



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

MICHELLI FONTANA

**AVALIAÇÃO COMPARATIVA DE PROCESSOS PARA OBTENÇÃO DE
BIOETANOL HIDRATADO E ANIDRO DE 1ª E 2ª GERAÇÕES UTILIZANDO A
MODELAGEM DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO**

CAMPINAS

2021

MICHELLI FONTANA

AValiação Comparativa de Processos para Obtenção de Bioetanol
Hidratado e Anidro de 1ª e 2ª Gerações Utilizando a Modelagem de
Estágios de Não Equilíbrio

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

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria Regina Wolf Maciel

Coorientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA
ALUNA MICHELLI FONTANA, E ORIENTADA PELA
PROF^ª. DR^ª. MARIA REGINA WOLF MACIEL

CAMPINAS

2021

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

F734a Fontana, Michelli, 1996-
Avaliação comparativa de processos para obtenção de bioetanol hidratado e anidro de 1ª e 2ª gerações utilizando a modelagem de estágios de não equilíbrio / Michelli Fontana. – Campinas, SP : [s.n.], 2021.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.
Coorientador: Rubens Maciel Filho.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Bioetanol. 2. Destilação. 3. Destilação extrativa. 4. Desidratação de etanol. 5. Solvente. 6. Água-etanol. 7. Etanol 2G. I. Maciel, Maria Regina Wolf, 1955-. II. Maciel Filho, Rubens, 1958-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Comparative evaluation of processes for obtaining hydrated and anhydrous bioethanol of the 1st and 2nd generations using the rate-based model

Palavras-chave em inglês:

Bioethanol
Distillation
Extractive distillation
Ethanol dehydration
Solvent
Water-ethanol
Ethanol 2G

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Maria Regina Wolf Maciel [Orientador]
Patricia Fazzio Martins Martinez
Tassia Lopes Junqueira

Data de defesa: 06-07-2021

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

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

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-1855-3343>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/6344109790651652>

Folha de Aprovação da Dissertação de Mestrado de MICHELLI FONTANA, aprovada em 06 de julho de 2021 pela comissão examinadora da defesa constituída pelos doutores:

Prof^ª. Dr^ª. Maria Regina Wolf Maciel (Presidente e Orientadora)

FEQ / UNICAMP

Videoconferência

Prof^ª. Dr^ª. Patricia Fazzio Martins Martinez

FEQ / UNICAMP

Videoconferência

Dr^ª. Tassia Lopes Junqueira

CTBE/CNPEM/Campinas

Videoconferência

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

Dedico este trabalho aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Ao longo do desenvolvimento deste projeto de mestrado tive a oportunidade de conviver com várias pessoas admiráveis, que estiveram ao meu lado e me ensinaram muito sobre a ciência e sobre a vida. Sou muito grata a todas as pessoas que contribuíram com o desenvolvimento deste trabalho, em especial:

Aos meus pais pelo amor e amparo incondicional.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Maria Regina Wolf Maciel e ao meu coorientador, Prof. Dr. Rubens Maciel Filho, pelo incentivo, paciência, atenção e ensinamentos no desenvolvimento desta pesquisa. A eles sou muito grata pela confiança e pela oportunidade de atuar neste grupo de pesquisa.

Ao grupo de pesquisa do Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) e Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA) por toda ajuda e amizade, especialmente à Andressa e ao Igor pela colaboração e pelo carinho.

Aos meus amigos pelo companheirismo e pelos momentos de alegria e de reflexão que vivemos juntos ao longo deste período.

Aos membros das bancas de qualificação e defesa pelas contribuições e disponibilidade.

Aos colaboradores da Faculdade de Engenharia Química e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) pelo suporte. E à UNICAMP pela estrutura.

Ao auxílio financeiro do processo n° 2015/20630-4, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e processo n° 2019/24071-0, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (processo número 131780/2019-0). O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Salienta-se que as opiniões, hipóteses e conclusões ou recomendações expressas neste material são de responsabilidade do(s) autor(es) e não necessariamente refletem a visão da FAPESP, da CAPES e do CNPq.

*“Remember to look up at the stars and not down at your feet.
Try to make sense of what you see and wonder about what makes the universe exist.
Be curious and however difficult life may seem, there is always something you can do and
succeed at.
It matters that you don't just give up.”*

Stephen Hawking

RESUMO

O bioetanol é um dos biocombustíveis automotivos de fonte renovável mais utilizados, com grande potencial para a substituição dos combustíveis fósseis como a gasolina ou também utilização como seu aditivo. Para se obter o bioetanol anidro em pureza de acordo com os parâmetros legais de aplicação como aditivo à gasolina é preciso aplicar processos mais complexos de separação. Isso é necessário, pois a mistura de bioetanol e água forma azeótropo, o que implica na dificuldade de separá-los por meio da destilação convencional. Além disso, os processos convencionais para separação do bioetanol hidratado também devem ser aprimorados para serem operados com alto desempenho. Assim, o objetivo desse estudo foi avaliar os processos de destilação convencional e duplo efeito para produção de bioetanol hidratado de primeira e de segunda gerações e os processos de destilação extrativa e adsorção por peneira molecular para produção de bioetanol anidro. Os processos foram avaliados por meio de simulações pelos modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio no simulador Aspen Plus®. As análises focaram na demanda energética dos processos, dimensionamento de equipamentos e, no caso do bioetanol hidratado, também foi avaliada a produção do subproduto vinhaça. Observou-se que o processo de destilação duplo efeito proporciona economia de energia em comparação com a destilação convencional para produção de bioetanol hidratado. Em contrapartida, a destilação duplo efeito demandou colunas com maior diâmetro, o que pode resultar em um custo com equipamentos mais alto. Já no caso da produção de bioetanol anidro, a utilização do solvente eutético profundo ChCl:Ureia (1:2) na destilação extrativa mostrou economia de energia em comparação ao solvente convencional etilenoglicol. Além disso, a operação com ChCl:Ureia (1:2) demandou menor quantidade de solvente no processo do que a operação com etilenoglicol. Comparando-se a destilação extrativa com a adsorção em peneira molecular, percebeu-se que a peneira molecular fornece baixa recuperação do etanol, porém este processo tem a vantagem de não requerer a adição de um solvente, o que pode ser um fator positivo para produção de etanol em aplicações que necessitam de elevado teor de pureza. Com relação aos modelos utilizados, observou-se que as análises conduzidas pelo modelo de estágios de não equilíbrio necessitaram de colunas com mais estágios de destilação do que as colunas avaliadas pelo modelo de estágios de equilíbrio e apresentaram maior consumo energético, o que já era esperado, pois o modelo de não equilíbrio pode fornecer uma predição mais realista das condições do processo.

Palavras-chave: Bioetanol anidro, bioetanol hidratado, destilação, modelo de estágios de não equilíbrio, ChCl:Ureia (1:2).

ABSTRACT

Bioethanol is one of the most used renewable automotive biofuels from renewable source, with great potential for replacing fossil fuels such as gasoline or also to be used as its additive. To obtain anhydrous bioethanol in purity according to the legal parameters of application as a gasoline additive, it is necessary to apply more complex separation processes. This is necessary, as the mixture of bioethanol and water forms an azeotrope, which implies the difficulty of separating them through conventional distillation. In addition, conventional processes for separating hydrated bioethanol must also be improved to operate with high performance. Thus, the aim of this study was to evaluate the conventional and double effect distillation processes to produce hydrated bioethanol of the first and second generations and the extractive distillation and adsorption processes by molecular sieve to produce anhydrous bioethanol. The processes were evaluated through simulations using the equilibrium and rate-based models in the Aspen Plus® simulator. The analyzes focused on the energy demand of the processes, equipment sizing and, in the case of hydrated bioethanol, the production of the vinasse by-product was also evaluated. It was observed that the double effect distillation process provides energy savings compared to conventional distillation to produce hydrated bioethanol. In contrast, double effect distillation required columns with a larger diameter, which may result in a higher capital cost. In the case of anhydrous bioethanol production, the use of the deep eutectic solvent ChCl:Urea (1:2) in extractive distillation showed energy savings compared to the conventional ethylene glycol solvent. In addition, the operation with ChCl:Urea (1:2) required lower solvent content in the process than the operation with ethylene glycol. Comparing the extractive distillation with the molecular sieve adsorption, it was noticed that the molecular sieve adsorption provides low recovery of ethanol, however this process has the advantage of not requiring the addition of a solvent, which can be a positive factor for production of ethanol in applications that require high purity content. Regarding the models used in the simulations, it was observed that the analyzes conducted by the rate-based model required columns with more distillation stages than the columns evaluated by the equilibrium stage model and presented higher energy demand, which was already expected, since the rate-based model is able to provide a more realistic prediction of the process conditions.

