



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

FABIAN CAVALCANTI DE MIRANDA FILHO

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UNIDADES DE DESIDRATAÇÃO DE
ETANOL USANDO LÍQUIDOS IÔNICOS**

Recife

2022

FABIAN CAVALCANTI DE MIRANDA FILHO

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UNIDADES DE DESIDRATAÇÃO DE
ETANOL USANDO LÍQUIDOS IÔNICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Graduação em
Engenharia Química da Universidade
Federal de Pernambuco, como requisito
parcial à obtenção do grau Bacharel em
Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Florival Rodrigues de Carvalho.

Recife

2022

**Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE**

Miranda Filho, Fabian Cavalcanti de.

Modelagem e simulação de unidades de desidratação de etanol usando líquidos iônicos / Fabian Cavalcanti de Miranda Filho. - Recife, 2022.

54 p. : il., tab.

Orientador(a): Florival Rodrigues de Carvalho

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química - Bacharelado, 2022.

Inclui referências, apêndices.

1. Biocombustíveis. 2. Destilação. 3. Líquidos iônicos. I. Carvalho, Florival Rodrigues de. (Orientação). II. Título.

660 CDD (22.ed.)

FABIAN CAVALCANTI DE MIRANDA FILHO

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UNIDADES DE DESIDRATAÇÃO DE ETANOL
USANDO LÍQUIDOS IÔNICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Graduação em
Engenharia Química da Universidade
Federal de Pernambuco, como requisito
parcial à obtenção do grau Bacharel em
Engenharia Química.

Aprovado em: 02/05/2022

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 FLORIVAL RODRIGUES DE CARVALHO
Data: 05/10/2023 19:10:32-0300
Verifique em <https://validar.itii.gov.br>

Prof. Dr. Florival Rodrigues de Carvalho (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente
 LUIZ STRAGEVITCH
Data: 02/10/2023 20:44:01-0300
Verifique em <https://validar.itii.gov.br>

Prof. Dr. Luiz Stragevitch (Examinador)
Universidade Federal de Pernambuco

Dra. Cláudia Jéssica da Silva Cavalcanti (Examinadora)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Ao grande apoio da minha família;

Ao professor Florival Rodrigues de Carvalho, pela orientação e pelas contribuições acadêmicas;

À professora Celmy Bezerra, coordenadora do Programa de Recursos Humanos 30.1 ANP/FINEP, por todos os ensinamentos, apoio e incentivo;

Aos Professores do DEQ-UFPE, por todos os ensinamentos;

A todos os integrantes do Laboratório de Combustíveis (LAC-UFPE);

A todos aqueles que sempre estiveram ao meu lado e me deram apoio nos momentos difíceis, especialmente: Amanda Félix dos Santos, Eric Hayato Makiyama, Dennys José Cavalcante Santana, Thaís Magalhães Elvas, João Victor Moraes Amorim, Joelma Santana de Miranda, Fabian Cavalcanti de Miranda, Luciana Santana Cavalcanti de Miranda, Carolina Santana Cavalcanti de Miranda, José Alexandre Cavalcante de Miranda e Lucas Barros Valença;

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP e à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/FINEP, em particular ao PRH 30.1, do Departamento de Engenharia Química do Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Com a crescente pesquisa em biocombustíveis no mundo é importante estudar formas de minimizar as agressões ao meio ambiente, e também ao homem, causados pela queima de combustíveis fósseis. Realizar pesquisas para otimizar processos já existentes é importante para fazer com que os biocombustíveis se tornem cada vez mais competitivos em relação aos combustíveis fósseis. Um desses processos é a destilação, e para reduzir os danos ambientais causados pela mesma, é possível alterar os solventes utilizados nesse processo. Com isto, este trabalho visa simular os processos de destilação extractiva para produzir etanol anidro. Para isto, usando o simulador Aspen Plus, foram avaliados os seguintes líquidos iônicos: Metil sulfato de 1-butil-3-metilimidazólio ($Bmim[MeSO_4]$), cloreto de metilimidazólio ($Mim[Cl]$), cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ($Bmim[Cl]$), cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio ($Emim[Cl]$), cloreto de 1-hexil-3-metilimidazólio ($Hmim[Cl]$). Para a simulação dos processos se estabeleceu como modelo termodinâmico o Non-Random Two-Liquid (NRTL) devido à presença de componentes polares, por sua boa aplicação em sistemas químicos altamente não ideais e sua aplicação em sistemas contendo líquido e vapor ao mesmo tempo. Para cada líquido iônico em questão foi feita uma análise de sensibilidade para encontrar a melhor configuração dos dados de entrada e também das características das torres de destilação para se obter o máximo de pureza possível. Os resultados obtidos foram: 99,94% para o $Bmim[MeSO_4]$, 99,96% para o $Mim[Cl]$, 99,98% para o $Bmim[Cl]$, 99,99% para o $Emim[Cl]$ e 97,87% para o $Hmim[Cl]$ que foi o único que não correspondeu à especificação, isto é, pureza mínima de 99,3% em massa, para que seja chamado de anidro e possa ser destinado ao distribuidor de combustíveis líquidos para mistura com a gasolina A na formulação da gasolina C, em proporção definida pela resolução ANP nº 40 de 25/10/2013.

Palavras-chave: Biocombustíveis. Destilação. Líquidos iônicos.

ABSTRACT

Based on the growing of research on biofuels around the world, it is important to study ways to minimize the damage to the environment, and to human being, caused by the burning of fossil fuels. Conducting researches to optimize existing processes is important to make biofuels increasingly competitive with fossil fuels. One of these processes is distillation, and to reduce the environmental damage caused by it, it is possible to change the solvents used in this process. Therefore, this research aims to simulate and optimize the distillation processes to produce anhydrous ethanol. So, using the Aspen Plus simulator, the following ionic liquids were evaluated: 1-butyl-3-methylimidazolium methyl sulfate ($\text{Bmim}[\text{MeSO}_4]$), methylimidazolium chloride ($\text{Mim}[\text{Cl}]$), 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ($\text{Bmim}[\text{Cl}]$), 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ($\text{Emim}[\text{Cl}]$), 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride ($\text{Hmim}[\text{Cl}]$). For the simulation of the processes, the Non-Random Two-Liquid (NRTL) was established as the thermodynamic model due to the presence of polar components, for its good application in highly non-ideal chemical systems and its application in systems containing liquid and steam at the same time. For each ionic liquid, a sensitivity analysis was performed to find the best configuration of the input data and the characteristics of the distillation towers to obtain the maximum possible purity. The results obtained were: 99.94% for $\text{Bmim}[\text{MeSO}_4]$, 99.96% for $\text{Mim}[\text{Cl}]$, 99.98% for $\text{Bmim}[\text{Cl}]$, 99.99% for $\text{Emim}[\text{Cl}]$ and 97.87% for $\text{Hmim}[\text{Cl}]$, which was the only one that did not correspond to the specification (minimum purity of 99.3% by mass), so that can be denominated as anhydrous and can be destined for the distributor of liquid fuels for mixing with gasoline A in the formulation of gasoline C, in proportion defined by ANP resolution number 40 of 10/25/2013.

Key words: Biofuels. Distillation. Ionic liquids.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama temperatura-composição para a mistura etanol/água a 1 atm.....	15
Figura 2 - Aplicações dos líquidos iônicos.....	16
Figura 3 - Fluxograma simplificado do processo de destilação azeotrópica utilizando ciclohexano.....	18
Figura 4 - Fluxograma simplificado do processo de destilação extrativa.....	19
Figura 5 - Fluxograma de decisão para escolha do modelo termodinâmico.....	21
Figura 6 - Continuação do fluxograma de decisão para escolha do modelo termodinâmico....	22
Figura 7 - Mapa de curva residual para sistema ideal.....	24
Figura 8 – Primeira etapa da análise de sensibilidade.....	30
Figura 9 – Segunda etapa da análise de sensibilidade.....	31
Figura 10 – Exemplo de um resultado da análise de sensibilidade.....	31
Figura 11 – Mapa de curvas residuais para o Bmim[MeSO ₄].....	32
Figura 12 - Fluxograma do processo de destilação usando o líquido iônico Bmim[MeSO ₄]...	34
Figura 13 – Mapa de curvas residuais para o Bmim[Cl].....	35
Figura 14 - Fluxograma do processo de destilação usando o líquido iônico Bmim[Cl].....	36
Figura 15 - Mapa de curva residual para o Emim[Cl].....	37
Figura 16 - Fluxograma do processo de destilação usando o líquido iônico Emim[Cl].....	38
Figura 17 - Mapa de curva residual para o Mim[Cl].....	40
Figura 18 - Fluxograma do processo de destilação usando o líquido iônico Mim[Cl].....	41
Figura 19 - Mapa de curva residual para o Hmim[Cl]	42
Figura 20 – Coluna C do fluxograma de destilação extrativa para o Hmim[Cl].....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Modelos disponibilizados pelo Aspen Plus para simulação de colunas de destilação.....	25
Tabela 2 - Descrição dos equipamentos utilizados na simulação.....	27
Tabela 3 – Parâmetros binários para o sistema (água (1) + etanol (2) + LI (3)).....	29
Tabela 4 – Propriedades dos líquidos iônicos.....	29
Tabela 5 - Dados de entrada das correntes da simulação para o Bmim[MeSO ₄].....	33
Tabela 6 – Especificações das colunas C e P para o Bmim[MeSO ₄].....	33
Tabela 7 - Resultado das frações mássicas para o Bmim[MeSO ₄].....	34
Tabela 8 - Dados de entrada das correntes da simulação para o Bmim[Cl].....	35
Tabela 9 - Especificações das colunas C e P para o Bmim[Cl].....	36
Tabela 10 - Resultado das frações mássicas para o Bmim[Cl].....	37
Tabela 11 - Dados de entrada das correntes da simulação para o Emim[Cl].....	38
Tabela 12 - Especificações das colunas C e P para o Emim[Cl].....	39
Tabela 13 - Resultado das frações mássicas para o Emim[Cl].....	39
Tabela 14 - Dados de entrada das correntes da simulação para o Mim[Cl].....	40
Tabela 15 - Especificações das colunas C e P para o Mim[Cl].....	41
Tabela 16 - Resultado das frações mássicas para o Mim[Cl].....	42
Tabela 17 - Dados de entrada das correntes da simulação para o Hmim[Cl].....	43
Tabela 18 - Especificações da coluna C para o Hmim[Cl].....	43
Tabela 19 - Resultado das frações mássicas para o Hmim[Cl].....	44
Tabela 20 – Comparaçao de resultados.....	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
EAC	Etanol Anidro Combustível
EHC	Etanol Hidratado Combustível
ELV	Equilíbrio Líquido Vapor
ELLV	Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor
FORTRAN	<i>Formula Translating</i>
GEE	Gases do Efeito Estufa
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
LAC	Laboratório de Combustíveis
LI	Líquidos Iônicos
LI-REC	Recuperação de Líquido Iônico
MKUP	Corrente de alimentação complementar
NRTL	<i>Non-Random Two-Liquid</i>

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	12
2.	REVISÃO DA LITERATURA	13
2.1	BIOCOMBUSTÍVEIS	13
2.2	ETANOL	13
2.3	MISTURA AZEOTRÓPICA	14
2.4	LÍQUIDOS IÔNICOS	15
2.5	DESTILAÇÃO.....	16
2.5.1	Destilação azeotrópica	17
2.5.2	Destilação extrativa	19
2.5.3	Restrições numa destilação	20
2.5.3.1	<i>Vazão de líquido e vapor</i>	20
2.5.3.2	<i>Pressão e Temperatura</i>	20
2.6	MODELOS TERMODINÂMICOS	21
2.7	NRTL (NON-RANDOM-TWO-LIQUID)	22
2.8	MAPA DE CURVAS RESIDUAIS	23
2.9	MODELAGEM E SIMULAÇÃO	24
2.9.1	Aspen Plus	25
3.	METODOLOGIA	27
3.1	PARÂMETROS DE CORRELAÇÃO NRTL (ÁGUA+ETANOL+LI)	29
3.2	PROPRIEDADES DOS LÍQUIDOS IÔNICOS	29
3.3	ANÁLISE DE SENSIBILIDADE	30
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1	METIL SULFATO DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO (Bmim[MeSO ₄]) .	32
4.2	CLORETO DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO (Bmim[Cl])	35
4.3	CLORETO DE 1-ETIL-3-METILIMIDAZÓLIO (Emim[Cl])	37
4.4	CLORETO DE METILIMADOZÓLIO (Mim[Cl])	39
4.5	CLORETO DE 1-HEXIL-3-METILIMIDAZÓLIO ([Hmim][Cl])	42
4.6	COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS	44
5.	CONCLUSÃO	46
	REFERÊNCIAS	47

APÊNDICE - RESULTADOS DAS PRINCIPAIS CORRENTES NOS ESQUEMAS DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA	50
--	-----------

1. INTRODUÇÃO

No Brasil a produção de etanol anidro combustível (EAC) pelo setor sucroalcooleiro é realizada por meio da desidratação do etanol hidratado combustível (EHC). A destilação convencional não atinge concentrações superiores ao ponto de azeótropo, sendo necessário o processo de desidratação para obter-se o EAC, que deve possuir teor alcoólico mínimo de 99,3% em massa (BRASIL, 2015). A presença de um azeótropo é uma indicação de que a mistura não apresenta um comportamento ideal, ou seja, de que há desvios em relação à lei de Raoult (FIGUEIRÊDO, 2009). O sistema etanol/água forma um azeótropo homogêneo, onde há formação de uma única fase líquida em equilíbrio com a fase vapor (CAVALCANTI, 2018).

