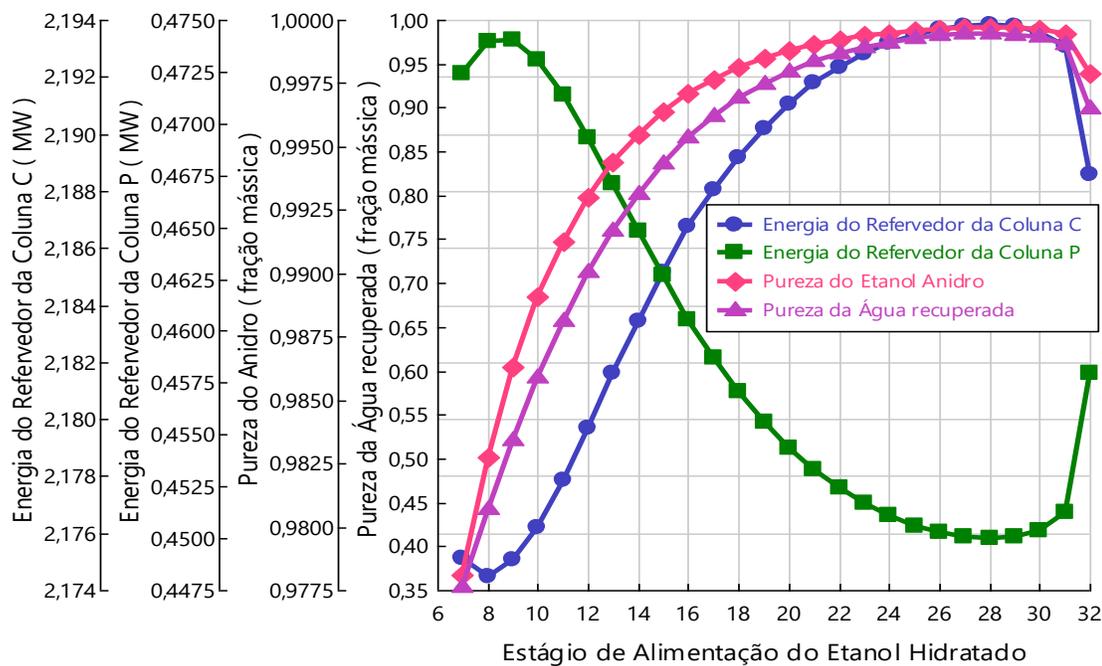
**Figura D1** - Resultados da análise de sensibilidade para variação da razão de refluxo na coluna C.



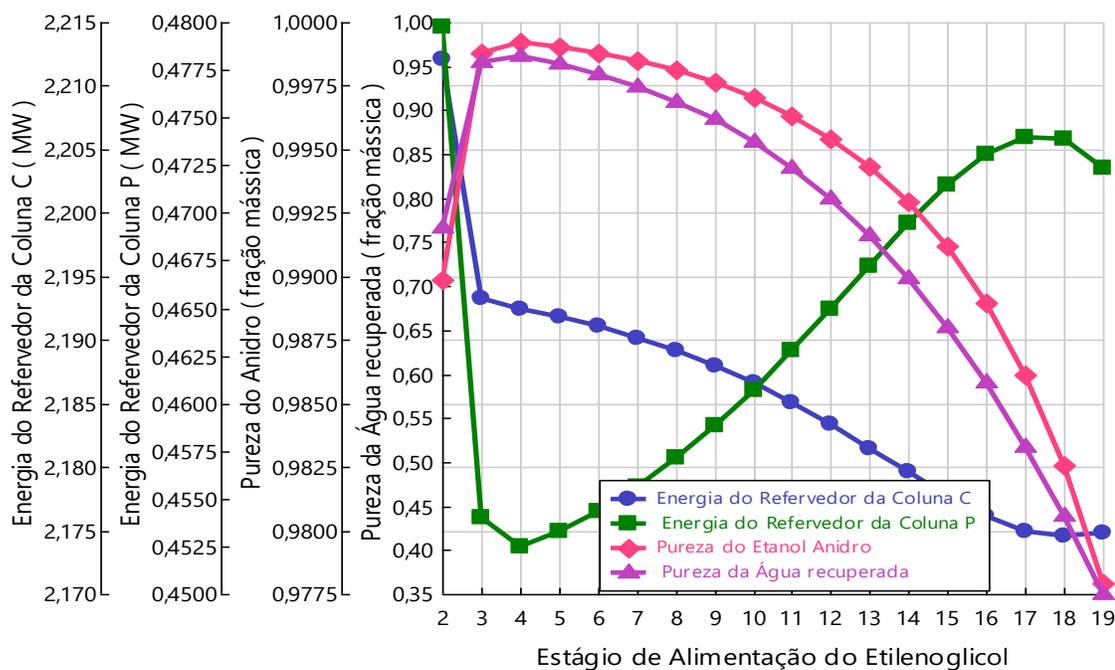
**Figura D2** - Resultados da análise de sensibilidade para variação da razão de refluxo na coluna P.