Keywords: Anhydrous bioethanol, hydrated bioethanol, distillation, rate-based model, ChCl:Urea (1:2).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação simplificada do processo de produção do bioetanol hidratado de primeira geração.....	28
Figura 2 – Representação simplificada do processo de produção do bioetanol hidratado de segunda geração.	29
Figura 3 – Representação de uma destilaria convencional para produção de bioetanol hidratado.....	32
Figura 4 – Diagrama de equilíbrio de fases etanol-água (1 atm).....	36
Figura 5 – Estrutura molecular do cloreto de colina e ureia.....	39
Figura 6 – Sistema de adsorção em peneira molecular	43
Figura 7 – Esquema simplificado de uma coluna de destilação com a indicação das correntes que adentram e deixam o estágio de equilíbrio	45
Figura 8 – Esquema simplificado do fluxo de troca de energia e massa em uma coluna considerando o modelo de estágios de não equilíbrio.....	47
Figura 9 – Fluxograma de etapas da metodologia de trabalho para o desenvolvimento da pesquisa	51
Figura 10 – Sistema de destilação convencional para produção de bioetanol hidratado.	57
Figura 11 – Sistema de destilação de duplo efeito para produção de bioetanol hidratado.....	59
Figura 12 – Viscosidade do componente ChCl:Ureia (1:2) em mistura com água (A) e puro (B).....	64
Figura 13 - Diagramas de fases pseudo-binário das misturas de água e etanol com os solventes etilenoglicol (A) e ChCl:Ureia (1:2) (C) e diagramas de fases binários de água com etilenoglicol (B) e ChCl:Ureia (1:2) (D) e na pressão de 1,013 bar.....	67
Figura 14 – Diagrama de fluxo do processo com as principais variáveis consideradas na simulação da destilação extrativa com o solvente ChCl:Ureia (1:2).	70
Figura 15 – Procedimento do algoritmo de otimização da seção de destilação extrativa e recuperação de solvente.	72
Figura 16 – Equilíbrio de fases da mistura de água e 1-propanol (1 atm) pelo modelo NRTL	77
Figura 17 – Equilíbrio de fases da mistura de água e isobutanol (1 atm) pelo modelo NRTL	77
Figura 18 – Equilíbrio de fases da mistura de água e acetato de metila (1 atm) pelo modelo NRTL	78
Figura 19 – Equilíbrio de fases da mistura de etanol e isopropanol (1 atm) pelo modelo NRTL	78

Figura 20 – Equilíbrio de fases da mistura de etanol e acetaldeído (1 atm) pelo modelo NRTL	79
Figura 21 – Análise da coluna AA1 pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração no sistema de destilação convencional.	81
Figura 22 – Análise da coluna D pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração no sistema de destilação convencional.	82
Figura 23 – Análise da coluna de destilação BB1 pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração no sistema de destilação convencional.....	84
Figura 24 – Diagrama de fluxo de processo da configuração obtida para produção de bioetanol hidratado de primeira geração por meio do modelo de estágios de equilíbrio no sistema de destilação convencional.	85
Figura 25 – Análise da coluna AA1 pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração no sistema de destilação convencional.	86
Figura 26 – Análise da coluna D pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração no sistema de destilação convencional.	88
Figura 27 – Análise da coluna de destilação BB1 pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração no sistema de destilação convencional.....	89
Figura 28 – Diagrama de fluxo de processo da configuração obtida para produção de bioetanol hidratado de primeira geração por meio do modelo de estágios de não equilíbrio no sistema de destilação convencional.	90
Figura 29 – Análise da coluna AA1 pelo modelo de equilíbrio de estágios para produção de bioetanol hidratado de segunda geração no sistema de destilação convencional.	91
Figura 30 – Análise da coluna D pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração no sistema de destilação convencional.	93
Figura 31 – Análise da coluna de destilação BB1 pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração no sistema de destilação convencional.....	94
Figura 32 – Diagrama de fluxo de processo da configuração obtida para produção de bioetanol hidratado de segunda geração por meio do modelo de estágios de equilíbrio no sistema de destilação convencional.	95
Figura 33 – Análise da coluna AA1 pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração no sistema de destilação convencional.....	96

Figura 34 – Análise da coluna D pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração no sistema de destilação convencional.	97
Figura 35 – Análise da coluna de destilação BB1 pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração no sistema de destilação convencional.....	98
Figura 36 – Diagrama de fluxo de processo da configuração obtida para produção de bioetanol hidratado de segunda geração por meio do modelo de estágios de não equilíbrio no sistema de destilação convencional.	99
Figura 37 – Análise da coluna AA1 pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração no sistema de destilação de duplo efeito.	104
Figura 38 – Análise da coluna D pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração no sistema de destilação de duplo efeito.	106
Figura 39 – Análise da coluna absorvedora pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração no sistema de destilação de duplo efeito.....	107
Figura 40 – Análise da coluna de destilação BB1 pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração no sistema de destilação duplo efeito.....	108
Figura 41 – Diagrama de fluxo de processo da configuração obtida para produção de bioetanol hidratado de primeira geração por meio do modelo de estágios de equilíbrio no sistema de destilação duplo efeito.	109
Figura 42 – Análise da coluna AA1 pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração no sistema de destilação de duplo efeito....	111
Figura 43 – Análise da coluna D pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração no sistema de destilação duplo efeito.	112
Figura 44 – Análise da coluna absorvedora pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração no sistema de destilação de duplo efeito.....	113
Figura 45 – Análise da coluna de destilação BB1 pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração no sistema de destilação duplo efeito.....	114
Figura 46 – Diagrama de fluxo de processo da configuração obtida para produção de bioetanol hidratado de primeira geração por meio do modelo de estágios de não equilíbrio no sistema de destilação duplo efeito.	116

Figura 47 – Análise da coluna AA1 pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração no sistema de destilação de duplo efeito.....	117
Figura 48 – Análise da coluna D pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração no sistema de destilação duplo efeito.....	119
Figura 49 – Análise da coluna absorvedora pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração no sistema de destilação de duplo efeito.....	120
Figura 50 – Análise da coluna de destilação BB1 pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração no sistema de destilação duplo efeito.....	121
Figura 51 – Diagrama de fluxo de processo da configuração obtida para produção de bioetanol hidratado de segunda geração por meio do modelo de estágios de equilíbrio no sistema de destilação duplo efeito.	122
Figura 52 – Análise da coluna AA1 pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração no sistema de destilação de duplo efeito. ...	123
Figura 53 – Análise da coluna D pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração no sistema de destilação duplo efeito.....	124
Figura 54 – Análise da coluna absorvedora pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração no sistema de destilação de duplo efeito.....	125
Figura 55 – Análise da coluna de destilação BB1 pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração no sistema de destilação duplo efeito.....	126
Figura 56 – Diagrama de fluxo de processo da configuração obtida para produção de bioetanol hidratado de segunda geração por meio do modelo de estágios de não equilíbrio no sistema de destilação duplo efeito.	127
Figura 57 – Avaliação comparativa da destilação extrativa para produção de bioetanol anidro com utilização dos solventes etilenoglicol e ChCl:Ureia (1:2).....	133
Figura 58 – Resultados otimizados do sistema de produção de etanol anidro que minimizou o TAC usando o modelo de estágios de equilíbrio para cada vazão molar de ChCl:Ureia (1:2) avaliada.....	135
Figura 59 – Resultados otimizados do sistema de produção de etanol anidro que minimizou o TAC usando o modelo de estágio de não equilíbrio para cada vazão molar de ChCl:Ureia (1:2) avaliada.....	137

Figura 60 – TAC das configurações otimizadas de destilação com ChCl:Ureia (1:2) avaliadas pelos modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio para cada vazão molar de ChCl:Ureia (1:2) e número total de estágios	140
Figura 61 – Diagrama de fluxo do processo da configuração otimizada pelo modelo de estágios de equilíbrio e perfil de composição na coluna de destilação extrativa	141
Figura 62 – Diagrama de fluxo do processo da configuração otimizada pelo modelo de estágios de não equilíbrio e perfil de composição na coluna de destilação extrativa	142