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. 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 uso dos líquidos iônicos para aproveitar a estrutura já existente nas destilarias. 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 (CAVALCANTI, 2018).

O estudo da aplicabilidade dos líquidos iônicos se faz necessário neste contexto de melhoria e eficiência nas destilarias, por isso, é preciso fazer um estudo termodinâmico entre os compostos envolvidos e analisar se de fato o uso de determinado líquido iônico é possível. Existem diversas aplicações aos líquidos iônicos na engenharia como um todo, alguns deles são: síntese orgânica; catálise e biocatalise, aplicações farmacêuticas, usado na química analítica como matrizes e aditivos, dissolução de biomateriais, nanomaterias, processos de separação e de extração, lubrificantes, usados em biorefinarias, na eletroquímica em processos de eletrodeposição, usado na biotecnologia em purificação de proteínas e em isolamento de ácidos nucleicos (BRANCO, 2015).

Este projeto tem como objetivo geral realizar um estudo com foco na simulação do processo de obtenção do álcool anidro combustível através da destilação extrativa com os

líquidos iônicos: Metil sulfato de 1-butil-3-metilimidazólio ($\text{Bmim}[\text{MeSO}_4]$), cloreto de metilimidazólio ($\text{Mim}[\text{Cl}]$), cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ($\text{Bmim}[\text{Cl}]$), cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio ($\text{Emim}[\text{Cl}]$), cloreto de 1-hexil-3-metilimidazólio ($\text{Hmim}[\text{Cl}]$). Os objetivos específicos deste trabalho são: simulação de um processo de destilação extrativa no estado estacionário com o programa Aspen Plus, analisar as variáveis operacionais do processo de destilação extrativa e encontrar uma rota de destilação que seja ótima para os LI em questão.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 BIOCOMBUSTÍVEL

Substância derivada de biomassa renovável, tal como biodiesel, etanol e outras substâncias estabelecidas em regulamento da ANP, que pode ser empregada diretamente ou mediante alterações em motores a combustão interna ou para outro tipo de geração de energia, podendo substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (BRASIL, 2011). O etanol é derivado de biomassa renovável, que tem como principal componente o álcool etílico, que pode ser utilizado em motores a combustão interna com ignição por centelha (BRASIL, 2011). O Brasil é pioneiro na utilização em larga escala de etanol combustível desde o fim da década de 1970. Atualmente, é um dos que mais utilizam o produto e ainda o segundo maior produtor mundial (ANP, 2020).

Segundo Nigam e Singh (2011), o progressivo esgotamento dos combustíveis fósseis convencionais juntamente com o aumento do consumo de energia e emissões de gases do efeito estufa (GEE) levaram à um movimento em direção a busca por alternativas que sejam renováveis, sustentáveis, eficientes e econômicas de fontes de energia com menos emissões de GEE.

2.2 ETANOL

O etanol brasileiro possui vantagens ambientais relevantes no que se refere ao balanço energético, pois 12 t de cana-de-açúcar produzem 1.000 L de etanol havendo uma retirada de 7.464 kg de CO_2 da atmosfera (TOSTO; ALVES, 2013).

Durante a produção do etanol é obtida uma solução hidroalcoólica denominada vinho. Vinhos industriais, em geral, possuem uma concentração de 5 a 10% de etanol em volume,

variando de acordo com o mosto que lhe deu origem. Atualmente há uma tendência industrial na direção de vinhos mais concentrados, com 11 ou até 12% de volume de álcool. O componente líquido em maior quantidade presente no vinho é a água que pode variar de 85 a 95% em volume (BATISTA, 2008). Com este vinho é feita a destilação nas indústrias para a produção do etanol hidratado combustível.

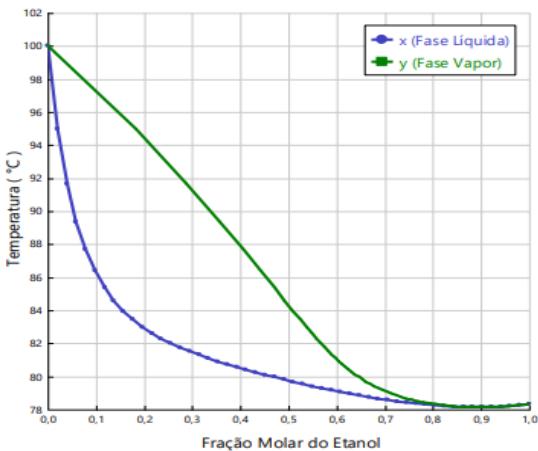
2.3 MISTURA AZEOTRÓPICA

É uma mistura de dois ou mais componentes, que, em proporções específicas dos constituintes, formam uma mistura com ponto de ebulação constante, e que, portanto, não podem ser separados pelo processo de destilação simples (SMITH; VAN NESS; 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, ΔH_{mist} , a diferença de entalpia entre a mistura e os componentes puros. Um desvio positivo da lei de Raoult significa que as forças repulsivas predominam nas interações intermoleculares das moléculas da mistura, e, como resultado, o ponto de ebulação da mistura é mais baixo do que o ponto de ebulação dos componentes puros. Nesse caso, temos um azeótropo de ponto de ebulação mínimo, e forças intermoleculares mais fracas na solução do que nos componentes puros. Um desvio negativo da lei de Raoult significa que as forças atrativas predominam nas interações intermoleculares das moléculas da mistura, e, como resultado, o ponto de ebulação da mistura é maior do que o predito pela lei de Raoult. Logo, as forças intermoleculares são mais fortes na solução do que o dos componentes puros, essas misturas formam azeótropos de ponto de ebulação máximo (ATKINS; JONES, 2012).

A Figura 1 mostra o diagrama de temperatura-composição para a mistura etanol e água. Um ponto de azeótropo aparece na temperatura de aproximadamente 78,2 °C, visto que nesse ponto a composição das fases não se alteram mais.

Figura 1 - Diagrama temperatura-composição para a mistura etanol/água a 1 atm.



Fonte: CAVALCANTI (2018).

2.4 LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos (LI) surgiram nas últimas três décadas como um tópico de investigação de elevado interesse em diferentes áreas científicas. As suas propriedades peculiares e uma necessidade da comunidade científica em desenvolver processos químicos mais sustentáveis contribuem para seu impulso significativo em pesquisas. Os 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-ânon é muito elevado, estima-se que superior a 10^{12} (BRANCO, 2015).

Os LI são uma classe promissora de substâncias sintéticas, que consistem inteiramente em íons. Ao contrário dos sais convencionais, líquidos iônicos possuem pressão de vapor que não podem ser medidas e são relativamente viscosos e geralmente termicamente estáveis até 473 K. Representam bons solventes para uma ampla gama de materiais orgânicos, inorgânicos e poliméricos (SEILER et al., 2004).

Seu estado físico e suas propriedades químicas podem ser ajustados alterando os íons e um grande número de combinações foi feito e estudado. Dentro das várias classes de cátions, podemos 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. Demonstrou-se que alguns líquidos iônicos funcionam como meio de reação, fluidos térmicos, lubrificantes, plastificantes, surfactantes e agentes antimicrobianos, anticorrosivos e de eletropolimento (FRADE; AFONSO, 2010).

Suas propriedades físico-químicas os qualificam como solventes “verdes” em diversos processos, como, por exemplo: extração/ separação, sínteses e catálises (STRACKE, 2008).

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 (CAVALCANTI, 2018). A Figura 2 mostra algumas das utilizações dos líquidos iônicos.

Figura 2 - Aplicações dos líquidos iônicos.



Fonte: BRANCO (2015).

2.5 DESTILAÇÃO

A destilação ocupa uma posição muito importante na engenharia química. Destilação e reatores químicos representam a espinha dorsal do que distingue a engenharia química de outras disciplinas de engenharia. A destilação está exclusivamente sob a alçada dos engenheiros químicos. A base da destilação é o equilíbrio de fases - especificamente, equilíbrio líquido-vapor (ELV) e, em alguns casos, equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV). A destilação só pode efetuar uma separação entre os componentes químicos se as composições das fases vapor e líquida que estão em equilíbrio de fases entre si forem diferentes (LUYBEN, 2013).

A destilação é um dos mais antigos e importantes processos de separação utilizado na indústria química e petroquímica. Esta importância deve-se à grande eficiência na separação das mais diferentes misturas. Este processo de separação baseia-se na diferença de volatilidade dos componentes a serem separados. Porém, a ocorrência de azeótropos (homogêneos e heterogêneos) adiciona algumas dificuldades para a separação, pelo fato das fases líquida e vapor apresentarem a mesma composição (VASCONCELOS; BRITO; VASCONCELOS, 2010).

O processo de destilação é muito utilizado em toda a indústria química, como por exemplo, na obtenção de álcool retificado de uma mistura de fermentação, ou ainda, na indústria petrolífera para a separação das frações contidas no petróleo bruto, como gás combustível, gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta, querosene, diesel, gasóleo, óleo combustível (ROITMAN, 2002).

Segundo Figueroa (2011), existem vários processos para a produção de etanol anidro, que vem sendo otimizados devido à crescente demanda de quantidade e qualidade do produto. Entre os mais conhecidos e comumente utilizados estão: desidratação química, desidratação por destilação a vácuo, destilação com variação de pressão, destilação azeotrópica, destilação extrativa, pervaporação, adsorção entre outros.

Numa destilação se utiliza o chamado refluxo, onde um dos objetivos de se operar com refluxo, em contracorrente com o vapor que ascende na coluna, é o de enriquecer o vapor no componente mais volátil, e esse procedimento é chamado de retificação. Sem refluxo, a composição do produto destilado não seria diferente da composição do vapor que ascende pela coluna a partir do prato de alimentação (PINTO, 2017).

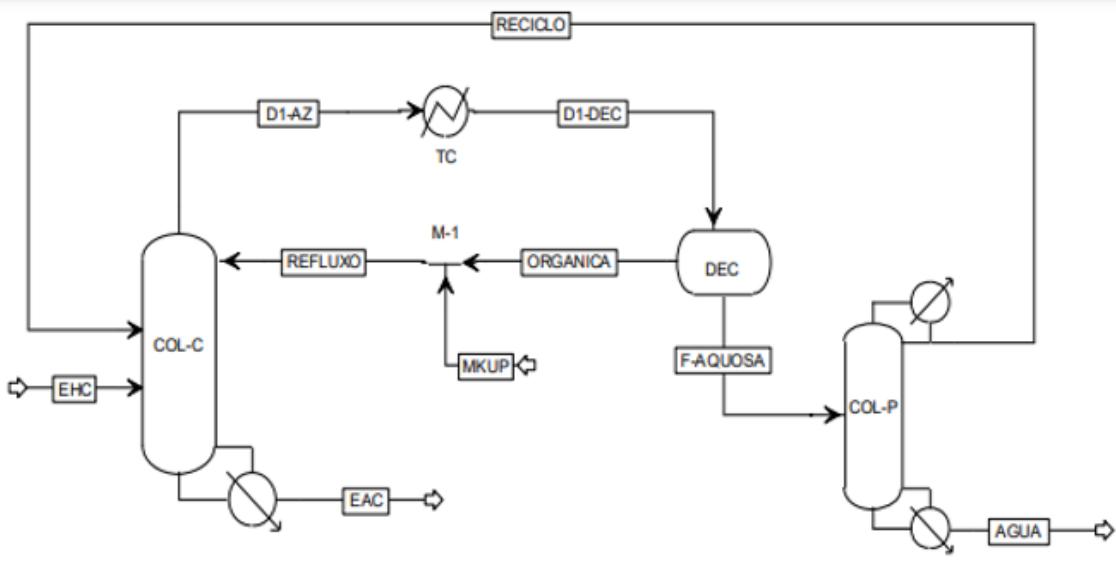
2.5.1 Destilação azeotrópica

O processo de destilação azeotrópica é caracterizado pela adição de um componente externo, pela formação de novo azeótropo e pela formação de duas fases líquidas. Tradicionalmente, na destilação azeotrópica é adicionado um componente, chamado agente de arraste, cuja finalidade é formar um novo azeótropo com um dos componentes inicialmente presentes na mistura. Também é importante que o novo azeótropo formado seja heterogêneo, ou seja, haja a formação de duas fases líquidas. Este novo azeótropo formado é removido como produto de topo ou de base, dependendo do tipo do azeótropo (de mínimo ou de máximo), enquanto o outro componente puro é removido na extremidade oposta (VASCONCELOS; BRITO; VASCONCELOS, 2010).