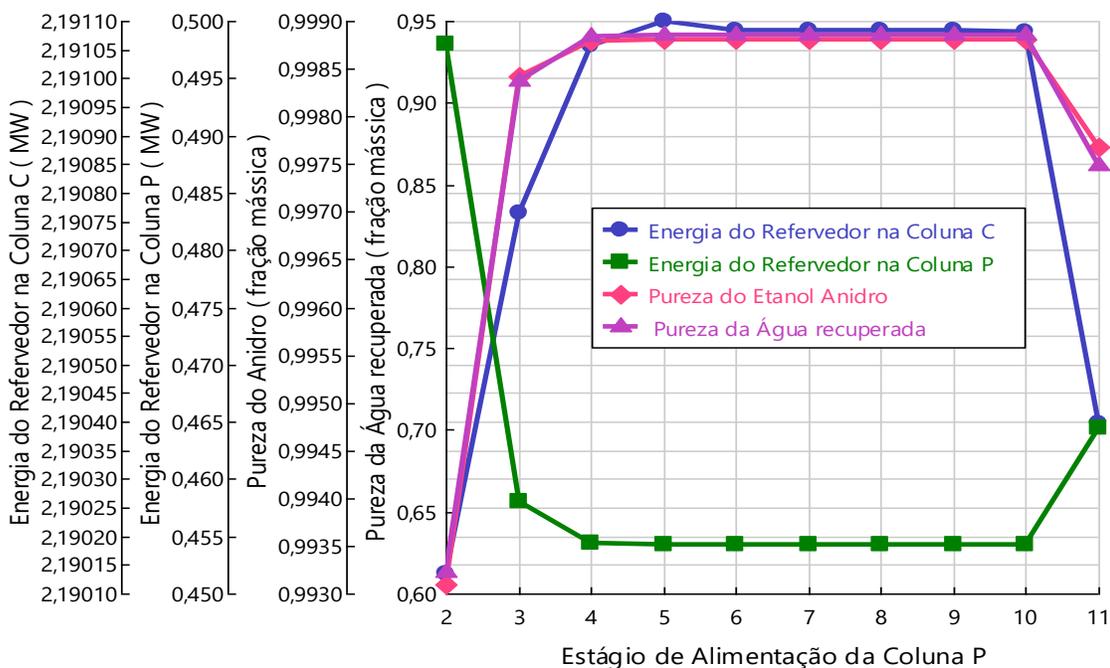
**Figura D3** - Resultados da análise de sensibilidade para variação da razão S/F.



**Figura D4** - Resultados da análise de sensibilidade para variação do estágio de alimentação do etanol hidratado.



**Figura D5** – Resultados da análise de sensibilidade para variação do estágio de alimentação do etilenoglicol.



**Figura D6** – Resultados da análise de sensibilidade para variação do estágio de alimentação da coluna P.

**APÊNDICE E** — Resultados da matriz de planejamento fatorial completo  $2^6$  para o processo de destilação extrativa utilizando o solvente etilenoglicol