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificações do bioetanol anidro a ser misturado com a gasolina.....	36
Tabela 2 – Composição de alimentação do processo de destilação de bioetanol de primeira e de segunda gerações em fração mássica	52
Tabela 3 – Parâmetros de interação binários do modelo de atividade NRTL para descrever o equilíbrio líquido-vapor do sistema de produção de bioetanol de primeira geração.	53
Tabela 4 – Parâmetros de interação binários do modelo de atividade NRTL para descrever o equilíbrio líquido-vapor do sistema de produção de bioetanol de segunda geração.....	54
Tabela 5 – Parâmetros do ChCl-Ureia (1:2) de acordo com Mirza et al. (2015)	62
Tabela 6 – Propriedades dependentes da temperatura de ChCl:Ureia (1:2), água e etanol.....	62
Tabela 7 – Métodos usados pelo simulador para propriedades da mistura de fase líquida.....	63
Tabela 8 Parâmetros de interação binária do modelo de atividade NRTL para descrever o equilíbrio líquido-vapor do sistema com etilenoglicol.....	65
Tabela 9 – Parâmetros de interação binária do modelo de atividade NRTL para descrever o equilíbrio líquido-vapor do sistema com ChCl:Ureia (1:2) na seção de destilação extrativa (NRTL 1) e na seção de recuperação de solvente (NRTL 2).	66
Tabela 10 – Parâmetros e intervalos das variáveis consideradas na análise de sensibilidade para comparação dos solventes etilenoglicol e ChCl:Ureia (1:2).	69
Tabela 11 – Parâmetros e intervalos usados na análise de sensibilidade para a comparação e otimização do processo pelos modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio usando o solvente ChCl:Ureia (1:2).	71
Tabela 12 – Equações de projeto e de custos	73
Tabela 13 – Azeótropos binários identificados entre o bioetanol e água com demais componentes na pressão de 1 atm pelo modelo NRTL.....	76
Tabela 14 – Azeótropos binários e ternários identificados entre demais componentes na pressão de 1 atm pelo modelo NRTL.....	76
Tabela 15 – Comparação entre os modelos de estágio de equilíbrio e de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira e de segunda gerações pela destilação convencional.....	100
Tabela 16 – Comparação entre os modelos de estágio de equilíbrio e de não equilíbrio para produção de bioetanol de primeira e de segunda gerações pela destilação duplo efeito	129
Tabela 17 – Comparação com a literatura para a demanda energética da destilação extrativa com etilenoglicol e ChCl:Ureia (1:2) como solventes.	134

Tabela 18 – Comparação do TAC de sistemas para produzir bioetanol anidro com diferentes solventes.....	143
--	-----

LISTA DE SÍMBOLOS

- a'' – Área interfacial por unidade de volume
- a' – Área interfacial por unidade de volume de espuma
- A – Área de troca térmica [m^2]
- A_b – Área de borbulhamento
- A_c – Área da seção transversal da coluna
- a_j – Área interfacial disponível para transferência de massa
- c_t^L – Densidade molar da mistura líquida [mol/m^3]
- c_t^V – Densidade molar da mistura em fase vapor [mol/m^3]
- C_p – Capacidade calorífica [$J/(mol \cdot K)$]
- C – Comprimento da coluna [m]
- D – Diâmetro do vaso [m]
- da_j – Elemento de área em que ocorre fluxo de matéria na interface entre as fases no estágio j
- ΔT_{LM} – Diferença de temperatura média logarítmica [K]
- $\Delta_{vap}H_i^*(T)$ – Entalpia de vaporização na temperatura “T” [$kJ/kmol$]
- $E_{i,j}$ – Relação de equilíbrio do componente i no estágio j
- E_j^L – Fluxo de energia na fase líquida em um ponto da área da interface de fases no estágio j
- \mathcal{E}_j^V – Taxa de transferência de energia na fase vapor
- \mathcal{E}_j^L – Taxa de transferência de energia na fase líquida
- E_j^V – Fluxo de energia na fase vapor em um ponto da área da interface de fases no estágio j
- $E_{i,j}^{MV}$ – Eficiência do prato de Murphree
- E_η – Energia de ativação [kJ/mol]
- e – Componente do sistema ($e \neq i$)
- Erro* – Erro médio quadrático relativo
- F_j – Vazão molar de alimentação do estágio j
- F_j^L – Fluxo total de alimentação do estágio j em fase líquida
- F_j^V – Fluxo total de alimentação do estágio j em fase vapor
- $f_{i,j}^V$ – Alimentação do componente i no estágio j em fase vapor
- $f_{i,j}^L$ – Alimentação do componente i no estágio j em fase líquida

h – Altura de uma seção de empacotamento
 h_f – Altura de espuma
 h_j^V – Coeficiente de transferência de calor na fase vapor [W/m² K]
 h_j^L – Coeficiente de transferência de calor na fase líquida [W/m² K]
 H_j^V – Entalpia da fase vapor que deixa o estágio j
 $\bar{H}_{i,j}^V$ – Entalpia parcial molar do componente i no estágio j em fase vapor
 H_j^L – Entalpia da fase líquida que deixa o estágio j
 $\bar{H}_{i,j}^L$ – Entalpia parcial molar do componente i no estágio j em fase líquida
 H_j^{LF} – Entalpia da fase líquida que alimenta o estágio j
 H_j^{VF} – Entalpia da fase vapor que alimenta o estágio j
 i – Componente do sistema, $i = 1, 2, \dots, c$.
 I – Interface entre as fases vapor e líquido
 j – Estágio
 J^V – Fluxo de difusão molar do vapor
 J_i^L – Fluxo de difusão molar do líquido
 $K_{i,j}$ – Relação de equilíbrio do componente i no estágio j
 $[k^V]$ – Matriz de coeficientes de transferência de massa multicomponentes na fase vapor [m/s]
 $[k^L]$ – Matriz de coeficientes de transferência de massa multicomponentes na fase líquida [m/s]
 L – Fase líquida
 L_j – Fase líquida que deixa o estágio j
 M_j^T – Equação do balanço material total no estágio j
 $M_{i,j}^V$ – Equação do balanço material total de fase vapor no estágio j
 $M_{i,j}^L$ – Equação do balanço material total de fase líquida no estágio j
 $M_{i,j}$ – Equação do balanço material do componente i no estágio j
 MM – Massa molar [g/mol]
 μ_g – Viscosidade do vapor [kg/(m·s)]
 N – Número de estágios da coluna de destilação
 n – Número total de elementos avaliados
 $N_{i,j}$ – Taxa de transferência de massa da espécie i no estágio j
 $\mathcal{N}_{i,j}^V$ – Taxa de perda e ganho de massa através da fase vapor
 $\mathcal{N}_{i,j}^L$ – Taxa de perda e ganho de massa através da fase líquida

N_i^V – Taxa de transferência de massa da espécie i na fase vapor no estágio j
 N_i^L – Taxa de transferência de massa da espécie i na fase líquida no estágio j
 $N_{i,j}^V$ – Fluxo molar da espécie i em fase vapor no estágio j
 $N_{i,j}^L$ – Fluxo molar da espécie i em fase líquida no estágio j
 η – Viscosidade do componente [mPa·s]
 η_∞ – Viscosidade do componente em temperatura infinita [mPa·s]
 η^l – Viscosidade da mistura líquida [mPa·s]
 P_c – Pressão no condensador
 P_{esp} – Pressão especificada para o prato ou recheio no topo da coluna
 ΔP_{j-1} – Perda de carga por prato ou seção de recheio desde o estágio $j - 1$ até o estágio j
 ρ – Densidade [g/cm³]
 σ – Tensão superficial [N/m]
 Q – Fluxo de calor [kW]
 Q_j – Vazão molar de saída do estágio j
 $Q_{i,j}^l$ – Relação de equilíbrio entre a fração molar do componente i na interface das fases no estágio j
 Q_j^l – Vazão molar de saída de líquido do estágio j
 Q_j^V – Vazão molar de saída de vapor do estágio j
 R – Constante dos gases ideais [kJ/(mol·K)]
 S – Fator de dimensionamento do ejetor [lb/(h·torr)]
 S_j^V – Equação de soma para a fase vapor que deixa o estágio j
 S_j^L – Equação de soma para a fase líquida que deixa o estágio j
 Sd_j^V – Corrente de saída lateral de vapor
 Sd_j^L – Corrente de saída lateral de líquido
 S_{tray} – Distância entre os pratos da coluna de destilação [m]
 t – Total
 $T_{F,j}$ – Temperatura da corrente F que adentra a coluna no estágio j
 T_j – Temperatura no estágio j
 U – Coeficiente de transferência de calor [kW/(K·m²)]
 V – Fase vapor
 V_j – Fase vapor que deixa o estágio j

\bar{V} – Volume molar [cm^3/mol]

V_{flash} – Volume do flash [ft^3]

v_g – Fluxo volumétrico de vapor [m^3/s]

W – Vazamento de ar (*air leakage*) [lb/h]

x_i – Fração molar do componente i na mistura líquida

$x_{i,j}$ – Fração molar do componente i na fase líquida que deixa o estágio j

$x_{i,j}^I$ – Fração molar do componente i na fase líquida que se encontra na interface das fases no estágio j