A mistura da água com o etanol forma um azeótropo com ponto de ebulição mínimo de composição molar de 89,4% de etanol e 10,6% de água a 78,2 °C e 101,325 kPa de pressão atmosférica (KUMAR et al., 2010).

A seguir a Figura 3 ilustra um fluxograma simplificado de uma destilação azeotrópica.

Figura 3 - Fluxograma simplificado do processo de destilação azeotrópica utilizando ciclohexano.



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

Fonte: CAVALCANTI (2018).

Segundo Cavalcanti (2021), 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 tem-se 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.

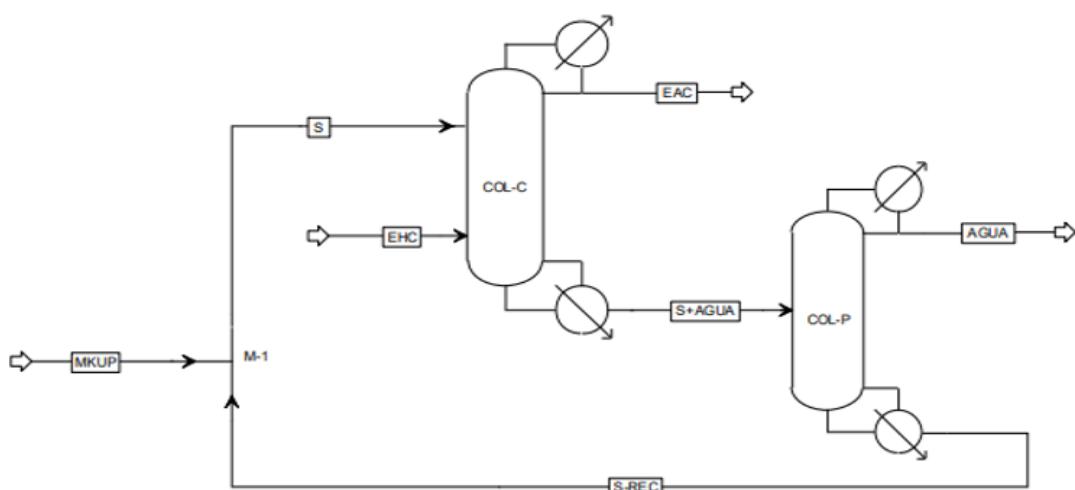
2.5.2 Destilação extrativa

Os processos de destilação extrativa são amplamente usados nas indústrias químicas para separar misturas não ideais (RAVAGNANI et al., 2010). Na destilação extrativa um solvente é adicionado à mistura original azeotrópica de modo a alterar a volatilidade relativa dos componentes da mistura e o equilíbrio líquido-vapor dos componentes originais (HOLLAND, 1997).

O que difere da destilação azeotrópica para a destilação extrativa é a volatilidade do solvente adicionado à coluna de destilação, onde em destilação azeotrópica ocorre a formação de um novo azeótropo no sistema, o que não ocorre no processo extrativo (DA SILVA et al., 2017).

Na destilação extrativa é escolhido um componente com alta temperatura de ebulação para alterar os coeficientes de atividade e, consequentemente, aumentar o fator de separação. Este método é comumente empregado na indústria química para separar misturas com componentes de temperaturas de ebulação próximas ou para separar misturas azeotrópicas, como é o caso do etanol/água (FIGUEROA, 2011). A Figura 4 ilustra um fluxograma simplificado dos processos de destilação extrativa.

Figura 4 - Fluxograma simplificado do processo de destilação extrativa.



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

Fonte: CAVALCANTI (2018).

Segundo Cavalcanti (2021), o processo é composto pela coluna de destilação extractiva (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 + ÁGUA) 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.

2.5.3 Restrições numa destilação

2.5.3.1 Vazão de líquido e vapor

Tanto a vazão de vapor quanto a vazão de líquidos não podem ser muito altas, pois, a coluna irá inundar, isso porque o líquido não consegue vencer o gradiente de pressão ou vapor não consegue vencer o gradiente de pressão devido a coluna de líquido, e o mesmo se acumula entre os pratos (KALID, 2011).

Problemas também ocorrem quando as vazões internas e líquido e vapor são muito baixas. Se falta vapor, o líquido começa a escoar pelas aberturas nos pratos e não pelo downcomer (tubo e descida), diminuindo a eficiência da separação. Se a vazão interna de líquido na coluna é que é pequena, o líquido é distribuído irregularmente no prato, proporcionando a formação de pontos quentes (KALID, 2011).

2.5.3.2 Pressão e Temperatura

Também devemos observar que a mudança da pressão da coluna deve ser suave pois a súbita diminuição da pressão provoca uma brusca vaporização do líquido nos pratos (flashing), e o aumento da vazão de vapor com possível formação excessiva de espuma e o aumento repentino da pressão provoca condensação do vapor e a diminuição da vazão de vapor podendo causar a passagem de líquido (KALID, 2011).

Tanto a temperatura quanto pressão não podem se aproximar das condições críticas, pois o fluxo hidráulico depende da diferença entre a massa específica da fase líquida e gasosa. Além disso, algumas substâncias são termicamente sensíveis (KALID, 2011).

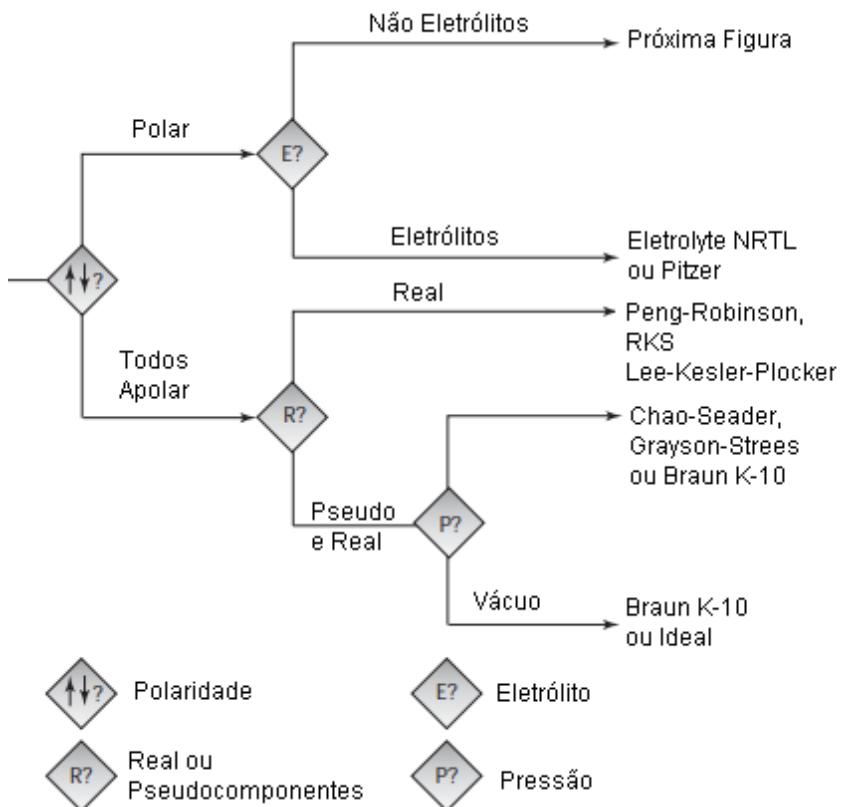
2.6 MODELOS TERMODINÂMICOS

Os modelos de coeficientes de atividade são especialmente úteis para descrever a nãoidealidade na fase líquida, enquanto as equações de estado são usadas para calcular a nãoidealidade 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 QUAsic Chemical), Wilson, Peng-Robinson, SRK (Soave-Redlich-Kwong), Pitzer, Chao-Seader.

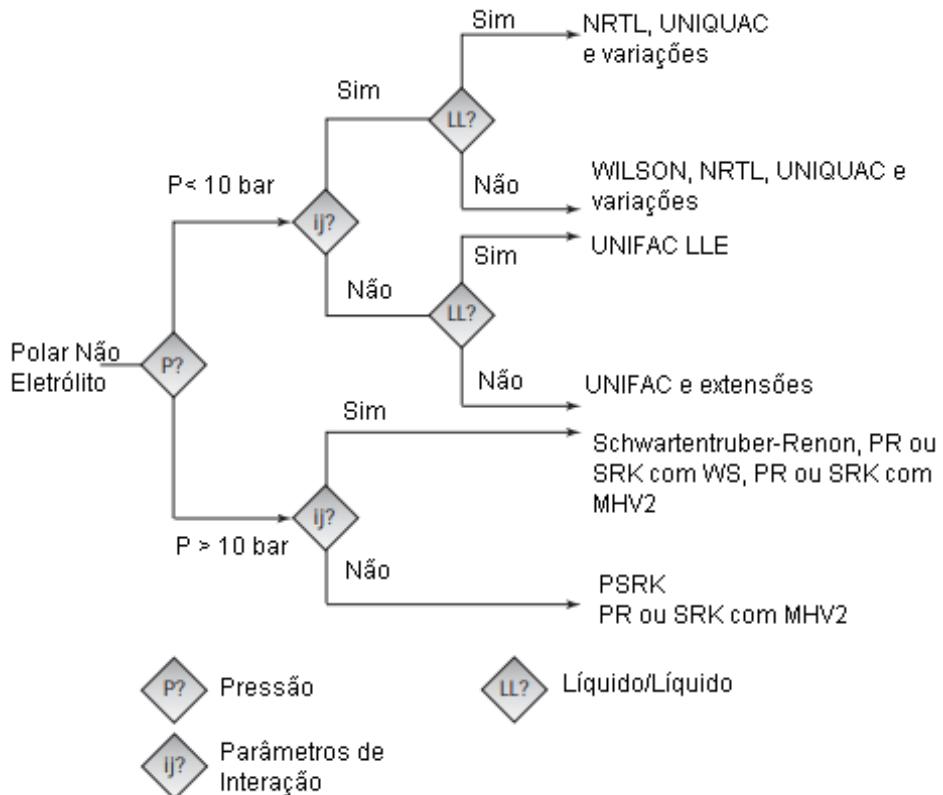
As Figuras 5 e 6 apresentam o fluxograma de decisão que auxiliam na escolha do modelo termodinâmico de acordo com as propriedades dos componentes.

Figura 5 - Fluxograma de decisão para escolha do modelo termodinâmico.



Fonte: Adaptado CARLSON (1996).

Figura 6 – Continuação do fluxograma de decisão para escolha do modelo termodinâmico



Fonte: Adaptado CARLSON (1996).

2.7 NRTL (NON-RANDOM-TWO-LIQUID)

Desenvolvimentos teóricos na termodinâmica molecular do comportamento de soluções líquidas estão frequentemente baseados no conceito de composição local. No interior de uma solução líquida, composições locais, diferentes da composição global da mistura, são supostamente responsáveis pelas orientações moleculares não aleatórias e interações de curto alcance, que resultam de diferenças no tamanho molecular e nas forças intermoleculares. O conceito foi introduzido por G. M. Wilson em 1964, com a publicação de um modelo para o comportamento de soluções desde então conhecido como a equação de Wilson. O sucesso dessa equação na correlação de dados do ELV incitou o desenvolvimento de modelos de composição local alternativos, mais notadamente a equação NRTL (Non-Random-Two-Liquid) de Renon e Prausnitz (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 1996).

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, τ_{ij} e G_{ij} representados pelas seguintes equações:

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

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

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 α_{ij}) que são independentes da composição e da temperatura.

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 α_{ij} , está relacionado com a não aleatoriedade da mistura.

2.8 MAPA DE CURVAS RESIDUAIS

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).

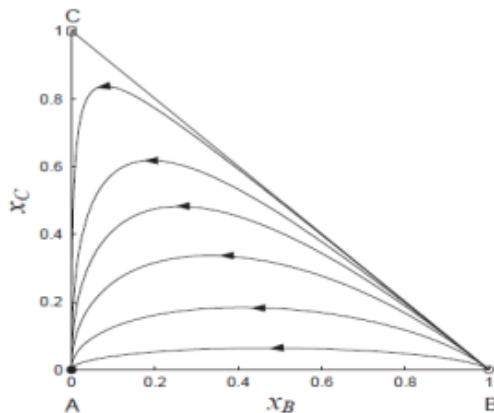
Um mapa de curva residual descreve a variação da composição da fase líquida de uma mistura durante a evaporação contínua na condição de equilíbrio líquido-vapor. Várias curvas residuais para um único sistema são chamadas de mapa de curvas residuais e são normalmente utilizados para examinar misturas ternárias que não podem ser facilmente separadas por destilação devido a pontos azeotrópicos ou volatilidades relativas muito próximas (CHAVES et al., 2016).

Em um sistema que se comporte de forma ideal (sem formação de azeótropos), independente do prato de alimentação na coluna e da concentração dos componentes da alimentação, sempre teremos produtos puros no final do processo de destilação (ROSSI, 2013).