<b>Simulação</b>	<b>ST- FEED</b>	<b>ST- ETGL</b>	<b>S/F</b>	<b>RR- COL C</b>	<b>ST- COL P</b>	<b>RR- COL P</b>	<b>Pureza do Anidro (fração mássica)</b>	<b>Energia do refervedor da coluna C (MWh)</b>	<b>Energia do refervedor da coluna P (MWh)</b>	<b>Pureza da Água (fração mássica)</b>
<b>1</b>	22 (-)	3 (-)	0,55 (-)	0,80 (-)	2 (-)	0,50 (-)	0,984	1,62	0,35	0,422
<b>2</b>	32 (+)	3 (-)	0,55 (-)	0,80 (-)	2 (-)	0,50 (-)	0,983	1,61	0,35	0,412
<b>3</b>	22 (-)	9 (+)	0,55 (-)	0,80 (-)	2 (-)	0,50 (-)	0,984	1,61	0,35	0,408
<b>4</b>	32 (+)	9 (+)	0,55 (-)	0,80 (-)	2 (-)	0,50 (-)	0,983	1,61	0,35	0,397
<b>5</b>	22 (-)	3 (-)	0,65 (+)	0,80 (-)	2 (-)	0,50 (-)	0,985	1,60	0,37	0,430
<b>6</b>	32 (+)	3 (-)	0,65 (+)	0,80 (-)	2 (-)	0,50 (-)	0,985	1,60	0,37	0,419
<b>7</b>	22 (-)	9 (+)	0,65 (+)	0,80 (-)	2 (-)	0,50 (-)	0,985	1,60	0,37	0,423
<b>8</b>	32 (+)	9 (+)	0,65 (+)	0,80 (-)	2 (-)	0,50 (-)	0,984	1,60	0,37	0,409
<b>9</b>	22 (-)	3 (-)	0,55 (-)	1,65 (+)	2 (-)	0,50 (-)	0,991	2,44	0,35	0,538
<b>10</b>	32 (+)	3 (-)	0,55 (-)	1,65 (+)	2 (-)	0,50 (-)	0,991	2,44	0,35	0,541
<b>11</b>	22 (-)	9 (+)	0,55 (-)	1,65 (+)	2 (-)	0,50 (-)	0,990	2,44	0,35	0,518
<b>12</b>	32 (+)	9 (+)	0,55 (-)	1,65 (+)	2 (-)	0,50 (-)	0,991	2,44	0,35	0,530
<b>13</b>	22 (-)	3 (-)	0,65 (+)	1,65 (+)	2 (-)	0,50 (-)	0,992	2,43	0,37	0,533
<b>14</b>	32 (+)	3 (-)	0,65 (+)	1,65 (+)	2 (-)	0,50 (-)	0,992	2,43	0,37	0,534
<b>15</b>	22 (-)	9 (+)	0,65 (+)	1,65 (+)	2 (-)	0,50 (-)	0,992	2,43	0,37	0,523
<b>16</b>	32 (+)	9 (+)	0,65 (+)	1,65 (+)	2 (-)	0,50 (-)	0,992	2,43	0,37	0,527
<b>17</b>	22 (-)	3 (-)	0,55 (-)	0,80 (-)	7 (+)	0,50 (-)	0,993	1,61	0,33	0,740
<b>18</b>	32 (+)	3 (-)	0,55 (-)	0,80 (-)	7 (+)	0,50 (-)	0,987	1,61	0,33	0,542
<b>19</b>	22 (-)	9 (+)	0,55 (-)	0,80 (-)	7 (+)	0,50 (-)	0,992	1,61	0,33	0,672
<b>20</b>	32 (+)	9 (+)	0,55 (-)	0,80 (-)	7 (+)	0,50 (-)	0,987	1,61	0,33	0,529