$y_{i,j}$ – Fração molar do componente i na fase vapor que deixa o estágio j

$y_{i,j}^I$ – Fração molar do componente i na fase vapor que se encontra na interface das fases no estágio j

y_{calc} – Fração molar calculada

y_{exp} – Fração molar experimental

$z_{i,j}$ – Fração molar do componente i no estágio j nas fases vapor e líquido

$z_{F,j}$ – Fração molar do componente i na corrente F nas fases vapor e líquido

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	24
2 OBJETIVOS	26
3 REVISÃO DA LITERATURA	27
3.1 BIOETANOL DE PRIMEIRA GERAÇÃO	27
3.2 BIOETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO	28
3.3 BIOETANOL HIDRATADO	30
3.4 VINHAÇA.....	33
3.5 BIOETANOL ANIDRO.....	35
3.5.1 Destilação Extrativa	37
3.5.2 Peneira Molecular.....	41
3.6 MODELOS DE ESTÁGIOS DE EQUILÍBRIO E DE NÃO EQUILÍBRIO.....	43
3.6.1 Modelo de estágios de equilíbrio	44
3.6.2 Modelo de estágios de não equilíbrio	46
4 METODOLOGIA.....	51
4.1 PRODUÇÃO DE BIOETANOL HIDRATADO	51
4.1.1 Destilação convencional	55
4.1.2 Destilação duplo efeito	58
4.2 PRODUÇÃO DE BIOETANOL ANIDRO	61
4.2.1 Caracterização do ChCl:Ureia (1:2) no ambiente de simulação e propriedades da mistura.....	61
4.2.2 Avaliação termodinâmica das misturas ternárias de água, etanol e etilenoglicol e água, etanol e ChCl:Ureia (1:2).....	65
4.2.3 Avaliação preliminar de ChCl:Ureia (1:2) em comparação com etilenoglicol	68
4.2.4 Otimização da desidratação do bioetanol utilizando ChCl:Ureia (1:2) considerando o modelo de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio	70

4.2.5 Análise econômica do sistema de produção de etanol anidro por meio de destilação extrativa.....	72
4.2.6 Comparação com a purificação por peneira molecular.....	74
5 RESULTADOS.....	75
5.1 BIOETANOL HIDRATADO.....	75
5.1.1 Caracterização termodinâmica dos componentes do vinho na produção do bioetanol hidratado.....	76
5.1.2 Produção de bioetanol hidratado de primeira e de segunda gerações por meio de destilação convencional.....	79
5.1.2.1 Destilação convencional pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração.....	80
5.1.2.2 Destilação convencional pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração.....	85
5.1.2.3 Destilação convencional pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração.....	90
5.1.2.4 Destilação convencional pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração.....	95
5.1.2.5 Conclusão e contribuições das análises de destilação convencional pelo modelo de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira e de segunda gerações.....	100
5.1.3 Produção de bioetanol hidratado de primeira e de segunda gerações por meio de destilação duplo efeito.....	102
5.1.3.1 Destilação duplo efeito pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração.....	102
5.1.3.2 Destilação duplo efeito pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração.....	110
5.1.3.3 Destilação duplo efeito pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração.....	116

5.1.3.4 Destilação duplo efeito pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração	122
5.1.3.5 Conclusão e contribuições das análises de destilação duplo efeito pelo modelo de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira e de segunda gerações	128
5.1.4 Conclusão geral das análises de destilação convencional e duplo efeito para produção de bioetanol hidratado de primeira e segunda gerações.....	130
5.2 BIOETANOL ANIDRO.....	131
5.2.1 Destilação extrativa	131
5.2.1.1 Análise comparativa entre os solventes etilenoglicol e ChCl:Ureia (1:2).....	132
5.2.1.2 Avaliação de otimização do sistema de produção de bioetanol anidro com ChCl:Ureia (1:2) como solvente pelo modelo de estágios de equilíbrio	134
5.2.1.3 Avaliação de otimização do sistema de produção de bioetanol anidro com ChCl:Ureia (1:2) como solvente pelo modelo de estágios de não equilíbrio.....	136
5.2.1.4 Avaliação do TAC e comparação entre os modelos de equilíbrio e de não equilíbrio para a destilação extrativa com ChCl:Ureia (1:2)	138
5.2.1.5 Conclusão e contribuições das análises de destilação extrativa com os solventes ChCl:Ureia (1:2) e etilenoglicol	145
5.2.2 Comparação entre o uso de peneira molecular e destilação extrativa	145
6 CONCLUSÃO.....	148
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	151
8 APÊNDICE A - INSERÇÃO DO NOVO COMPONENTE NO SIMULADOR.....	169

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento econômico mundial está diretamente ligado ao aumento do consumo de energia (ZEREN e AKKUŞ, 2020; RAHMAN e VELAYUTHAM, 2020). A elevada demanda energética resulta de fatores como o crescimento de países em evolução tecnológica, industrialização, urbanização, crescimento populacional e aumentos nas atividades comerciais (ZEREN e AKKUŞ, 2020; BOURAIOU et al., 2019; GUPTA e VERMA, 2015). O uso de recursos energéticos convencionais, como petróleo, gás natural e carvão são as principais fontes de emissão de gases de efeito estufa (BOURAIOU et al., 2019). Diante da preocupação com a poluição ambiental e com as fontes de combustíveis fósseis, a utilização de energia renovável é uma solução para se lidar com os desafios mundiais do consumo de energia. Entretanto, atualmente, as energias renováveis representam apenas 10 % da energia global (ABUD e SILVA, 2019).

Durante as últimas duas décadas, o bioetanol tornou-se o combustível automotivo renovável mais produzido e utilizado (KARVONEN e KLEMOLA, 2019; ABUD e SILVA, 2019). O bioetanol é aplicado como combustível direto e também em mistura com a gasolina. Além de ser um combustível renovável, o bioetanol pode ser usado como base para diversos produtos químicos (SHANG et al., 2019; KUMAR et al., 2010).

O bioetanol pode ser obtido por meio do processamento de diferentes biomassas, como por exemplo, cana-de-açúcar, milho e beterraba que, respectivamente, predominam no Brasil, Estados Unidos da América e países europeus (KARVONEN e KLEMOLA, 2019; TAN et al., 2019). Aproximadamente, 59 % da produção mundial é americana e 28 % brasileira (TAN et al., 2019). No cenário brasileiro, a cana-de-açúcar é a matéria prima mais utilizada para a produção de bioetanol, que pode ser de primeira e segunda gerações (ALBARELLI et al., 2018; DIAS et al., 2015). Além disso, há pesquisas voltadas para a integração destes processos com a produção de bioetanol de terceira geração através do processamento de algas (DIAS et al., 2015, MACIEL FILHO, 2014).

Na produção do bioetanol, as etapas que mais envolvem custos são o cultivo da cana-de-açúcar e os processos de separação empregados para purificar o produto (FONSECA, 2011). No caso do etanol hidratado, os processos de separação comumente

adotados são a destilação convencional e a destilação de múltiplos efeitos. Entretanto, devido à formação do azeótropo entre etanol e água, a purificação do bioetanol em nível anidro de pureza não pode ser realizada por meio de processos convencionais, requerendo a utilização de processos mais custosos, como destilação azeotrópica, destilação extrativa e adsorção em peneira molecular (DIAS, 2008).

Além disso, grande parte dos trabalhos envolvendo simulação de processos para purificação de bioetanol utilizam aproximações que simplificam muito o problema real. Com o aprimoramento de ferramentas de avaliação processos, a abordagem dos modelos de estágio de não equilíbrio para separação multicomponente se tornou mais facilmente aplicável (GÓRAK e OLUJÍĆ, 2014). Em um projeto de coluna real, alguns dos estados estacionários calculados pelo modelo de estágios de equilíbrio não podem ser realizados devido às limitações por conta de inundações nos pratos da coluna, estas são identificadas pelo modelo de estágio de não equilíbrio (BAUR et al., 2000). Ademais, no caso da destilação extrativa, por exemplo, é muito importante se analisar o processo por meio do modelo de estágios de não equilíbrio, já que ele é capaz de avaliar a diminuição da eficiência causada pela viscosidade do solvente utilizado através da consideração das propriedades físicas e de transporte do sistema (QUIJADA-MALDONADO et al., 2013).

Diante da preocupação com a demanda energética dos processos, foram realizadas simulações de destilação convencional e duplo efeito para produção de bioetanol hidratado e destilação extrativa para produção de bioetanol anidro. Os processos foram comparados com relação ao consumo energético e dimensão de equipamentos. De acordo com a metodologia de modelo de estágios de não equilíbrio, este trabalho contribui com informações mais realistas a respeito do desempenho de diferentes tecnologias para produção de bioetanol de primeira e de segunda gerações em teores hidratado e anidro de pureza.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste projeto foi a simulação dos processos de destilação de bioetanol de uma biorrefinaria de cana-de-açúcar por meio da modelagem de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio para obtenção de bioetanol hidratado de primeira e de segunda gerações e bioetanol anidro. A avaliação destes processos via análise de sensibilidade levou em conta a demanda energética, a produção de subproduto e as condições operacionais.