A Figura 7 mostra como é um sistema ideal, ou seja, sem formações de azeótropos entre 3 componentes (A, B e C), onde o ponto A representa o ponto de estabilidade, ou seja, é o componente puro ou azeotropo com o ponto de ebulação mais alto e é o ponto onde todas as curvas de resíduos de uma região terminam. O ponto B é o nó instável, um ponto de origem de

todas as curvas de uma região. Portanto, é o ponto do ponto de ebulação local mais baixo (CAVALCANTI, 2018).

Figura 7 - Mapa de curva residual para sistema ideal.



Fonte: YUAN e KAI (2004).

2.9 MODELAGEM E SIMULAÇÃO

As primeiras tentativas de modelagem matemática remetem à década de 1950 com a estreia da Linguagem FORTRAN (FORmula TRANslating). Depois, na década de 1970, surge o primeiro simulador de processo, conhecido como FLOWTRAN, que enquadraria o início de um trabalho de pesquisa incessante realizado principalmente pela academia, em alguns casos financiado pela indústria e direcionado para tornar a operação do processo mais lucrativa e acesso à avaliação de diferentes alternativas em um tempo relativamente curto (CHAVES et al., 2016).

Nos últimos anos, simulação de processos químicos tornou-se de importância significativa devido à evolução das ferramentas de computação que abriram um amplo espectro de possibilidades no uso de aplicativos para integração de processos, análise dinâmica, avaliação de custos e projeto conceitual de operações de reação e separação. Tudo isso foi adicionado à necessidade de realizar cálculos de maneira rápida, a fim de focar na análise das informações obtidas e em outros aspectos relevantes, como segurança, engenharia verde, rentabilidade econômica e muitos outros fatores que tornam as soluções de engenharia mais competitivas (CHAVES et al., 2016).

Simulação de processos permitem: Predizer o comportamento de um processo, analisar de forma simultânea diferentes casos, alterando os valores das principais variáveis operacionais, otimizar as condições operacionais de plantas industriais novas ou existentes, acompanhar uma

planta química durante toda a sua vida útil, a fim de prever extensões ou melhorias no processo. Os simuladores de processos comerciais mais conhecidos são: SPEED UP®, ASPEN PLUS®, DESIGN II®, HYSYM®, ASPEN HYSYS®, CHEMCAD® e PRO II® (CHAVES et al., 2016).

2.9.1 Aspen Plus

O programa inclui uma biblioteca de blocos de operação de unidade padrão (por exemplo, bombas, trocadores de calor, reatores, divisores), que representam processos que ocorrem em uma planta química real. A simulação de uma planta de processo é feita especificando configurações das operações da unidade e o fluxo de material, calor e fluxos de trabalho. O Aspen Plus também possui um extenso banco de dados de componentes que contém propriedades físicas de um grande número de componentes puros (MAGNUSSON, 2006).

Dentro do programa existem rotinas matemáticas (algoritmos de convergência) para resolver diferentes equações de balanço de materiais e energia, bem como equações de equilíbrio. O Aspen Plus usa uma abordagem modular-sequencial para convergência de fluxograma, onde os balanços de massa e energia para blocos de operação de unidades individuais são computados sequencialmente (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 e muitas outras coisas (CAVALCANTI, 2018).

A Tabela 1 mostra alguns modelos de colunas de destilação disponibilizados pelo Aspen Plus.

Tabela 1 – Modelos disponibilizados pelo Aspen Plus para simulação de colunas de destilação.

Modelo	Descrição	Propósito	Finalidade
DSTWU	Projeto shortcut de colunas usando o método Winn-Underwood-Gilliland.	Determinação de relação mínima de refluxo e/ou número mínimo de estágios. E possui o diferencial que leva em consideração a variação da volatilidade relativa (Winn).	Colunas com uma alimentação e duas correntes de produto.

Distl	Projeto shortcut de colunas usando o método Edmister.	Determina a separação, baseando-se na relação de refluxo, o número de estágios e a razão destilado/alimentação.	
SCFrac	Projeto shortcut de unidades complexas de fracionamento do petróleo.	Determina a vazão e composição do produto, o número de estágios por seção e o calor do reavivador; isso usando os índices de fracionamento.	Colunas complexas, como unidade de crudos e colunas a vácuo.
RADFrac	Fracionamento rigoroso.	Realiza uma avaliação rigorosa e faz os cálculos de projeto para uma coluna.	Destilação simples, adsorvedores, <i>stripers</i> , destilação extrativa e azeotrópica, destilação trifásica e destilação reativa.
MultFrac	Torres rigorosas de fracionamento.	Realiza avaliações rigorosas e faz os cálculos de projeto para múltiplas colunas de qualquer complexidade.	Colunas com integração energética, colunas de separação de ar, absorvedores, <i>stripers</i> e colunas da indústria do petróleo.
PetroFrac	Torres de fracionamento de petróleo.	Realiza avaliação rigorosa e faz os cálculos de projeto para colunas complexas em aplicações de fracionamento de petróleo.	Unidade atmosférica de processamento de crudo, unidade de vácuo, unidade de fracionamento catalítico, fracionador de lubrificante.

Fonte: FIGUEROA (2011).

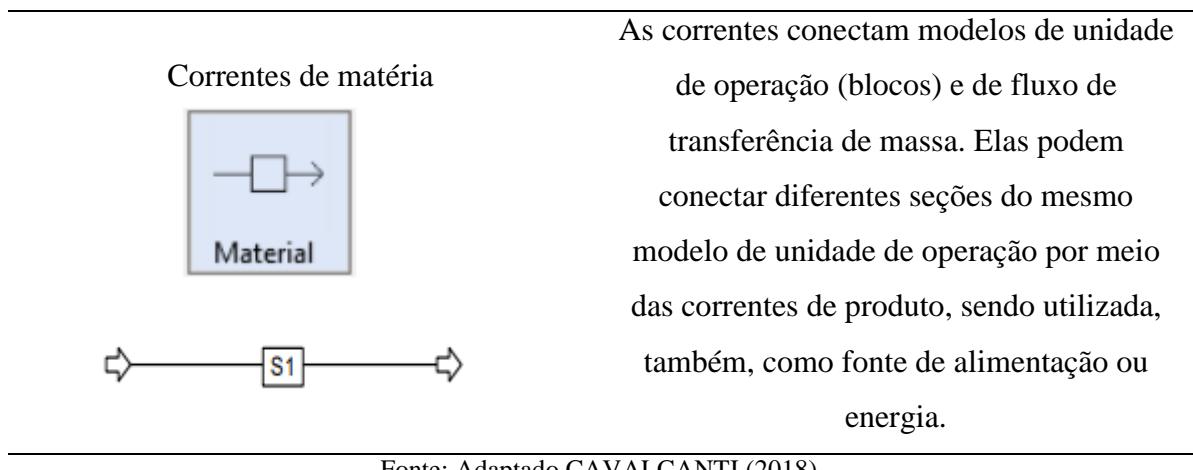
3. METODOLOGIA

Neste trabalho será realizada uma modelagem de uma unidade de destilação extractiva utilizando líquidos iônicos. Utilizando os computadores disponíveis no Laboratório de Combustíveis (LAC-UFPE), foi criado um arquivo no programa Aspen Plus, onde se estabeleceu todos os parâmetros necessários para um bom funcionamento do programa, desde as unidades de entrada até as condições de cada bloco existente no diagrama de destilação.

Dentro do programa Aspen Plus há muitos blocos com funções variadas, dentre eles estão: compressores, turbinas, válvulas, misturadores, separadores, trocadores de calor dentre outros blocos que simulam etapas de um processo industrial. A Tabela 2 mostra os principais blocos utilizados no trabalho.

Tabela 2 - Descrição dos equipamentos utilizados na simulação.

Equipamento	Descrição
Colunas de fracionamento rigoroso	 <p>Esta coluna utiliza um modelo rigoroso de destilação multiestágios para simular todos os tipos de operações de fracionamento de líquidos de vapor.</p>
Misturador	 <p>O misturador combina diferentes correntes em uma única corrente de fluxo. Pode ser utilizado para adicionar uma nova corrente no sistema, na forma de make up.</p>
Trocador de calor	 <p>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, e manter as temperaturas ideais do processo.</p>



Fonte: Adaptado CAVALCANTI (2018).

Para uma boa simulação é necessário estabelecer quais modelos termodinâmicos serão utilizados, caso contrário toda a simulação não terá significado físico. Existem muitos modelos termodinâmicos listados dentro do programa Aspen Plus, e para se encontrar o modelo certo utiliza-se uma sequência de análises de características das espécies envolvidas no processo. Se o componente é polar ou apolar, se é eletrólito ou não eletrólito, se a pressão de operação é alta ou baixa, se é uma interação líquido-líquido ou líquido-vapor.

O método que será utilizado na simulação será o Non Random Two Liquid (NRTL) pois funciona bem para sistemas parcialmente miscíveis (CAVALCANTI, 2018).

De forma resumida, os componentes (ou blocos) presentes no diagrama da destilação extractiva serão: coluna de desidratação que tem como entradas as correntes de solvente puro e de etanol hidratado. O produto de topo dessa coluna é o etanol anidro combustível e como produto de base tem-se uma mistura de água e solvente, que por sua vez será a corrente de entrada na coluna de recuperação de solvente. Nesta coluna ocorrerá a separação da água e do líquido iônico que será recuperado e reciclado para a coluna de desidratação.

A cada novo bloco adicionado deverá ser especificado as condições de entrada e parâmetros do mesmo. Para isso será utilizado dados da literatura dos seguintes líquidos iônicos: Mim[Cl] (SHEN et al., 2011), Bmim[Cl] (CALVAR et al., 2006), Hmim[Cl] (ZHANG et al., 2009), Emim[Cl] (GE et al., 2008), e Bmim[MeSO₄] (CALVAR et al., 2009). Todos os líquidos iônicos foram adicionados como pseudocomponentes e seus parâmetros de interação binária foram adicionados ao Aspen Plus. Os resultados detalhados podem ser encontrados nas tabelas do Apêndice.

3.1 PARÂMETROS DE CORRELAÇÃO NRTL (ÁGUA+ETANOL+LI)

Os parâmetros da mistura ternária (água + etanol + LI) utilizados durante a simulação podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros binários para o sistema (água (1) + etanol (2) + LI (3)).

Parâmetros	Bmim[MeSO ₄]	Hmim[Cl]	Emim[Cl]	Mim[Cl]	Bmim[Cl]
$\Delta g_{12}/J\cdot mol^{-1}$	4454,85	4458,8	3703,07	5615,84	9835,19
$\Delta g_{21}/J\cdot mol^{-1}$	1045,21	-3791,4	-2209,29	-511,16	-4393,85
$\Delta g_{13}/J\cdot mol^{-1}$	-14038,66	-5500,5	-7542,2	362,36	7403,72
$\Delta g_{31}/J\cdot mol^{-1}$	400307,36	-6594,2	-5655,1	-6692,57	-19489,62
$\Delta g_{23}/J\cdot mol^{-1}$	-3995,68	-1982,5	-3035,2	3332,72	-24,31
$\Delta g_{32}/J\cdot mol^{-1}$	263,88	-7436,3	-6174,8	-3602,46	-12484,39
α_{12}	0,57	0,1448	0,4	0,3	0,094
α_{13}	0,04	0,3	0,3	0,43	0,093
α_{23}	-0,05	0,3	0,3	0,3	0,098

Fonte: Adaptado Shen et al. (2011), Calvar et al. (2006), Zhang et al. (2009), Ge et al. (2008), Calvar et al. (2009).

3.2 PROPRIEDADES DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Propriedades como massa específica, temperatura de ebulação e massa molar foram necessários para a adição dos líquidos iônicos como pseudocomponentes. A Tabela 4 mostra os propriedades de cada LI.

Tabela 4 – Propriedades dos líquidos iônicos.

Líquido Iônico	Massa Específica (Kg/cm ³)	Massa Molar (g/mol)	Temperatura de Ebulação (K)
MIM[Cl]	1183	118,6	423,15
EMIM[Cl]	1186	146,62	484,6
BMIM[SO ₄]	1196,3	250,32	501,7
BMIM[Cl]	1080	174,67	547,5
HMIM[Cl]	1040,4	202,72	593,2

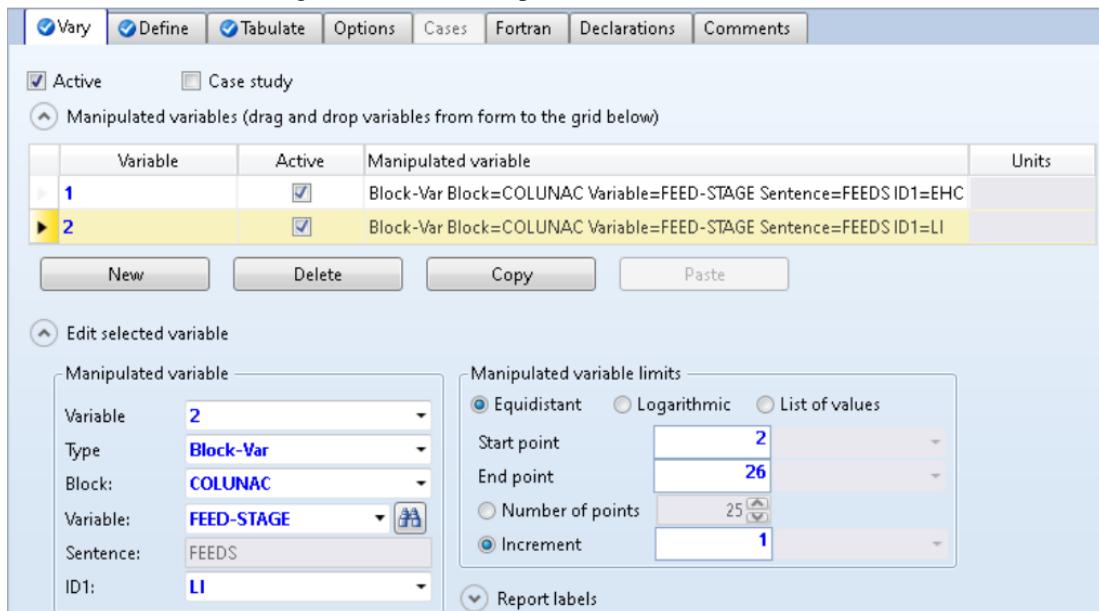
Fonte: Adaptado Shen et al. (2011), Calvar et al. (2006), Zhang et al. (2009), Ge et al. (2008), Calvar et al. (2009).