## Continuação do Apêndice E

<b>Simulação</b>	<b>ST- FEED</b>	<b>ST- ETGL</b>	<b>S/F</b>	<b>RR- COL C</b>	<b>ST- COL P</b>	<b>RR- COL P</b>	<b>Pureza do Anidro (fração mássica)</b>	<b>Energia do refervedor da coluna C (MWh)</b>	<b>Energia do refervedor da coluna P (MWh)</b>	<b>Pureza da Água (fração mássica)</b>
<b>21</b>	22 (-)	3 (-)	0,65 (+)	0,80 (-)	7 (+)	0,50 (-)	0,996	1,60	0,34	0,829
<b>22</b>	32 (+)	3 (-)	0,65 (+)	0,80 (-)	7 (+)	0,50 (-)	0,987	1,59	0,35	0,541
<b>23</b>	22 (-)	9 (+)	0,65 (+)	0,80 (-)	7 (+)	0,50 (-)	0,995	1,60	0,34	0,775
<b>24</b>	32 (+)	9 (+)	0,65 (+)	0,80 (-)	7 (+)	0,50 (-)	0,987	1,59	0,35	0,537
<b>25</b>	22 (-)	3 (-)	0,55 (-)	1,65 (+)	7 (+)	0,50 (-)	0,999	2,44	0,32	0,949
<b>26</b>	32 (+)	3 (-)	0,55 (-)	1,65 (+)	7 (+)	0,50 (-)	0,998	2,44	0,32	0,932
<b>27</b>	22 (-)	9 (+)	0,55 (-)	1,65 (+)	7 (+)	0,50 (-)	0,998	2,44	0,32	0,884
<b>28</b>	32 (+)	9 (+)	0,55 (-)	1,65 (+)	7 (+)	0,50 (-)	0,998	2,45	0,32	0,912
<b>29</b>	22 (-)	3 (-)	0,65 (+)	1,65 (+)	7 (+)	0,50 (-)	0,999	2,43	0,33	0,973
<b>30</b>	32 (+)	3 (-)	0,65 (+)	1,65 (+)	7 (+)	0,50 (-)	0,998	2,43	0,33	0,926
<b>31</b>	22 (-)	9 (+)	0,65 (+)	1,65 (+)	7 (+)	0,50 (-)	0,999	2,43	0,33	0,958
<b>32</b>	32 (+)	9 (+)	0,65 (+)	1,65 (+)	7 (+)	0,50 (-)	0,998	2,42	0,33	0,926
<b>33</b>	22 (-)	3 (-)	0,55 (-)	0,80 (-)	2 (-)	1,50 (+)	0,987	1,61	0,49	0,493
<b>34</b>	32 (+)	3 (-)	0,55 (-)	0,80 (-)	2 (-)	1,50 (+)	0,985	1,61	0,49	0,462
<b>35</b>	22 (-)	9 (+)	0,55 (-)	0,80 (-)	2 (-)	1,50 (+)	0,986	1,61	0,49	0,472
<b>36</b>	32 (+)	9 (+)	0,55 (-)	0,80 (-)	2 (-)	1,50 (+)	0,985	1,61	0,49	0,443
<b>37</b>	22 (-)	3 (-)	0,65 (+)	0,80 (-)	2 (-)	1,50 (+)	0,988	1,60	0,51	0,509
<b>38</b>	32 (+)	3 (-)	0,65 (+)	0,80 (-)	2 (-)	1,50 (+)	0,986	1,59	0,51	0,464
<b>39</b>	22 (-)	9 (+)	0,65 (+)	0,80 (-)	2 (-)	1,50 (+)	0,988	1,60	0,51	0,497
<b>40</b>	32 (+)	9 (+)	0,65 (+)	0,80 (-)	2 (-)	1,50 (+)	0,986	1,59	0,51	0,454
<b>41</b>	22 (-)	3 (-)	0,55 (-)	1,65 (+)	2 (-)	1,50 (+)	0,993	2,44	0,49	0,634
<b>42</b>	32 (+)	3 (-)	0,55 (-)	1,65 (+)	2 (-)	1,50 (+)	0,994	2,44	0,49	0,639