Assim, foram determinados os seguintes objetivos específicos:

1- Revisar a literatura relativa à produção de bioetanol de primeira e de segunda gerações e montar fluxogramas dos processos identificando as etapas e correntes do processo.

2- Simular o processo de destilação convencional de primeira e de segunda gerações para a produção de bioetanol hidratado segundo o modelo de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio com foco na demanda energética, produção de efluente e condições operacionais.

3- Simular o processo de destilação duplo efeito de primeira e de segunda gerações de bioetanol para a produção de bioetanol hidratado segundo o modelo de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio, a fim de se comparar o consumo energético e as condições operacionais com relação ao processo convencional de destilação.

4- Simular e otimizar o processo de purificação para produção de bioetanol anidro usando destilação extrativa com um solvente eutético profundo, comparando-o com diferentes tipos de solventes e com o processo de adsorção em peneira molecular.

5- Comparar os processos de purificação de bioetanol avaliados com foco na demanda energética, produção de efluente, condições operacionais e nos tipos de solventes no caso da destilação extrativa.

Assim, a contribuição deste trabalho encontra-se na avaliação dos processos de destilação convencional e duplo efeito para produção de bioetanol hidratado e no caso dos processos de purificação de bioetanol anidro na avaliação da destilação extrativa comparando-se diferentes tipos de solventes e adsorção em peneira molecular. Com estas análises, os processos foram comparados com base na demanda energética e dimensão dos equipamentos, a fim de se obter um panorama geral a respeito das vantagens e desvantagens de cada processo de produção de etanol hidratado e anidro.

3 REVISÃO DA LITERATURA

A conversão de biomassa em energia renovável pode se dar pela rota bioquímica ou pela rota termoquímica (MOTTA et al., 2018). A rota termoquímica pode ser considerada um caminho mais direto para se gerar energia, envolve os processos de combustão, pirólise, gaseificação, liquefação e hidroprocessamento catalítico (GARCÍA-VELÁSQUEZ, 2019; CHAN et al., 2019). Por outro lado, a rota bioquímica gera energia de forma indireta, e é realizada por meio da fermentação dos açúcares presentes na biomassa, como é o caso da produção do bioetanol (GARCÍA-VELÁSQUEZ, 2019).

Nesta revisão bibliográfica, aborda-se a rota bioquímica de produção de bioetanol, com foco na primeira e segunda gerações. Além disso, são apresentados os processos de destilação convencional e duplo efeito para produção de bioetanol hidratado e os processos utilizados na purificação do bioetanol anidro, como a destilação extrativa e a adsorção em peneira molecular. Por fim, o modelo de estágios de não equilíbrio é apresentado como uma ferramenta rigorosa para a representação de sistemas de destilação. Assim, este capítulo cumpre o primeiro objetivo específico desta pesquisa.

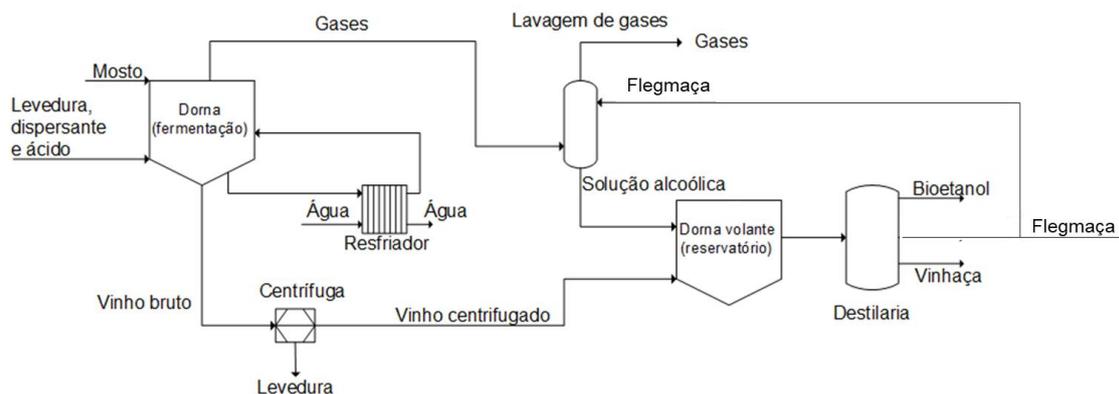
3.1 BIOETANOL DE PRIMEIRA GERAÇÃO

O bioetanol de primeira geração de cana-de-açúcar é produzido pela fermentação do caldo extraído da cana-de-açúcar. A cana-de-açúcar que chega até as usinas normalmente é constituída por 69,35 % de água, 13,85 % de sacarose, 13,15 % de fibras, 1,79 % de não sacarídeos, 1,07 % de solo, 0,59 % de açúcares redutores e 0,20 % de minerais em massa (PALACIOS-BERECHÉ et al., 2011). Mediante a ação de leveduras da espécie *Saccharomyces cerevisiae*, que metabolizam os açúcares glicose, frutose e sucrose, são produzidos bioetanol e gás carbônico (DIAS et al., 2018; TAN et al., 2019).

Algumas etapas são essenciais no processamento da cana, como a moagem, a separação do caldo e bagaço e, ainda, a concentração do caldo antes de ser conduzido às dornas de fermentação (OLIVEIRA et al., 2016). A dorna apresenta duas correntes de saída, a corrente de vinho bruto resultante da fermentação e a saída do subproduto gás

carbônico, que arrasta uma fração de álcool (Figura 1). Para recuperá-lo da corrente gasosa, é utilizado um sistema de lavagem de gases, em que o álcool é absorvido pela água e é direcionado à etapa de destilação.

Figura 1 – Representação simplificada do processo de produção do bioetanol hidratado de primeira geração.



Fonte: Autoria própria.

O vinho bruto produzido na fermentação passa por uma etapa de centrifugação, a fim de recuperar a levedura (FONSECA, 2011). O vinho centrifugado se junta à corrente de água da lavagem dos gases, compondo a alimentação do sistema de destilação (KARIMI e CHISTI, 2017). Posteriormente, na seção de destilação, o etanol é purificado. As principais correntes de produtos oriundas da seção de destilação são o bioetanol hidratado, a vinhaça e a flegmaça, que a seguir serão mais detalhadas.

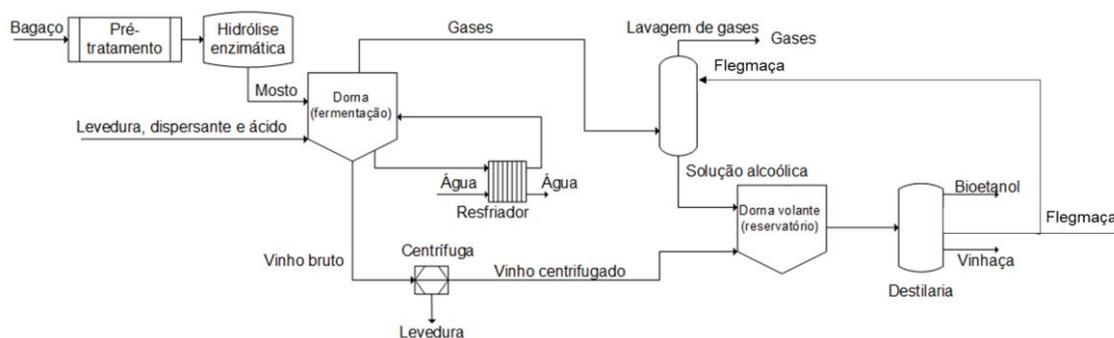
Considerando-se o vinho centrifugado oriundo da primeira geração de bioetanol, este trabalho aborda o uso dos processos de destilação convencional e duplo efeito para produção de etanol em teor hidratado de pureza. Na seção de metodologia é apresentada a composição do vinho e também são detalhadas as análises de sensibilidade utilizadas para a avaliação do processo.

3.2 BIOETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO

Em usinas que produzem apenas bioetanol de primeira geração, depois de se extrair o caldo, o bagaço geralmente é utilizado como combustível para as caldeiras que geram vapor para a planta (FURLAN et al., 2012). Entretanto, esse bagaço ainda pode ser utilizado para se produzir bioetanol.