3.3 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

Ao longo das simulações variou-se os parâmetros físicos, para entender como cada etapa e dado de entrada afetaria no processo de destilação extractiva. Assim, foi estabelecido o caminho ótimo para a extração com o maior índice de pureza do etanol anidro combustível, independente do consumo energético, com a utilização de uma análise de sensibilidade que o Aspen Plus oferece.

Dentre os parâmetros físicos variados durante as análises de sensibilidade estão: temperatura de entrada das correntes, vazão de LI, estágio de alimentação de EHC e LI na coluna C, razão de refluxo em ambas as torres de destilação, estágio de alimentação na coluna P. A Figura 8 mostra a primeira etapa da análise de sensibilidade realizada no Aspen Plus onde se inserem as variáveis de processo que serão variadas.

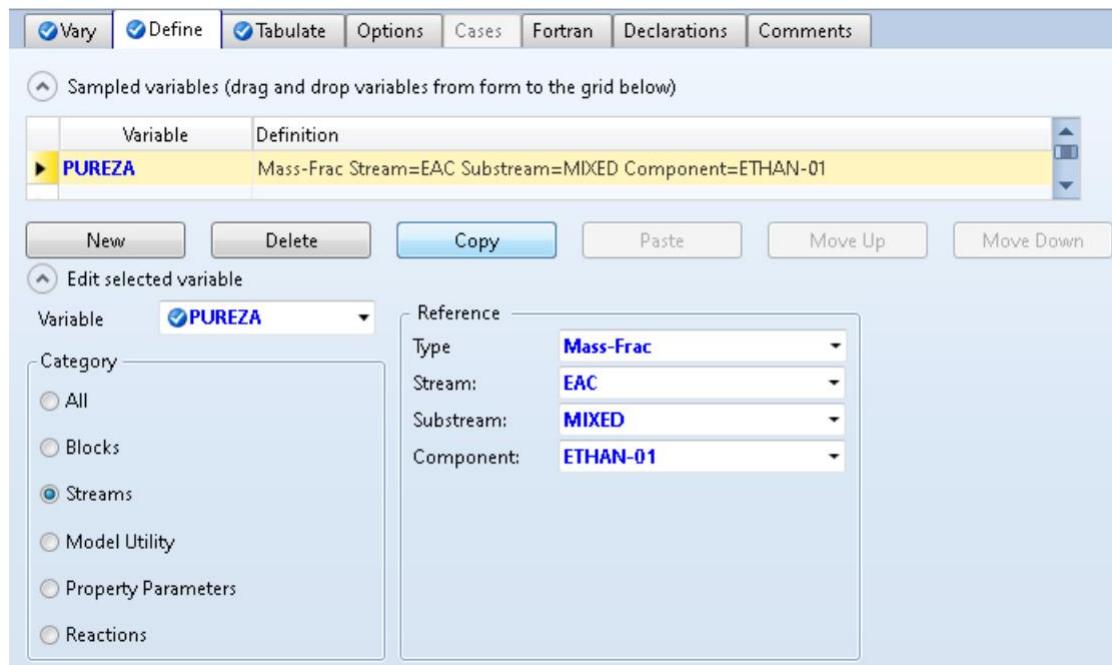
Figura 8 – Primeira etapa da análise de sensibilidade.



Fonte: O autor (2022).

Como é mostrado na figura, as variáveis em questão são os pratos de alimentação da coluna C que foram variados tanto para o EHC quanto para o LI. A Figura 9 mostra a segunda etapa da análise onde se coloca a variável resposta, ou seja, aquela que será avaliada após a mudança de parâmetros. Em todas as análises, a variável resposta foi a pureza do etanol.

Figura 9 – Segunda etapa da análise de sensibilidade.



Fonte: O autor (2022).

Depois, segue para a guia “Tabulate”, onde são preenchidas as variáveis escolhidas na análise. Os resultados são mostrados de acordo com o exemplo da Figura 10, dessa forma, temos que, nesse caso, o melhor prato para alimentação de EHC é o 19 e para o LI é o 3.

Figura 10 – Exemplo de um resultado da análise de sensibilidade.

	Row/Case	Status	VARY 1 COLUNAC EHC FEEDS STAGE	VARY 2 COLUNAC LI FEEDS STAGE	PUREZA
422	OK		18	23	0,948668
423	OK		18	24	0,946601
424	OK		18	25	0,9449
425	OK		18	26	0,943386
426	OK		19	2	0,999837
427	OK		19	3	0,999852
428	OK		19	4	0,999799
429	OK		19	5	0,99973
430	OK		19	6	0,999638
431	OK		19	7	0,999515
432	OK		19	8	0,999251

Fonte: O autor (2022).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse estudo foi utilizado uma corrente EHC com vazão de 100 kmol/hr, com 93% de etanol e 7% de água em massa, para todas as simulações, pois assim foi possível comparar os resultados para os diferentes LI.

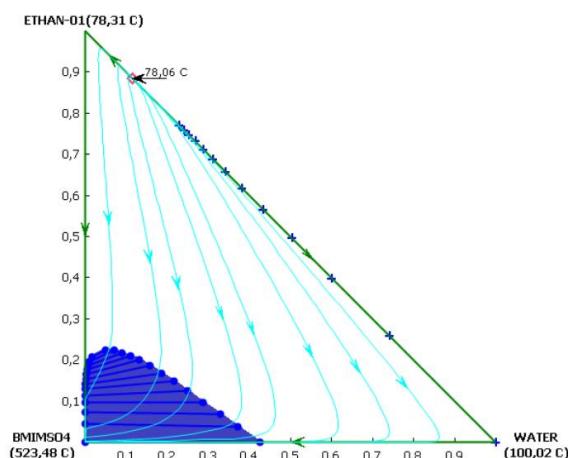
A temperatura de entrada das correntes, a vazão de entrada do líquido iônico, os estágios de alimentação de EHC e LI na coluna C, a razão de refluxo em ambas as torres de destilação e o estágio de alimentação na coluna P foram utilizadas de acordo com o resultado da análise de sensibilidade e podem ser vistos nas tabelas de dados e especificações de cada líquido.

4.1 METIL SULFATO DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO (Bmim[MeSO₄])

O primeiro LI escolhido para a simulação foi o Bmim[MeSO₄], mesmo líquido iônico utilizado por Cavalcanti (2018), para fins de aprendizado, que foi adicionado no Aspen como pseudocomponente.

A Figura 11 mostra o mapa de curvas residuais para a mistura ternária Bmim[MeSO₄] + água + etanol. Os mapas de curvas residuais são amplamente utilizados nos estudos de misturas pois nele pode-se observar possíveis pontos de azeótropos.

Figura 11 – Mapa de curvas residuais para o Bmim[MeSO₄].



Fonte: CAVALCANTI (2018).

Um azeótropo binário (etanol e água) é indicado no diagrama em 78,06 °C. Neste caso observa-se uma pequena região de solubilidade parcial entre o líquido iônico e a água, mas essa solubilidade não afetou 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 extractiva.

A Tabela 5 mostra os dados de entrada para as correntes de EHC e do LI. Estes dados foram baseados em Figueroa et al. (2012) e nas análises de sensibilidade.

Tabela 5 - Dados de entrada das correntes da simulação para o Bmim[MeSO₄].

Especificações	EHC	LI
Temperatura (K)	350	350
Pressão da corrente (bar)	1	1
Vazão (kmol/hr)	100	30
	EHC = 0,93	EHC = 0,00
Fração mássica	H ₂ O = 0,07	H ₂ O = 0,00
	LI = 0,00	LI = 1

Fonte: Adaptado FIGUEROA et al. (2012).

A Tabela 6 mostra as especificações das colunas de acordo com Cavalcanti (2018) e análise de sensibilidade feita no software.

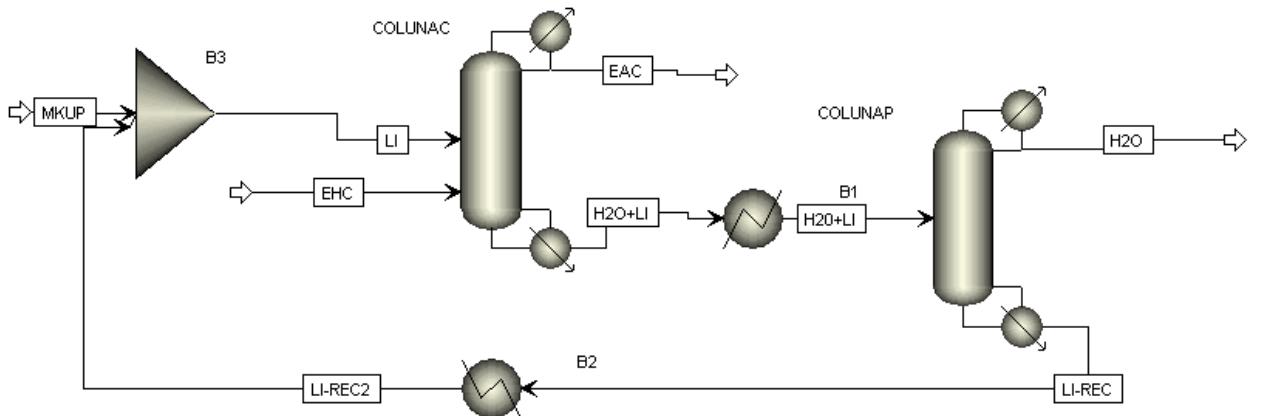
Tabela 6 – Especificações das colunas C e P para o Bmim[MeSO₄].

Especificações	Coluna C	Coluna P
Número de estágios	33	12
Pressão da coluna (bar)	1	1
Vazão de alimentação (kmol/hr)	EHC = 100 LI = 30	
Prato de alimentação	EHC = 20 LI = 6	H ₂ O+LI = 11
Tipo de condensador	Total	Total
Razão de refluxo	0,7	2
Taxa de destilação (kmol/hr)	83,8586	16,1414

Fonte: Adaptado CAVALCANTI (2018).

A Figura 12 mostra o esquema de destilação para o Bmim[MeSO₄].

Figura 12 - Fluxograma do processo de destilação usando o líquido iônico Bmim[MeSO₄].



Fonte: O autor (2021).

Após a finalização do esquema, o processo foi simulado. Não houveram erros ou avisos por parte do programa Aspen Plus, o que indica uma simulação livre de erros numéricos ou erros de dados de entrada. Os resultados das frações mássicas, tanto para a coluna C quanto para a coluna P, realizadas nesse estudo de destilação extractiva podem ser observados na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultado das frações mássicas para o Bmim[MeSO₄].

Componente	Coluna C	Coluna P
	Corrente EAC	Corrente LI-REC
Água	$6,1 \cdot 10^{-4}$	0
Etanol	0,9994	$3,36 \cdot 10^{-9}$
Bmim[MeSO ₄]	0	0,9999

Fonte: O autor (2022).

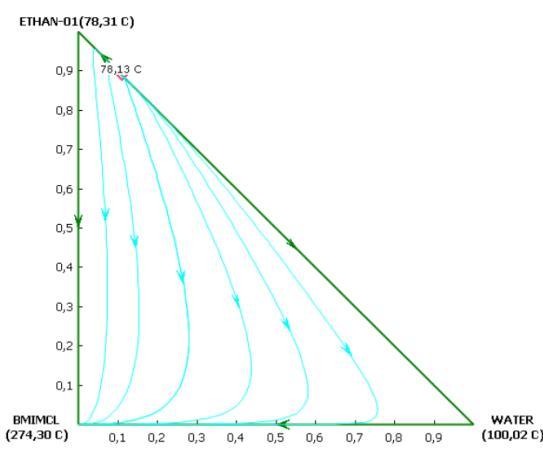
O valor de EAC utilizando o Bmim[MeSO₄] foi de 99,94% em massa, sendo um resultado satisfatório, visto que para um etanol ser chamado de anidro deve ter concentração mínima de 99,3% em massa de acordo com a resolução nº 19 de 20.04.2015 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (BRASIL, 2015). Além disso, o valor da recuperação do LI (LI-REC) foi de 99,99%, logo esse resultado mostra que o Bmim[MeSO₄] pode ser usado como solvente para destilação extractiva, pois aumenta o fator de separação entre água e etanol de forma eficiente.