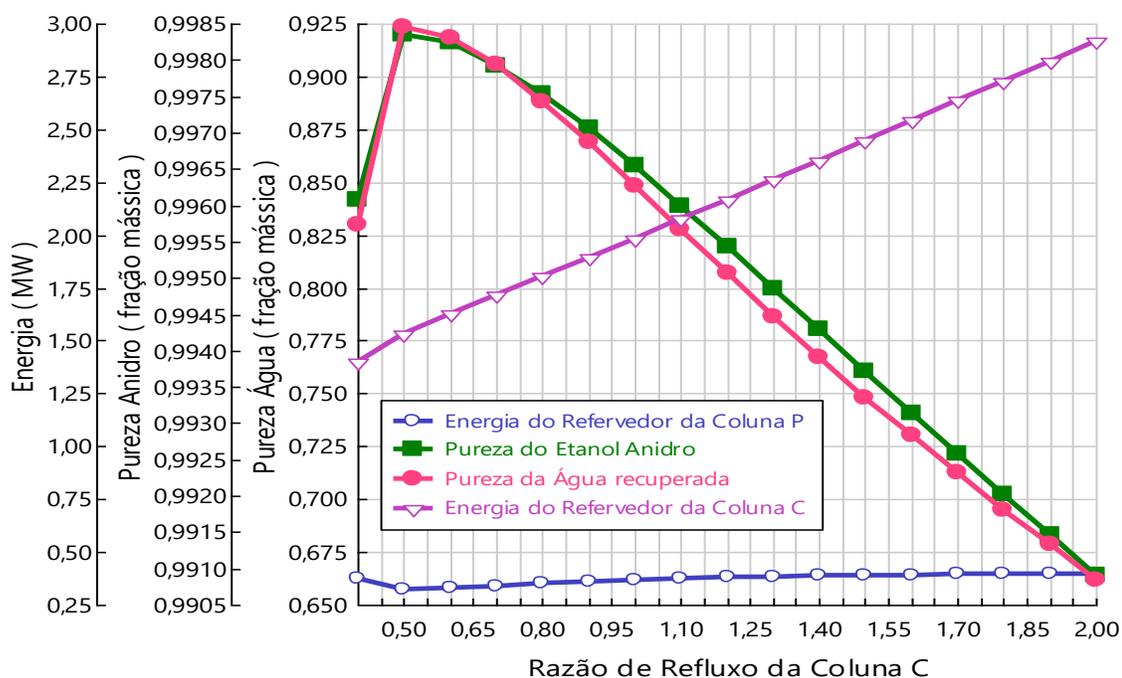
## Continuação do Apêndice E

<b>Simulação</b>	<b>ST- FEED</b>	<b>ST- ETGL</b>	<b>S/F</b>	<b>RR-COL C</b>	<b>ST- COL P</b>	<b>RR- COL P</b>	<b>Pureza do Anidro (fração mássica)</b>	<b>Energia do refervedor da coluna C (MWh)</b>	<b>Energia do refervedor da coluna P (MWh)</b>	<b>Pureza da Água (fração mássica)</b>
<b>43</b>	22 (-)	9 (+)	0,55 (-)	1,65 (+)	2 (-)	1,50 (+)	0,992	2,44	0,49	0,606
<b>44</b>	32 (+)	9 (+)	0,55 (-)	1,65 (+)	2 (-)	1,50 (+)	0,993	2,44	0,49	0,624
<b>45</b>	22 (-)	3 (-)	0,65 (+)	1,65 (+)	2 (-)	1,50 (+)	0,994	2,43	0,51	0,632
<b>46</b>	32 (+)	3 (-)	0,65 (+)	1,65 (+)	2 (-)	1,50 (+)	0,994	2,43	0,51	0,633
<b>47</b>	22 (-)	9 (+)	0,65 (+)	1,65 (+)	2 (-)	1,50 (+)	0,994	2,43	0,51	0,619
<b>48</b>	32 (+)	9 (+)	0,65 (+)	1,65 (+)	2 (-)	1,50 (+)	0,994	2,43	0,51	0,626
<b>49</b>	22 (-)	3 (-)	0,55 (-)	0,80 (-)	7 (+)	1,50 (+)	0,993	1,61	0,46	0,740
<b>50</b>	32 (+)	3 (-)	0,55 (-)	0,80 (-)	7 (+)	1,50 (+)	0,987	1,61	0,46	0,542
<b>51</b>	22 (-)	9 (+)	0,55 (-)	0,80 (-)	7 (+)	1,50 (+)	0,992	1,61	0,46	0,672
<b>52</b>	32 (+)	9 (+)	0,55 (-)	0,80 (-)	7 (+)	1,50 (+)	0,987	1,61	0,46	0,529
<b>53</b>	22 (-)	3 (-)	0,65 (+)	0,80 (-)	7 (+)	1,50 (+)	0,996	1,60	0,47	0,829
<b>54</b>	32 (+)	3 (-)	0,65 (+)	0,80 (-)	7 (+)	1,50 (+)	0,987	1,59	0,48	0,541
<b>55</b>	22 (-)	9 (+)	0,65 (+)	0,80 (-)	7 (+)	1,50 (+)	0,995	1,60	0,47	0,775
<b>56</b>	32 (+)	9 (+)	0,65 (+)	0,80 (-)	7 (+)	1,50 (+)	0,987	1,59	0,48	0,537
<b>57</b>	22 (-)	3 (-)	0,55 (-)	1,65 (+)	7 (+)	1,50 (+)	0,999	2,45	0,45	0,949
<b>58</b>	32 (+)	3 (-)	0,55 (-)	1,65 (+)	7 (+)	1,50 (+)	0,998	2,44	0,45	0,932
<b>59</b>	22 (-)	9 (+)	0,55 (-)	1,65 (+)	7 (+)	1,50 (+)	0,998	2,44	0,45	0,884
<b>60</b>	32 (+)	9 (+)	0,55 (-)	1,65 (+)	7 (+)	1,50 (+)	0,998	2,44	0,45	0,912