O bioetanol de segunda geração é obtido pelo processamento do bagaço da cana-de-açúcar que já teve seu caldo extraído. O bagaço é constituído por celulose (22,1 %), hemicelulose (9,9 %), lignina (20,4 %) e umidade (47,4 %) (KARVONEN e KLEMOLA, 2019; BERNIER-OVIEDO et al., 2018; PICCOLO e BEZZO, 2009). Essa biomassa lignocelulósica apresenta estrutura recalcitrante, o que dificulta o acesso de enzimas e micro-organismos às frações de carboidratos da parede celular da planta (ANTUNES et al., 2018). Por isso, o pré-tratamento da biomassa para liberar açúcares fermentáveis é geralmente o primeiro passo (ANTUNES et al., 2018). Depois do pré-tratamento, é realizada a hidrólise enzimática e, então, se prossegue para a fermentação, onde, por meio da ação de leveduras, é produzido o bioetanol (WANG et al., 2019). A Figura 2 apresenta um esquema simplificado das etapas de produção do bioetanol de segunda geração.

Figura 2 – Representação simplificada do processo de produção do bioetanol hidratado de segunda geração.



Fonte: Autoria própria.

As etapas de tratamento e hidrólise enzimática aumentam os custos de produção e afetam a consolidação do bioetanol de segunda geração no mercado (ABUD e SILVA, 2019). Embora o pré-tratamento seja apontado como um dos principais entraves da produção, o tempo de fermentação no processo de produção de bioetanol de segunda geração é cinco a dez vezes mais longo que no da primeira geração (MARIANO, 2016). Além disso, observou-se nas operações nacionais que o rendimento da etapa de hidrólise fica entre 50 e 60 %, enquanto o esperado era 80 % (MARIANO, 2016). Esse baixo desempenho e o elevado preço das enzimas trouxeram desafios para a produção de bioetanol de segunda geração (MARIANO, 2016).

Apesar de atualmente a produção de bioetanol de segunda geração não ser atrativa economicamente para as empresas do setor sucroenergético, espera-se superar

os obstáculos industriais e tecnológicos do setor. Estima-se que em 2025 o custo de produção de bioetanol de segunda geração se igualará ao de primeira (BONOMI, 2017). Abud e Silva (2019) apontam que a produção de bioetanol de segunda geração traz vantagens quanto aos seguintes aspectos: uso de resíduos agrícolas, urbanos e florestais como matéria prima; não há concorrência com o suprimento alimentar; aumento parcial na produtividade de etanol para a mesma área de cana-de-açúcar cultivada.

Em relação ao processo de separação do bioetanol, a principal diferença entre a purificação de bioetanol de primeira e de segunda gerações é a composição do vinho; o bioetanol de segunda geração é constituído também por substâncias como furfural e hidroximetilfurfural. Na seção de metodologia a composição de ambas as gerações de bioetanol é detalhada. Além disso, neste trabalho, a purificação do bioetanol de segunda geração também é avaliada pelos processos de destilação convencional e duplo efeito para produção de bioetanol hidratado.

3.3 BIOETANOL HIDRATADO

O bioetanol hidratado é um combustível destinado à utilização direta em motores a combustão interna. Além de ser um biocombustível automotivo, o bioetanol hidratado possui outras aplicações nos segmentos de cosméticos, produtos de limpeza e tinturas e também é utilizado para se produzir bioetanol anidro através da aplicação de processos de purificação adicionais (FONSECA, 2011; ALVES, 2014).

No ano de 1975 o Brasil instituiu o Programa Nacional do Álcool pelo Decreto nº 76.593 (1975) visando aumentar a produção de bioetanol a ser utilizado como combustível, diminuindo a dependência nacional de petróleo. A tecnologia *flex-fuel* que surgiu nos EUA nas décadas de 1980 e 1990 contribuiu ainda mais para a disseminação do bioetanol hidratado como combustível para automóveis. Esta tecnologia possibilitou a criação de motores capazes de se ajustarem automaticamente para responder adequadamente à mistura de bioetanol com gasolina em qualquer fração que fosse utilizada (SAMANEZ et al., 2014). No mercado brasileiro essa tecnologia foi lançada no ano de 2003, possibilitando que o bioetanol pudesse competir com a gasolina no mercado de combustíveis (SAMANEZ et al., 2014).

Além disso, a produção nacional de bioetanol continua crescendo. O 4º levantamento da safra de cana-de-açúcar 2018/2019 da Companhia Nacional de

Abastecimento (CONAB) aponta que a produção nacional de bioetanol hidratado aumentou 45,2 % em relação ao ciclo anterior, atingindo um recorde de 23,58 bilhões de litros no Brasil (CONAB, 2019).

Para a aplicação do bioetanol como um combustível destinado à utilização direta em motores a combustão interna, a Resolução ANP N° 19 determina que no Brasil, o teor alcoólico deve estar entre 92,5 e 94,6 % em massa ou acima de 94,5 % em volume (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2015). Para atingir o teor alcoólico requerido de bioetanol hidratado, a separação de pode ser realizada por meio da destilação convencional e de múltiplos efeitos.

O vinho centrifugado, que pode ser proveniente da produção de bioetanol de primeira ou segunda geração entra na seção de destilação, que comumente é constituída por cinco colunas (Figura 3). Conforme apresentado por Dias (2008), a coluna A é de esgotamento do vinho, A1 de epuração e D de concentração de álcool de segunda e o conjunto destas três recebe o nome de coluna de destilação. A coluna B é de retificação e a coluna B1 de esgotamento, constituindo o conjunto de retificação. Conforme apresentado por Junqueira (2010), as seções B e B1 possuem um mesmo diâmetro e podem ser representadas por uma única coluna chamada BB1.

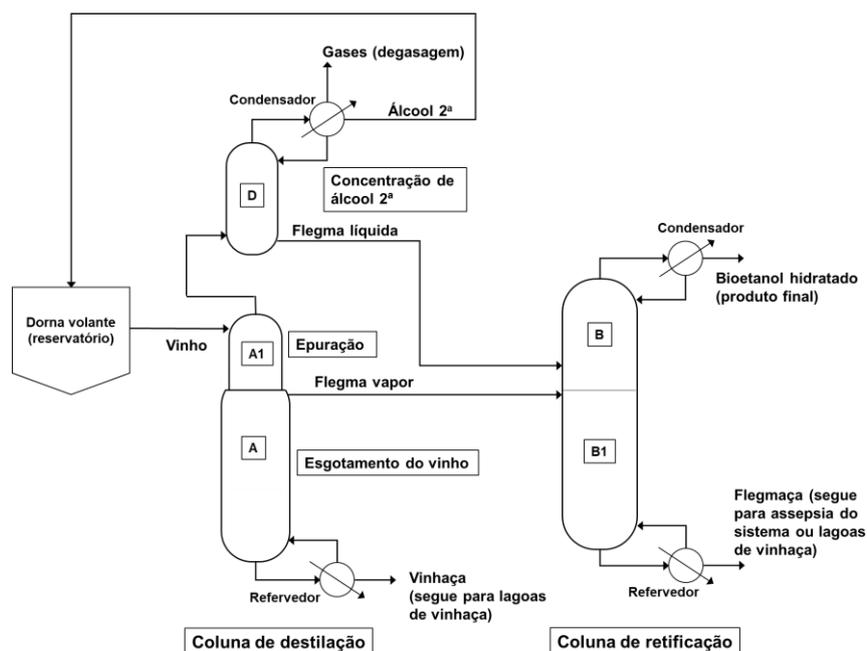
A coluna A1 atua aquecendo o vinho e concentrando os componentes mais voláteis na fase vapor, que passam para a coluna D (BATISTA, 2008). Na coluna D são concentrados os componentes mais voláteis. A principal função da coluna D é eliminar uma porção dos contaminantes voláteis a fim de se obter uma maior pureza no etanol a ser produzido (BATISTA, 2008). Além da remoção dos gases, no topo da coluna D é gerado um produto chamado de álcool de segunda, este tem concentração de etanol entre 85 e 90 % em massa (BATISTA, 2008). O álcool de segunda retorna para a dorna volante a fim passar novamente pelo processo de destilação. No fundo da coluna D é produzida a flegma líquida que alimenta o conjunto de retificação.

A coluna A, de esgotamento do vinho, tem como produto duas correntes, a vinhaça e a flegma vapor. A função desta coluna é de concentrar o etanol na corrente de flegma em aproximadamente 40 % em massa (DIAS, 2008). Desta forma, para se evitar perdas no processo, a concentração de etanol na vinhaça não deve ultrapassar 0,02 % em massa, sendo constituída majoritariamente por água, impurezas e componentes mais pesados (BATISTA, 2008; DIAS, 2008).

A flegma, que é composta de 30 a 40 % em volume de bioetanol, segue para o conjunto de retificação (SILVA et al., 2015). No segmento de retificação é gerado o bioetanol hidratado como produto do topo e a flegmaça como produto de fundo. A flegmaça também é um subproduto e pode ser utilizada para a assepsia do sistema, como limpeza de dornas, trocadores de calor e linhas (SILVA et al., 2015). Além disso, o restante da flegmaça gerada é utilizada para irrigar as lavouras, podendo ser misturada com a vinhaça para fertirrigação.