4.2 CLORETO DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO (Bmim[Cl])

O segundo LI escolhido para a simulação foi o Bmim[Cl] que foi adicionado no Aspen Plus como pseudocomponente seguindo a metodologia descrita anteriormente.

A Figura 13 mostra o mapa de curvas residuais para a mistura ternária Bmim[Cl] + água + etanol para que fosse possível analisar pontos de azeótropo nessa mistura.

Figura 13 – Mapa de curvas residuais para o Bmim[Cl].



Fonte: O autor (2021).

Na Figura 13, observa-se o ponto de azeótropo entre água e etanol, porém não há presença de outros pontos de azeótropo, sendo um bom indicativo de que a destilação extractiva possa ocorrer sem muitos problemas, já que o objetivo dela é a adição de um solvente que faça a mudança na volatilidade dos componentes envolvidos e não ocasiona um novo azeótropo.

A Tabela 8 mostra os dados de entrada para as correntes de EHC e do LI, com base em Figueiroa et al. (2012) e na análise de sensibilidade seguindo a metodologia já citada.

Tabela 8 - Dados de entrada das correntes da simulação para o Bmim[Cl].

Especificações	EHC	LI
Temperatura (K)	300	300
Pressão da corrente (atm)	1	1
Vazão (kmol/hr)	100	50
	EHC = 0,93	EHC = 0
Fração mássica	H ₂ O = 0,07	H ₂ O = 0
	LI = 0	LI = 1

Fonte: Adaptado FIGUEROA et al. (2012).

As especificações iniciais das colunas de destilação foram usadas de acordo com a simulação do líquido anterior e podem ser vistas na Tabela 9.

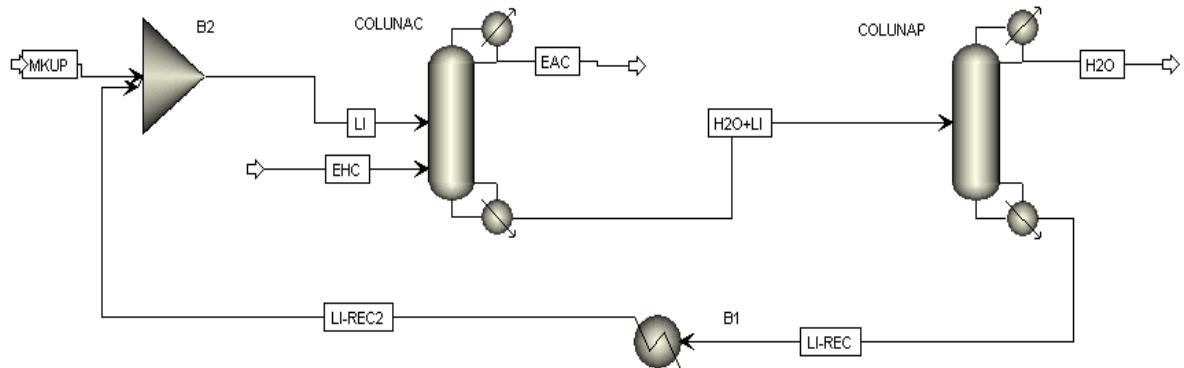
Tabela 9 - Especificações das colunas C e P para o Bmim[Cl].

Especificações	Coluna C	Coluna P
Número de estágios	27	12
Pressão da coluna (atm)	1	1
Vazão de alimentação (kmol/hr)	EHC = 100 LI = 50	
Prato de alimentação	EHC = 19 LI = 3	H ₂ O+LI = 11
Tipo de condensador	Total	Total
Razão de refluxo	2	2
Taxa de destilação (kmol/hr)	83,8586	16,1414

Fonte: O autor (2022).

A Figura 14 mostra o fluxograma para o processo de destilação extrativa utilizando o Bmim[Cl].

Figura 14 - Fluxograma do processo de destilação usando o líquido iônico Bmim[Cl]



Fonte: O autor (2021).

Após simulação, foram obtidos os resultados presentes na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultado das frações mássicas para o Bmim[Cl].

Componente	Coluna C	Coluna P
	Corrente EAC	Corrente LI-REC
Água	$1,48 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$
Etanol	0,9998	$5,81 \cdot 10^{-6}$
Bmim[Cl]	$6,38 \cdot 10^{-11}$	0,9953

Fonte: O autor (2022).

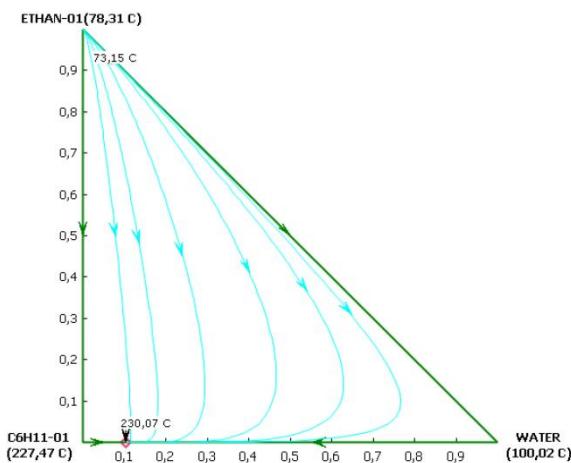
O valor de EAC utilizando o Bmim[Cl] foi de 99,98% e o valor da recuperação do LI foi de 99,53% em massa, mostrando que este líquido iônico também pode ser usado como solvente para destilação extrativa de forma eficiente.

4.3 CLORETO DE 1-ETIL-3-METILIMIDAZÓLIO (Emim[Cl])

O terceiro LI escolhido para a simulação foi o Emim[Cl] que foi adicionado no programa seguindo a metodologia descrita anteriormente.

A Figura 15 mostra o mapa de curvas residuais para a mistura ternária Emim[Cl] + água + etanol para que se pudesse analisar possíveis pontos de azeotropo nessa mistura.

Figura 15 - Mapa de curva residual para o Emim[Cl].



Fonte: O autor (2021).

É indicado na Figura 15 um ponto de azeotropo entre a água e o LI, contudo isso não afetou na extração do etanol e também não foi um problema para a separação de água e LI na segunda coluna de destilação.

A Tabela 11 mostra os dados de entrada para as correntes de EHC e LI, segundo as análises de sensibilidade.

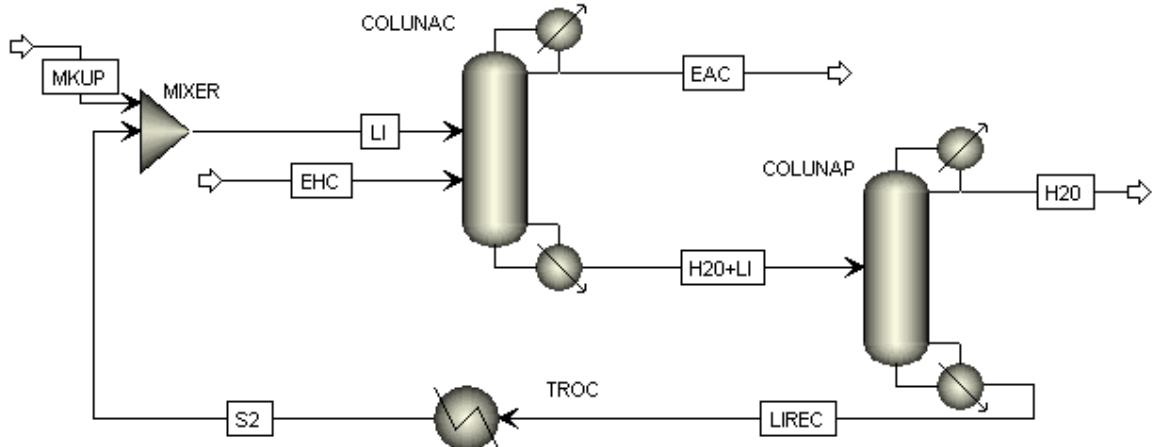
Tabela 11 - Dados de entrada das correntes da simulação para o Emim[Cl].

Especificações	EHC	LI
Temperatura (K)	313,15	313,15
Pressão da corrente (atm)	1	1
Vazão (kmol/hr)	100	0,5
	EHC = 0,93	EHC = 0
Fração mássica	H ₂ O = 0,07	H ₂ O = 0
	LI = 0	LI = 1

Fonte: O autor (2021).

A Figura 16 mostra o fluxograma de processo desenvolvido para este líquido iônico.

Figura 16 - Fluxograma do processo de destilação usando o líquido iônico Emim[Cl].



Fonte: O autor (2021).

As especificações iniciais das colunas de destilação foram obtidas a partir da análise de sensibilidade e podem ser observadas na Tabela 12.

Tabela 12 - Especificações das colunas C e P para o Emim[Cl].

Especificações	Coluna C	Coluna P
Número de estágios	33	20
Pressão da coluna (atm)	1	1
Vazão de alimentação (kmol/hr)	EHC = 100 LI = 0,5	
Prato de alimentação	EHC = 29 LI = 20	H ₂ O+LI = 16
Tipo de condensador	Total	Total
Razão de refluxo	2	2
Taxa de destilação (kmol/hr)	83,8586	16,1414

Fonte: O autor (2021).

Os resultados das frações mássicas obtidas para as colunas de destilação podem ser observados na Tabela 13.

Tabela 13 - Resultado das frações mássicas para o Emim[Cl].

Componente	Coluna C	Coluna P
	Corrente EAC	Corrente LI-REC
Água	1,4.10 ⁻⁵	1,6.10 ⁻²
Etanol	0,99998	4,27.10 ⁻¹¹
Emim[Cl]	0	0,9837

Fonte: O autor (2022).

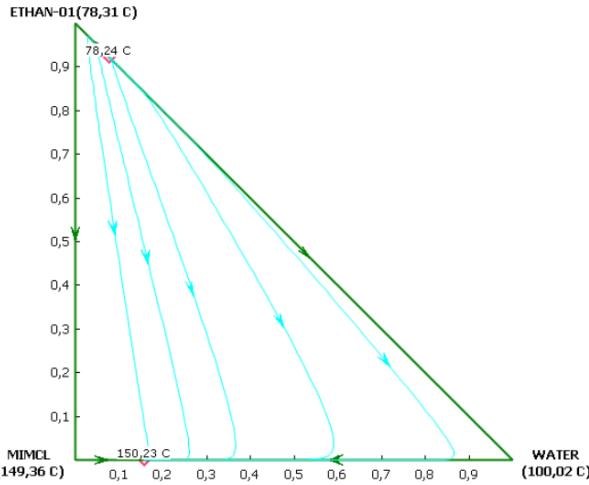
O valor de EAC utilizando o Emim[Cl] foi de 99,99% em massa, e o valor da recuperação de LI foi de 98,37% em massa. Por isso, este líquido iônico pode ser usado como solvente para destilação extractiva.

4.4 CLORETO DE METILIMADOZÓLIO (Mim[Cl])

O quarto LI escolhido para a simulação foi o Mim[Cl] que foi adicionado no Aspen Plus seguindo a metodologia já descrita.

A Figura 17 mostra o mapa de curvas residuais para a mistura ternária Mim[Cl] + água + etanol para que se analisasse possíveis pontos de azeotropo da mistura.

Figura 17 - Mapa de curva residual para o Mim[Cl].



Fonte: O autor (2022).

É indicado na Figura 17 dois pontos de azeotropos, um entre a água e o LI e outro entre o etanol e a água que já era esperado.

A Tabela 14 mostra os dados de entrada para as correntes de EHC e do LI, obtidos de forma análoga ao líquido anterior.

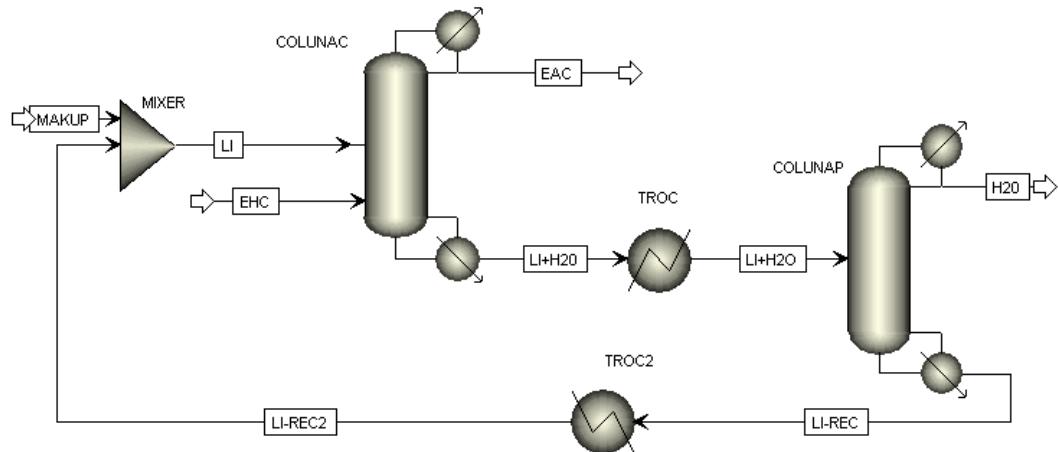
Tabela 14 - Dados de entrada das correntes da simulação para o Mim[Cl].