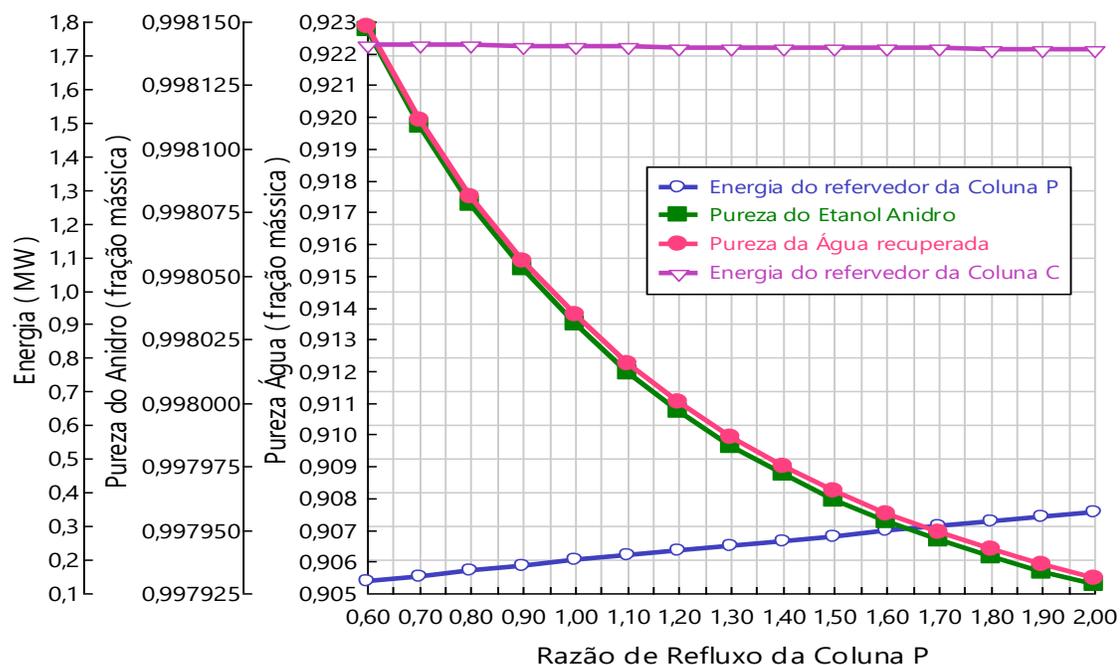
Continuação do Apêndice E

<b>Simulação</b>	<b>ST- FEED</b>	<b>ST- ETGL</b>	<b>S/F</b>	<b>RR-COL C</b>	<b>ST- COL P</b>	<b>RR- COL P</b>	<b>Pureza do Anidro (fração mássica)</b>	<b>Energia do refervedor da coluna C (MWh)</b>	<b>Energia do refervedor da coluna P (MWh)</b>	<b>Pureza da Água (fração mássica)</b>
<b>61</b>	22 (-)	3 (-)	0,65 (+)	1,65 (+)	7 (+)	1,50 (+)	0,999	2,43	0,46	0,979
<b>62</b>	32 (+)	3 (-)	0,65 (+)	1,65 (+)	7 (+)	1,50 (+)	0,998	2,43	0,46	0,926
<b>63</b>	22 (-)	9 (+)	0,65 (+)	1,65 (+)	7 (+)	1,50 (+)	0,999	2,43	0,46	0,958
<b>64</b>	32 (+)	9 (+)	0,65 (+)	1,65 (+)	7 (+)	1,50 (+)	0,998	2,42	0,46	0,926
<b>Ponto Central</b>	27 (0)	6 (0)	0,60 (0)	1,22 (0)	5 (0)	1,00 (0)	1,000	2,02	0,38	0,981

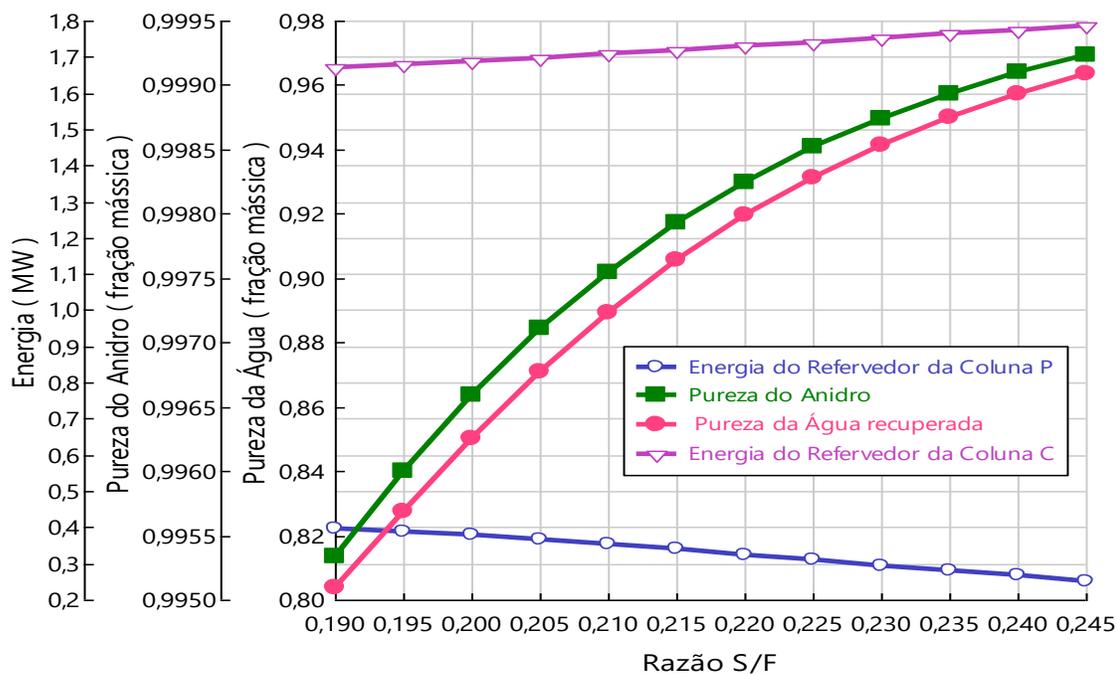
**APÊNDICE F** – Resultados da análise de sensibilidade do processo de destilação extrativa utilizando líquido iônico