Durante a fermentação pode ocorrer também a formação de óleo fúsel, que tem valor agregado (KARIMI e CHISTI, 2017). O óleo fúsel é constituído por aproximadamente 60 % de álcool isoamílico e frações menores de 1-propanol e isobutanol (KARIMI e CHISTI, 2017; MAYER et al., 2015). Sua produção depende de fatores como pH e qualidade da cana utilizados na fermentação, sendo gerado em aproximadamente 1 a 5 litros para cada 1000 litros de bioetanol produzido (KARIMI e CHISTI, 2017). Quando gerado, esse óleo é removido da torre de destilação BB1 e passa para um decantador, onde, por meio da adição de água, é separado da fase alcóolica, que pode retornar ao sistema de destilação (BESSA, 2012). O óleo fúsel pode ser comercializado e também, depois da purificação do álcool, pode ser adicionado a ele para aumentar sua octanagem.

Figura 3 – Representação de uma destilaria convencional para produção de bioetanol hidratado



Fonte: Autoria própria com base nas configurações de Dias (2008), Palacios-Bereche et al. (2015) e Junqueira (2010).

Além do sistema convencional de destilação, também pode-se realizar a destilação de múltiplos efeitos. Este processo requer a operação do sistema de colunas em diferentes pressões a fim de realizar uma integração energética entre as correntes do sistema. Assim, a diferença de pressão pode ser utilizada para que seja feita uma integração entre os revedores e condensadores proporcionando uma economia de vapor no processo (DIAS, 2011). Segundo Junqueira (2010), a destilação de múltiplos efeitos possui vantagens em comparação à destilação convencional quanto à redução do consumo de energia, pois requer menor quantidade de calor.

Desta forma, neste estudo são estudados ambos os processos de destilação convencional e duplo efeito para produção de bioetanol hidratado de primeira e de segunda gerações. Na seção de metodologia são detalhadas as condições de processo avaliadas em cada configuração, as análises foram realizadas com o objetivo de comparar os processos com relação ao consumo energético e ao dimensionamento de equipamentos. Além disso, também são utilizadas duas modelagens de simulação, os modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio que também são detalhados nas próximas seções desta revisão.

3.4 VINHAÇA

A vinhaça é o efluente proveniente da etapa de destilação da produção de bioetanol, sendo gerada em uma quantidade de 10 a 15 litros por litro de etanol produzido (CORTES-RODRÍGUEZ et al., 2018). Isso significa que em uma destilaria convencional com capacidade de produção de 1000 metros cúbicos de bioetanol por dia, pode-se atingir o volume de até 15.000 metros cúbicos de vinhaça diariamente (CORTES-RODRÍGUEZ et al., 2018).

A vinhaça é constituída por nutrientes e matéria orgânica, o que torna possível sua utilização para se produzir biogás por digestão anaeróbica e também para se produzir ração animal (CORTES-RODRÍGUEZ et al., 2018). A vinhaça também é uma ótima fonte de nutrientes para as plantas, por isso é empregada majoritariamente na fertirrigação dos próprios canaviais, fornecendo água e minerais essenciais para o cultivo da cana (PEITER et al., 2019).

Entretanto, o uso de vinhaça em excesso nas lavouras pode causar mudanças na qualidade do solo, como salinização, redução da alcalinidade e aumento de fitotoxicidade (SILVA et al., 2018). Por isso, é importante o monitoramento por meio de análises do solo. A resolução número 758 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2018) reporta que a quantidade típica de vinhaça utilizada como insumo para a produção de cana-de-açúcar é de 440,2 litros por tonelada de cana.

Uma alternativa para se reduzir o volume de vinhaça produzido é concentrá-la por meio da evaporação. Entretanto, isso demanda energia e também causa problemas quanto à incrustação de evaporadores (CHRISTOFOLETTI, et al., 2013). Peiter et al. (2019) apresentam alternativas para o tratamento da vinhaça, como digestão anaeróbica e osmose reversa. No entanto, sua aplicação envolve custos mais altos que a evaporação.

A produção de vinhaça reflete diretamente em uma diminuição do volume de bioetanol produzido, já que este efluente contém teor alcoólico (LOPES et al., 2016). Diante disso, ao invés de apenas aplicar tratamentos para concentrar a vinhaça, é importante conduzir os processos de forma a diminuir sua produção. O principal fator capaz de aumentar a concentração de bioetanol no vinho e diminuir a quantidade de vinhaça produzida é a seleção e utilização de leveduras robustas (LOPES et al., 2016). Estas são capazes de suportar maiores teores de bioetanol, possibilitando um aumento na conversão de açúcares em álcool (LOPES et al., 2016).

Silva et al. (2017) avaliaram a geração de vinhaça em três sistemas de destilação: injeção de vapor, recompressão mecânica de vapor e uso de refeedores. Em seu estudo, obtiveram que o sistema com injeção de vapor para o aquecimento da torre foi o que mais produziu vinhaça, isso foi causado pelo fator de diluição. O uso do sistema de injeção de vapor aumenta o volume de vinhaça em aproximadamente 30 %, isso porque há uma entrada de 3 a 4 quilogramas de vapor por litro de etanol destilado (MAYER et al., 2015).

Ainda, segundo Silva et al. (2017), o uso do sistema de recompressão mecânica de vapor produziu menor volume de vinhaça em comparação o sistema de injeção de vapor. Porém, a concentração de bioetanol na vinhaça gerada no sistema com recompressão de vapor foi maior do que nos outros dois casos. Já o sistema de refeedores foi o que produziu o menor volume de vinhaça e com menor concentração de bioetanol. Além disso, Mayer et al. (2015) apresentam que no sistema de injeção de vapor se produz de 17 a 18 litros de vinhaça por litro de etanol, enquanto em sistemas

com aquecimento indireto, são gerados de 12 a 14 litros de vinhaça por litro de bioetanol produzido.

Desta forma, considerando-se os estudos apresentados, e visando diminuir a quantidade de vinhaça produzida e evitar perda de etanol neste subproduto, as configurações utilizadas neste estudo foram de colunas com refeedor. As análises deste trabalho também levam em conta a quantidade de vinhaça gerada em cada sistema, sendo detalhada nos resultados de cada configuração.

3.5 BIOETANOL ANIDRO

Em 1938, o Decreto-Lei nº 737 (1938) tornou obrigatório o uso de 5 % em volume de etanol anidro na gasolina comercial no Brasil, substituindo o aditivo antidetonante tetraetilchumbo que atualmente é proibido no Brasil e na União Européia (ABUD e SILVA, 2019). O bioetanol anidro é aplicado como um componente na mistura da gasolina de forma crescente ao redor do mundo (YUAN et al., 2020). Além disso, na Europa, a incorporação de biocombustíveis busca atingir uma participação de 10 % de energia renovável no setor de transportes até o ano de 2020 (EUROPEAN RENEWABLE ETHANOL, 2018).

Essa mistura de bioetanol com a gasolina traz benefícios ao combustível, já que eleva a taxa de octanagem do mesmo (KARIMI e CHISTI, 2017). Isso significa que a presença de bioetanol na gasolina aumenta a resistência à auto detonação do combustível, permitindo motores de ignição mais eficientes (YUAN et al., 2020). A adição de bioetanol à gasolina aumenta o teor de oxigênio do combustível, o que permite uma melhor oxidação dos hidrocarbonetos reduzindo as quantidades de gases poluentes liberados na atmosfera (ALZATE e TORO, 2006).

Nos Estados Unidos da América o bioetanol anidro é aplicado em uma mistura de 10 % na gasolina (KARVONEN e KLEMOLA, 2019). No Brasil, a Resolução Nº 1 de 2015 do Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool (CIMA) regulamenta que o bioetanol anidro seja utilizado na formulação da gasolina C, em uma mistura de 27 % na gasolina comum e 25 % na gasolina *premium* (CONSELHO INTERMINISTERIAL DO AÇÚCAR E DO ÁLCOOL, 2015). A Tabela 1 apresenta as especificações de teor

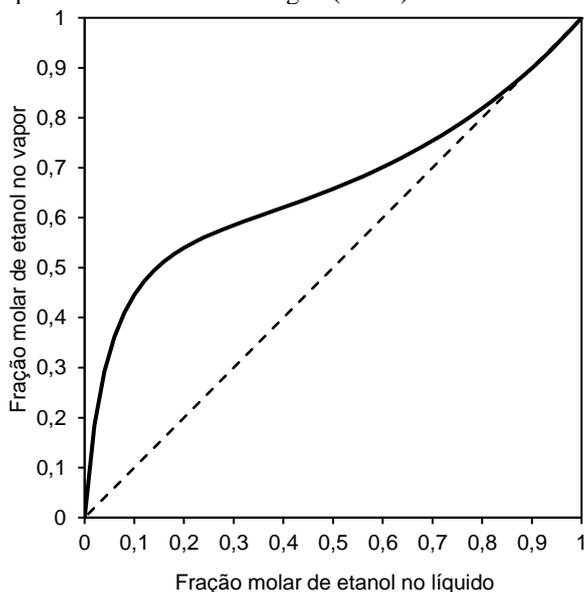
de água e bioetanol requeridas para que o bioetanol anidro possa ser aplicado como combustível a ser misturado com a gasolina A na formulação da gasolina C.