Especificações	EHC	LI
Temperatura (K)	300	300
Pressão da corrente (atm)	1	1
Vazão (kmol/h)	100	8
Fração mássica	EHC = 0,93 H2O = 0,07 LI = 0	EHC = 0 H2O = 0 LI = 1

Fonte: O autor (2022).

A Figura 18 mostra o fluxograma de processos desenvolvido para esse LI.

Figura 18 - Fluxograma do processo de destilação usando o líquido iônico Mim[Cl].



Fonte: O autor (2022).

As especificações iniciais estão mostradas na Tabela 15, de acordo com a análise feita no Aspen Plus.

Tabela 15 - Especificações das colunas C e P para o Mim[Cl].

Especificações	Coluna C	Coluna P
Número de estágios	50	11
Pressão da coluna (atm)	1	1
Vazão de alimentação (kmol/hr)	EHC = 100 LI = 8	
Prato de alimentação	EHC = 48 LI = 19	H2O+LI = 10
Tipo de condensador	Total	Total
Razão de refluxo	3,7	0,5
Taxa de destilação (kmol/hr)	83,8586	16,1414

Fonte: O autor (2022).

Os resultados das frações mássicas podem ser observados na Tabela 16.

Tabela 16 - Resultado das frações mássicas para o Mim[Cl].

Componente	Coluna C	Coluna P
	Corrente EAC	Corrente LI-REC
Água	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$
Etanol	0,99965	$2,01 \cdot 10^{-12}$
Mim[Cl]	0	0,9656

Fonte: O autor (2022).

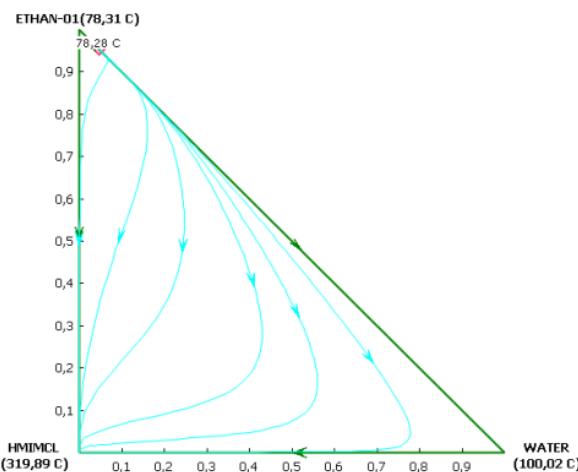
O valor de EAC utilizando o Mim[Cl] foi de 99,96% em massa, já o valor da recuperação de LI foi de 96,56% em massa. Dessa forma, esse LI também se mostra eficiente para destilação extractiva.

4.5 CLORETO DE 1-HEXIL-3-METILIMIDAZÓLIO (Hmim[Cl])

O quinto LI escolhido para a simulação foi o Hmim[Cl] seguindo a metodologia descrita anteriormente.

A Figura 19 mostra o mapa de curvas residuais para a mistura ternária Hmim[Cl] + água + etanol para que se pudesse analisar possíveis pontos de azeótropo nessa mistura.

Figura 19 - Mapa de curva residual para o Hmim[Cl].



Fonte: O autor (2022).

O mapa de curvas residuais nos mostra o já conhecido ponto de azeótropo entre a água e o etanol.

A Tabela 17 mostra os dados de entrada para as correntes de EHC e do LI.

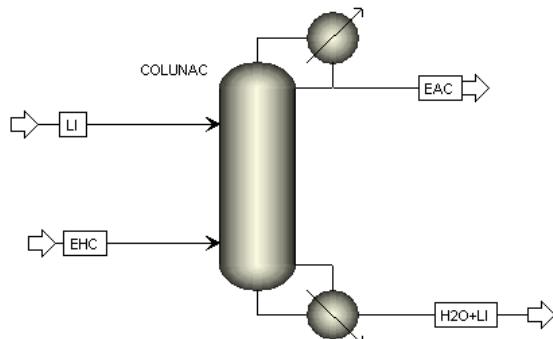
Tabela 17 - Dados de entrada das correntes da simulação para o Hmim[Cl].

Especificações	EHC	LI
Temperatura (K)	313,15	313,15
Pressão da corrente (atm)	1	1
Vazão (kmol/hr)	100	10
	EHC = 0,93	EHC = 0
Fração mássica	H2O = 0,07	H2O = 0
	LI = 0	LI = 1

Fonte: O autor (2022).

A Figura 20 mostra o fluxograma de processos desenvolvido para esse líquido iônico.

Figura 20 – Coluna C do fluxograma de destilação extrativa para o Hmim[Cl].



Fonte: O autor (2022).

Como é indicado na Figura 20, o fluxograma está incompleto, isso porque não foi possível obter valores de pureza de no mínimo 99,3% em massa de etanol como corrente de topo da coluna. A Tabela 18 mostra as especificações da coluna C.

Tabela 27 - Especificações da Colunas C para o HMIMCl.

Especificações	Coluna C
Número de estágios	70
Pressão da coluna (atm)	1
Vazão de alimentação (kmol/hr)	EHC = 100 LI = 10

Prato de alimentação	EHC = 66
	LI = 62
Tipo de condensador	Total
Razão de refluxo	20
Taxa de destilação (kmol/hr)	83,8586

Fonte: O autor (2022).

Apesar dessas especificações, não foi possível obter um resultado satisfatório para a pureza do etanol como mostra a Tabela 19.

Tabela 19 - Resultado das frações mássicas para o Hmim[Cl].

Componente	Corrente EAC	Corrente H ₂ O+LI
Água	2,7.10 ⁻²	1,8.10 ⁻²
Etanol	0,9787	1,76.10 ⁻²
Hmim[Cl]	0	0,96412

Fonte: O autor (2022).

Mesmo após passar por uma análise de sensibilidade onde foram variados as posições de alimentação tanto da corrente de EHC quanto da corrente de LI, variou-se também a quantidade de líquido iônico que entrava no sistema e a razão de refluxo (que é um fator importante quando se deseja maior pureza do destilado) o valor máximo que foi obtido nesse trabalho de pesquisa foi o de 97,87% de etanol em massa, por isso esse líquido iônico não obteve resultados desejados logo na primeira etapa que é a de purificação do etanol e não é indicado que seja utilizado para a destilação extrativa do EHC.

4.6 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS

A Tabela 20 apresenta de forma resumida os resultados obtidos durante as simulações, dessa forma é possível identificar o LI que resulta em maior pureza e recuperação de solvente.

Tabela 20 - Comparação de resultados.

Líquido iônico	Pureza do EAC (%)	Recuperação de solvente (%)
Bmim[MeSO ₄]	99,94	99,99
Bmim[Cl]	99,98	99,53
Emim[Cl]	99,99	98,37
Mim[Cl]	99,96	96,56
Hmim[Cl]	97,87	-

Fonte: O autor (2022).

A partir da tabela, é possível observar que o Emim[Cl] é o líquido iônico que obtém maior pureza de etanol, e o Bmim[MeSO₄] é o que obtém melhor resultado em relação a recuperação do solvente.

Buscando uma melhor recuperação de solvente e um etanol que possa ser considerado anidro, o líquido iônico Bmim[MeSO₄] é o mais indicado para destilação extrativa.

5. CONCLUSÃO

O processo de destilação extractiva da mistura etanol + água, utilizando LI's foi apresentado como um estudo de modelagem e simulação. O ambiente de simulação de processo Aspen Plus mostrou-se uma ferramenta adequada para o estudo do processo de destilação extractiva, mesmo sabendo que não haviam dados sobre os LI's em seu banco de dados. Isso também mostra a importância dos dados obtidos da literatura, bem como a escolha do modelo termodinâmico para uma boa modelagem e simulação.

Sobre os resultados obtidos neste trabalho, foram satisfatórios visto que apenas para um líquido iônico dos cinco estudados não foi possível encontrar um valor de no mínimo 99,3% em massa de etanol. Os valores obtidos da pureza de etanol foram: 99,94% em massa utilizando o líquido Bmim[MeSO₄], 99,98% em massa para o Bmim[Cl], 99,99% em massa para o Emim[Cl], 99,96% em massa para o Mim[Cl] e 97,87% de etanol em massa para o Hmim[Cl].

REFERÊNCIAS

- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: **Biocombustíveis**. 2020. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/etanol>>. Acesso em: 27 jun. 2020.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química:** Questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- BATISTA, F. R. M. Estudo do processo de destilação alcoólica contínua: **Simulação de Plantas Industriais de Produção de Álcool Hidratado, Álcool Neutro e Cachaça**. Dissertação (Mestrado). Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP: Unicamp. 2008.
- 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.
- 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.
- CAVALCANTI, C. J. S. **Simulação e otimização da produção de etanol anidro combustível**. Dissertação (Mestrado). Engenharia Química. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, PE: UFPE, 2018.
- 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**. 1^a ed. Londres: Springer, 2016.
- DA SILVA, L.F.; DA SILVA EUSTÁCIO, R.; FRAGUAS NETO, M.R.; DE SOUZA SILVA, C.; MENDES, M.F. Simulation of the Extractive Distillation Process of Ethanol-Water-Propylenoglycol System. **Journal of Thermodynamics & Catalysis**. 2017.
- FIGUEIRÉDO, M. F. **Obtenção de etanol anidro via destilação extrativa: simulação e otimização**. Dissertação (Mestrado). Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, PB: UFCG. 2009.

FIGUEROA, J. E. J. Análise e otimização do processo de obtenção de etanol anidro, empregando líquidos iônicos. Dissertação (Mestrado). Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas – São Paulo. 2011.

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.

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

GE, Y.; ZHANG, L.; YUAN, X.; GENG, W.; JI, J. Selection of ionic liquids as entrainers for separation of (water + ethanol). **The Journal of Chemical Thermodynamics**. College of Chemical Engineering and Material Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China, 2008.

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

KALID, R. A. Controle de coluna de destilação. Associação dos profissionais de instrumentação da Bahia - AINST. Departamento Engenharia Química – UFBA.

LUYBEN, W. L. Distillation Design and Control Using AspenTM Simulation. Second Edition. New York, United States, 2013.

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

NIGAM, P.; SINGH A. Production of liquid biofuels from renewable resources. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, p. 52-68, 2011.

PINTO, G. A. Ferramenta computacional para dimensionamento de colunas de destilação de pratos para misturas binárias. Trabalho de Conclusão de Curso. Engenharia Agroindustrial Agroquímica. Universidade Federal do Rio Grande. Santo Antônio da Patrulha, RS.: FURG, 2017.

RAVAGNANI, M. A. S. S.; REIS, M. H. M.; FILHO, R. M.; WOLF-MACIEL, M. R. Anhydrous ethanol production by extractive distillation: A solvent case study. **Process Safety and Environmental Protection**, 88, p. 67–73, 2010.

ROITMAN, Valter. CURSO DE FORMAÇÃO DE OPERADORES DE REFINARIA OPERAÇÕES UNITÁRIAS. Curitiba: PETROBRAS: UnicenP, 2002. Disponível em <<https://docplayer.com.br/5560709-Operacoes-unitarias-curso-de-formacao-de-operadores-de-refinaria-operacoes-unitarias.html>>. Acessado em 26 de set. 2020.

ROSSI, A. S. Cálculo de curvas residuais aplicando modelos de equilíbrio e correção por eficiência. Dissertação (Mestrado). Engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, MG: UFU, 2013.

SEILER, M.; JORK, C.; KAYARNOU, A.; ARLT, W.; HIRSCH, R. Separation of azeotropic mixtures using hyperbranched polymers or ionic liquids. **AICHE Journal**; 50:2439-2454. 2004.

SHEN, C.; LI, X.; LU, Y.; LI, C. Effect of ionic liquid 1-methylimidazolium chloride on the vapour liquid equilibrium of water, methanol, ethanol, and {water + ethanol} mixture. **The Journal of Chemical Thermodynamics**. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, PR China. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, PR China. 2011.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H.C., ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 7^a ed. LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2007.

STRACKE, M. P. **Líquidos Iônicos: Síntese, caracterização, utilização como reservatórios moleculares de hidrogênio e aplicação em baterias**. Tese (Doutorado). Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS: UFRGS, 2008.

TOSTO, S. G.; ALVES, J. M. Análise comparativa da competitividade do etanol em áreas tradicionais e de expansão da cana-de-açúcar na região centro-sul do Brasil. In: TORRES, D. A. P.; FILHO, J. R. L.; BELARMINO, L. C. **Competitividade de cadeias agroindustriais brasileiras**. EMBRAPA. 2013.