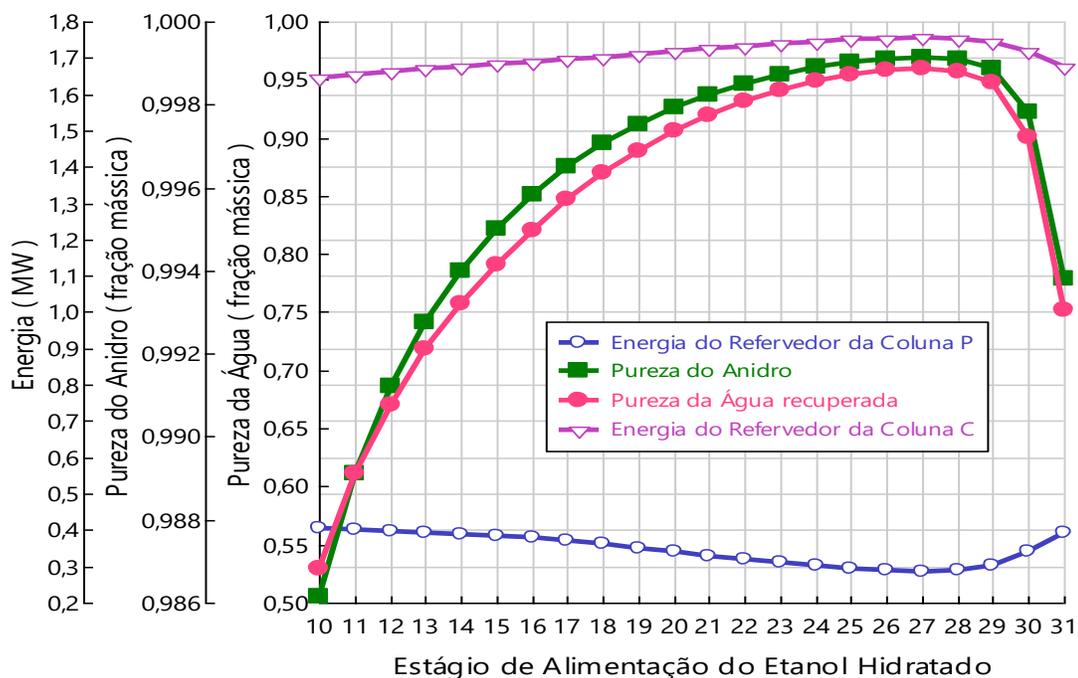
**Figura F1** - Resultados da análise de sensibilidade para variação da razão de refluxo na coluna C.



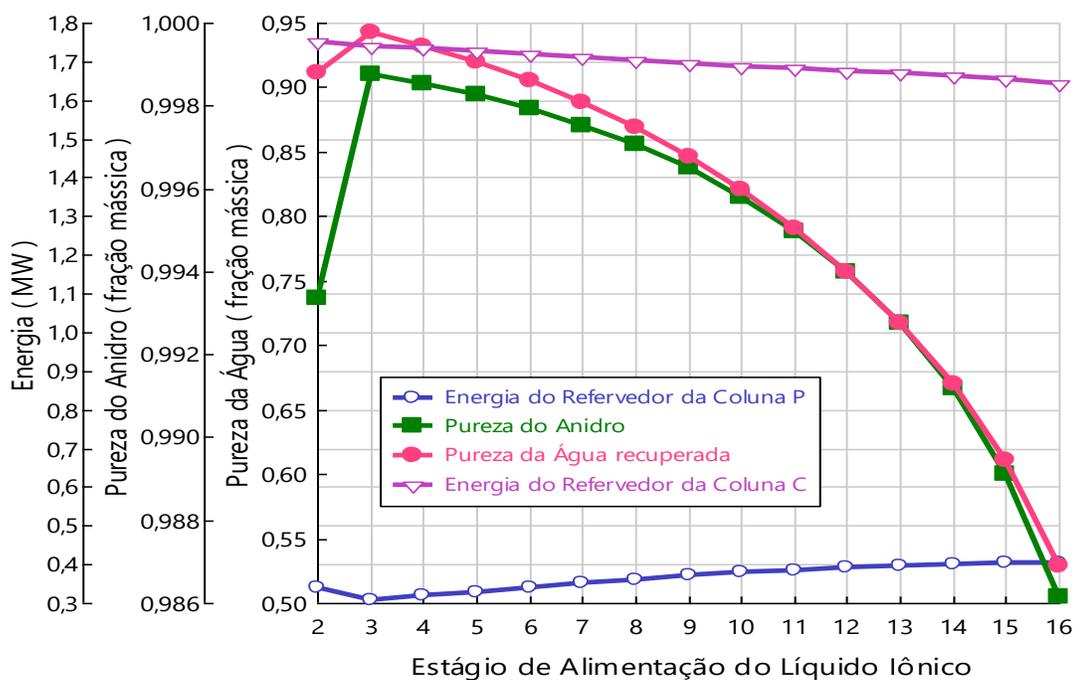
**Figura F2** - Resultados da análise de sensibilidade para variação da razão de refluxo na coluna P.



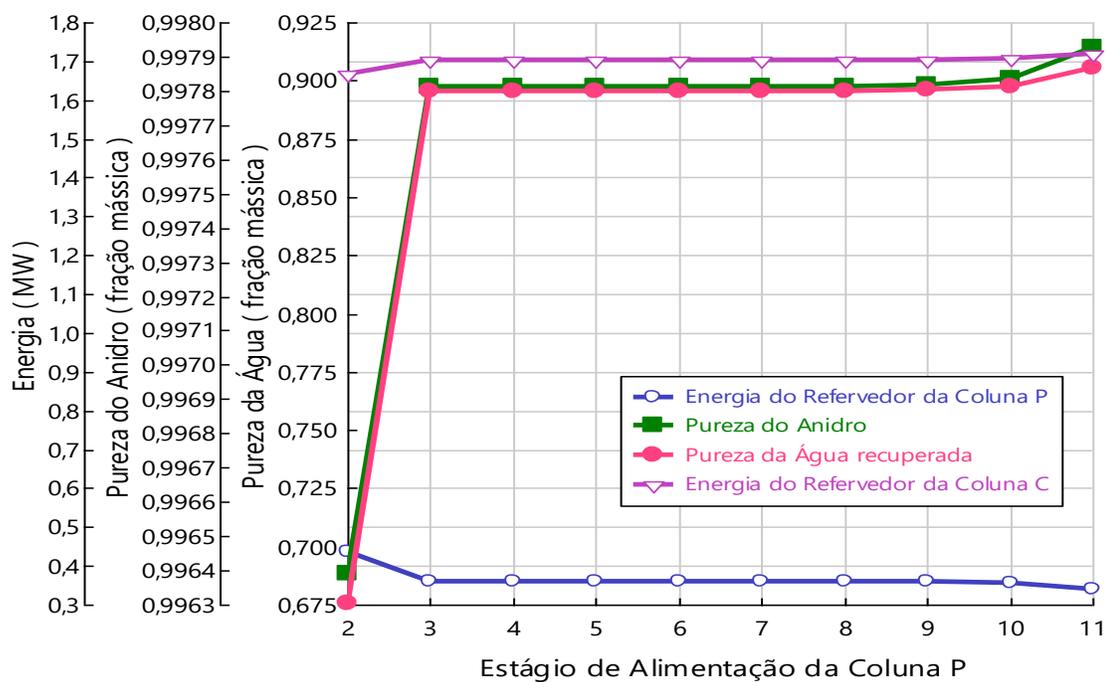
**Figura F3** - Resultados da análise de sensibilidade para variação da razão S/F.



**Figura F4** - Resultados da análise de sensibilidade para o estágio de alimentação do etanol hidratado na coluna C.



**Figura F5** - Resultados da análise de sensibilidade para o estágio do líquido iônico na coluna C.



**Figura F6** - Resultados da análise de sensibilidade para o estágio de alimentação da coluna P.