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

VASCONCELOS, S. L. A.; BRITO, P. R.; VASCONCELOS, S. G. L. Controle antecipatório aplicado a uma coluna de destilação azeotrópica não-convencional. **VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica (CONEM)**. Campina Grande - Paraíba, 2010.

YUAN, S. H.; KAI, S. “Residue curve maps of reactive membrane separation” **Chemical Engineering Science** 2863 – 2879 (2004).

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. **Jounal of Chemical & Engineering Data**, 2009, p. 2322-232.

APÊNDICE – RESULTADOS DAS PRINCIPAIS CORRENTES NOS ESQUEMAS DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA

Bmim[MeSO₄]

	Units	EAC	H ₂ O + LI	H ₂ O	LI-REC
Description					
From		COLUNAC	COLUNAC	COLUNAP	COLUNAP
To			B1		B2
Stream Class		CONVEN	CONVEN	CONVEN	CONVEN
Phase		Liquid Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	Liquid Phase
Temperature	C	77,9691	190,7687	97,3033	522,5289
Pressure	bar	1	1	1	1
Molar Vapor Fraction		0	0	0	0
Molar Liquid Fraction		1	1	1	1
Molar Solid Fraction		0	0	0	0
Mass Vapor Fraction		0	0	0	0
Mass Liquid Fraction		1	1	1	1
Mass Solid Fraction		0	0	0	0
Molar Enthalpy	kcal/mol	-64,6066	-19,1868	-66,8898	56,2125
Mass Enthalpy	kcal/kg	-1403,7231	-113,4416	-3666,4045	224,5627
Molar Entropy	cal/mol-K	-77,6033	-128,1779	-35,2258	-100,6967
Mass Entropy	cal/gm-K	-1,6861	-0,75784	-1,93081	-0,4022
Molar Density	kmol/cum	15,9476	5,40398	50,2008	3,1130
Mass Density	kg/cum	733,9959	913,9974	915,8637	779,2498
Enthalpy Flow	Gcal/hr	-5,4178	-0,8853	-1,0796	1,6863
Average MW		46,0252	169,1339	18,2439	250,3199
Mole Flows	kmol/hr	83,8586	46,1413	16,1414	29,999
WATER	kmol/hr	0,1309	16,0101	16,0101	2,00E-39
ETHAN-01	kmol/hr	83,7276	0,1312	0,13125	5,48E-07
BMIMSO4	kmol/hr	2,58E-48	29,9999	4,07E-05	29,999
Mole Fractions					
WATER		0,001561	0,346979	0,99186	6,67E-41
ETHAN-01		0,998438	0,002844	0,008131	1,83E-08
BMIMSO4		3,07E-50	0,65017	2,52E-06	0,99999
Mass Flows	kg/hr	3859,6128	7804,0631	294,4834	7509,5796
WATER	kg/hr	2,3594	288,4265	288,4265	3,60E-38
ETHAN-01	kg/hr	3857,2533	6,04676	6,04673	2,53E-05
BMIMSO4	kg/hr	6,45E-46	7509,5898	0,010190	7509,5796
Mass Fractions					
WATER		0,000611329	0,0369585	0,979432	4,80E-42
ETHAN-01		0,999388	0,0007748	0,020533	3,36E-09
BMIMSO4		1,67E-49	0,962266	3,46E-05	0,999999
Volume Flow	cum/hr	5,25835	8,53838	0,32153	9,63693

Fonte: O autor (2021).

Bmim[Cl]

	Units	EAC	H2O+LI	H2O	LI-REC
Description					
From		COLUNAC	COLUNAC	COLUMNAP	COLUMNAP
To			COLUMNAP		B1
Stream Class		CONVEN	CONVEN	CONVEN	CONVEN
Phase		Liquid Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	Liquid Phase
Temperature	C	78,309	233,024	110,260	268,627
Pressure	bar	1,013	1,013	1,000	1,000
Molar Vapor Fraction		0	0	0	0
Molar Liquid Fraction		1	1	1	1
Molar Solid Fraction		0	0	0	0
Mass Vapor Fraction		0	0	0	0
Mass Liquid Fraction		1	1	1	1
Mass Solid Fraction		0	0	0	0
Molar Enthalpy	kcal/mol	-64,592	-75,038	-70,446	-74,257
Mass Enthalpy	kcal/kg	-1402,392	-549,914	-1792,353	-442,493
Molar Entropy	cal/mol-K	-77,635	-215,193	-70,111	-260,031
Mass Entropy	cal/gm-K	-1,686	-1,577	-1,784	-1,550
Molar Density	kmol/cum	15,925	6,651	24,557	5,197
Mass Density	kg/cum	733,473	907,524	965,175	872,081
Enthalpy Flow	Gcal/hr	-5,417	-4,963	-1,137	-3,713
Average MW		46,058	136,453	39,304	167,815
Mole Flows	kmol/hr	83,859	66,141	16,141	50,000
WATER	kmol/hr	0,032	16,109	13,922	2,187
ETHAN-01	kmol/hr	83,827	0,032	0,031	0,001
BMIMCL	kmol/hr	0,000	50,000	2,188	47,812
Mole Fractions					
WATER		3,79E-04	0,244	0,8625	4,37E-02
ETHAN-01		0,99962	4,84E-04	0,002	2,12E-05
BMIMCL		0,000	0,756	0,136	0,9562
Mass Flows	kg/hr	3862,396	9025,190	634,416	8390,774
WATER	kg/hr	0,572	290,214	250,816	39,398
ETHAN-01	kg/hr	3861,824	1,476	1,427	0,049
BMIMCL	kg/hr	0,000	8733,500	382,173	8351,327
Mass Fractions					
WATER		1,48E-04	3,22E-02	0,3953	4,70E-03
ETHAN-01		0,99985	1,64E-04	2,25E-03	5,81E-06
BMIMCL		6,38E-11	0,96768	0,6024	0,99530
Volume Flow	cum/hr	5,266	9,945	0,657	9,622

Fonte: O autor (2022).

Emim[Cl]

	Units	EAC	H ₂ O + LI	LI-REC	H ₂ O
Description					
From		COLUNAC	COLUNAC	COLUNAP	COLUNAP
To			COLUNAP	TROC	
Stream Class		CONVEN	CONVEN	CONVEN	CONVEN
Phase		Liquid Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	Liquid Phase
Temperature	C	78,3108	100,8892	229,9661	100,0072
Pressure	bar	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325
Molar Vapor Fraction		0	0	0	0
Molar Liquid Fraction		1	1	1	1
Molar Solid Fraction		0	0	0	0
Mass Vapor Fraction		0	0	0	0
Mass Liquid Fraction		1	1	1	1
Mass Solid Fraction		0	0	0	0
Molar Enthalpy	kcal/mol	-64,5910	-67,2342	-69,3782	-66,8708
Mass Enthalpy	kcal/kg	-1402,0789	-3137,7185	-527,9742	-3710,7006
Molar Entropy	cal/mol-K	-77,6541	-40,4451	-213,7887	-34,8514
Mass Entropy	cal/gm-K	-1,6856	-1,8875	-1,6269	-1,9339
Molar Density	kmol/cum	15,9209	44,8665	7,7343	50,9485
Mass Density	kg/cum	733,4469	961,3884	1016,3335	918,1474
Enthalpy Flow	Gcal/hr	-5,4165	-1,1188	-0,0346	-1,0793
Average MW		46,0680	21,4277	131,4045	18,0211
Mole Flows	kmol/hr	83,8586	16,6414	0,5	16,1414
WATER	kmol/hr	0,003015	16,1972	0,05915	16,13806
ETHAN-01	kmol/hr	83,8555	3,338E-3	6,08E-11	3,338E-3
C6H11-01	kmol/hr	2,14E-125	0,44084	0,4408	7,34E-10
Mole Fractions					
WATER		3,60E-05	0,97330	0,1183	0,9997
ETHAN-01		0,99996	2,01E-4	1,22E-10	2,068E-4
C6H11-01		2,56E-127	0,02649	0,88168	4,55E-11
Mass Flows	kg/hr	3863,2005	356,5877	65,7022	290,8854
WATER	kg/hr	0,054328	291,7974	1,06571	290,7316
ETHAN-01	kg/hr	3863,1462	0,1537	2,80E-09	0,1537
C6H11-01	kg/hr	3,14E-123	64,6365	64,6365	1,08E-07
Mass Fractions					
WATER		1,41E-05	0,8183	0,016220	0,99947
ETHAN-01		0,99998	4,31E-4	4,27E-11	5,28E-4
C6H11-01		8,14E-127	0,1812	0,9837	3,70E-10
Volume Flow	cum/hr	5,26718	0,37090	0,06464	0,31681

Fonte: O autor (2021).

Mim[Cl]

	Units	EAC	LI + H ₂ O	H ₂ O	LI-REC
Description					
From		COLUNAC	COLUNAC	COLUNAP	COLUNAP
To			TROC		
Stream Class		CONVEN	CONVEN	CONVEN	CONVEN
Phase		Liquid Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	Liquid Phase
Temperature	C	78,308	145,647	122,426	150,178
Pressure	bar	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325
Molar Vapor Fraction		0	0	0	0
Molar Liquid Fraction		1	1	1	1
Molar Solid Fraction		0	0	0	0
Mass Vapor Fraction		0	0	0	0
Mass Liquid Fraction		1	1	1	1
Mass Solid Fraction		0	0	0	0
Molar Enthalpy	cal/mol	-64593,229	-50156,614	-61460,428	-43064,069
Mass Enthalpy	cal/gm	-1402,860	-633,386	-1288,048	-432,768
Molar Entropy	cal/mol-K	-77,606	-97,961	-70,735	-116,988
Mass Entropy	cal/gm-K	-1,685	-1,237	-1,482	-1,175
Molar Density	mol/cc	0,0159	0,0146	0,0247	0,0112
Mass Density	gm/cc	0,733	1,160	1,179	1,115
Enthalpy Flow	cal/sec	-1504639,008	-573197,585	-275571,489	-299055,553
Average MW		46,043	79,188	47,715	99,508
Mole Flows	kmol/hr	83,858	41,141	16,1414	24,999
WATER	kmol/hr	0,0750	16,066	11,321	4,745
ETHAN-01	kmol/hr	83,784	0,0753	0,0753	1,086E-10
MIMCL	kmol/hr	8,931E-14	25	4,745	20,255
Mole Fractions					
WATER		8,946E-4	0,3905	0,70135	0,18981
ETHAN-01		0,9991	1,830E-3	4,665E-3	4,34E-12
MIMCL		1,07E-15	0,6076	0,2939	0,8102
Mass Flows	kg/hr	3861,182	3257,904	770,202	2487,702
WATER	kg/hr	1,352	289,434	203,948	85,485
ETHAN-01	kg/hr	3859,831	3,469	3,469	5,00E-09
MIMCL	kg/hr	1,06E-11	2965	562,784	2402,216
Mass Fractions					
WATER		3,5E-4	0,0888	0,2647	0,03436
ETHAN-01		0,99965	0,001064	4,50E-3	2,01E-12
MIMCL		2,74E-15	0,9100	0,73069	0,96563
Volume Flow	l/min	87,7330	46,7885	10,8817	37,1544

Fonte: O autor (2022).

Hmim[Cl]

	Units	EAC	H ₂ O + LI
Description			
From		COLUNAC	COLUNAC
To			
Stream Class		CONVEN	CONVEN
Phase		Liquid Phase	Liquid Phase
Temperature	C	77,9422	234,6067
Pressure	bar	1	1
Molar Vapor Fraction		0	0
Molar Liquid Fraction		1	1
Molar Solid Fraction		0	0
Mass Vapor Fraction		0	0
Mass Liquid Fraction		1	1
Mass Solid Fraction		0	0
Molar Enthalpy	kcal/mol	-64,7133	-5,8681
Mass Enthalpy	kcal/kg	-1451,2955	-36,0996
Molar Entropy	cal/mol·K	-75,0816	-114,4949
Mass Entropy	cal/gm·K	-1,6838	-0,7043
Molar Density	kmol/cum	16,5438	5,2556
Mass Density	kg/cum	737,6909	854,3272
Enthalpy Flow	Gcal/hr	-5,4267	-0,4174
Average MW		44,5900	162,5555
Mole Flows	kmol/hr	83,8586	71,14135
WATER	kmol/hr	4,4209	11,7201
ETHAN-01	kmol/hr	79,4376	4,4212
HMIMCL	kmol/hr	0	54,9999
Mole Fractions			
WATER		0,052719	0,16474
ETHAN-01		0,94728	0,06214
HMIMCL		0	0,77310
Mass Flows	kg/hr	3739,2625	11564,423
WATER	kg/hr	79,6448	211,1412
ETHAN-01	kg/hr	3659,617	203,682
HMIMCL	kg/hr	0	11149,6
Mass Fractions			
WATER		0,02129	0,01825
ETHAN-01		0,9787	0,01761
HMIMCL		0	0,9641
Volume Flow	cum/hr	5,0688	13,5362

Fonte: O autor (2022).