Tabela 1 – Especificações do bioetanol anidro a ser misturado com a gasolina

Local	Teor mínimo de etanol		Teor máximo de água		Norma
	% massa	% volume	% massa	% volume	
Brasil	99,3	98,0	0,7	-	ANP N° 19 (2015)
EUA	-	92,1	1,26	1,0	ASTM D4806-16 (2016)
Países europeus	98,7	-	0,3	-	EN 15376:2014 (2014)

Para se obter bioetanol anidro é necessário recorrer a processos alternativos de separação, já que na pressão atmosférica em concentração de etanol de 0,8952 molar, ou 0,9562 em massa, há a formação de azeótropo com a água na temperatura de 78,2 °C (WALAS, 1985). A Figura 4 apresenta o diagrama de equilíbrio de fases para a mistura binária de etanol e água obtida pelo simulador Aspen Plus® considerando-se o modelo termodinâmico NRTL na pressão de 1 atm.

Figura 4 – Diagrama de equilíbrio de fases etanol-água (1 atm)



Fonte: Autoria própria.

Assim, os processos utilizados para a purificação correspondem ao principal gasto energético da produção de bioetanol anidro (GARCÍA-HERREROS et al., 2011, HUANG et al., 2008). Esses processos incluem a destilação azeotrópica com cicloexano, destilação extrativa com etilenoglicol, desidratação por reação química,

pervaporação com membranas, e adsorção em peneira molecular (BECHARA et al., 2018; BASTIDAS et al., 2010; JUNQUEIRA, 2010; AL-ASHEH et al., 2004; CHEN et al., 2014). As destilações azeotrópica e extrativa foram mais comumente adotadas para a obtenção de bioetanol anidro. Entretanto, esses processos possuem desvantagens, como problemas de corrosão de equipamentos relacionada ao solvente utilizado e etapas adicionais de reciclagem do solvente (CHEN et al., 2014).

A aplicação de peneiras moleculares tem ganho mais atenção pela sua capacidade de purificar o etanol, adsorvendo a água da mistura, restando apenas concentrações muito baixas (partes por milhão) (AL-ASHEH et al., 2004; LEE e LADISCH, 1987; CHEN et al., 2014). Entretanto, esta requer a aplicação de uma etapa extra, a regeneração do adsorvente, podendo também tornar necessário o reciclo de grandes quantidades de etanol (KAMINSKI et al., 2008). Desta forma, os métodos de purificação de bioetanol anidro precisam ser estudados, a fim de que se obtenha um processo mais eficiente e economicamente vantajoso.

3.5.1 Destilação extrativa

A destilação extrativa é o método mais utilizado na separação de misturas azeotrópicas ou com volatilidade relativa muito próxima (DONG et al., 2018; LEI et al., 2014). Neste processo de separação líquido-vapor, um solvente com alto ponto de ebulição é adicionado ao sistema, como consequência disso, a volatilidade relativa dos componentes da mistura é aumentada e a separação do azeótropo pode ser realizada (BLACK e DITSLER, 1974; DONG et al., 2018; GERBAUD et al., 2019; LEI et al., 2014; QUIJADA-MALDONADO et al., 2013; SHANG et al., 2019; FONSECA, 2011). Para isso, o solvente adicionado deve ter alta afinidade com o componente a ser extraído (DONG et al., 2018; QUIJADA-MALDONADO et al., 2013). Assim, o produto desejado é obtido na corrente de destilado do topo e o solvente na corrente de fundo com o componente extraído (BLACK e DITSLER, 1974; DONG et al., 2018; QUIJADA-MALDONADO et al., 2013).

Neste processo, o solvente é adicionado no topo da coluna e atua no coeficiente de atividade dos componentes da mistura, mudando, assim, a volatilidade relativa dos componentes em uma direção favorável à separação. Assim, arrasta um dos

componentes da mistura, neste caso, a água, enquanto o etanol é retirado no topo (FONSECA, 2011). Para que isso seja possível, o solvente deve ter ponto de ebulição superior aos dos constituintes da mistura que se deseja separar, para alterar os coeficientes de atividade e, assim, aumentar o fator de separação (FONSECA, 2011). O solvente ainda passa por uma etapa de recuperação, na qual ele é separado da água, essa etapa pode ser realizada em uma coluna de destilação convencional ou em um vaso flash, dependendo do solvente utilizado. Depois disso, o solvente é reciclado de volta à coluna de destilação extrativa para ser utilizado novamente no processo (FONSECA, 2011).

Em comparação aos demais processos, a destilação extrativa possui consumo de energia relativamente baixo, de forma que o custo principal deste processo se encontra no solvente utilizado (MA et al., 2017; RAMOS et al., 2016). Assim, a escolha de um solvente econômico e eficiente é determinante para a viabilidade deste processo (DONG et al., 2018). O desenvolvimento de novos solventes melhorou muito a destilação extrativa, diminuindo significativamente o consumo de energia deste processo (PAN et al., 2019). Diversos tipos de solventes foram estudados para serem aplicados na destilação extrativa, como solventes líquidos, sais sólidos, polímeros hiperramificados, líquidos iônicos e solventes eutéticos profundos (BLACK e DITSLER, 1974; SEILER et al., 2004; DONG et al., 2018; DONGMIN e YANHONG, 2018; FURTER, 1993; HUANG et al., 2008; LEI et al., 2003; PACHECO-BASULTO et al., 2012; RAMÍREZ-MÁRQUEZ et al., 2013; RAVAGNANI et al., 2010; YEH e BERG, 1992; ZHU et al., 2016). A desidratação do bioetanol é realizada, na maioria das vezes, utilizando-se o solvente etilenoglicol (BLACK e DITSLER, 1974; RAMÍREZ-MÁRQUEZ et al., 2013; RAVAGNANI et al., 2010).

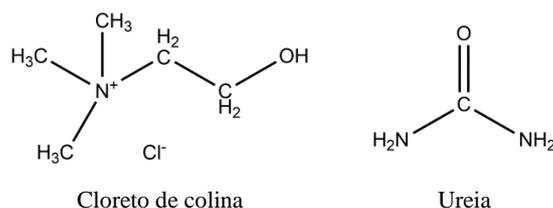
Na busca por alternativas mais sustentáveis com menor custo, vêm sendo desenvolvidos solventes alternativos, como os solventes eutéticos profundos (DES, do inglês *deep eutectic solvent*) (ACHKAR et al., 2019; MIRZA et al., 2015). Alguns DES são introduzidos pela literatura como solventes verdes com características como baixa pressão de vapor, não toxicidade, não inflamabilidade, não reatividade com água, biodegradabilidade, baixo custo e fácil síntese, mas é importante observar que esses atributos dependem de seus constituintes (ACHKAR et al., 2019; MIRZA et al., 2015; PENG et al., 2017; RUESGAS-RAMÓN et al., 2017; SHAHBAZ et al., 2016; SHAHBAZ et al., 2013, 2012, 2011; ŠKULCOVÁ et al., 2019; SHANG et al., 2019). Em comparação aos líquidos iônicos, que têm sido extensivamente estudados nos anos

recentes (NASIRPOUR et al., 2020), os DES são mais baratos e de preparação mais simples (PENG et al., 2017).

Os DES são constituídos por uma mistura de componentes. Assim, são formados por ligações intermoleculares de hidrogênio entre um sal halogeneto ou receptor de ligação de hidrogênio e um doador de ligação de hidrogênio (RUESGAS-RAMÓN et al., 2017; SAVI et al., 2019). Além disso, possuem ponto de fusão mínimo no diagrama de equilíbrio de fases sólido-líquido, que é menor do que os pontos de fusão de seus constituintes (ABBOTT et al., 2003; RUESGAS-RAMÓN et al., 2017; SAVI et al., 2019).

Ainda, estes solventes têm como principal característica a baixa pressão de vapor (SHAHBAZ et al., 2016). O cloreto de colina com ureia (ChCl-Ureia) (1:2) (Figura 5) é um solvente típico da categoria de DES, sendo um dos mais estudados (ACHKAR et al., 2019). Em outros contextos, o cloreto de colina é também um nutriente que atua na regulação de processos metabólicos no corpo (IMPEXTRACO, 2021). De acordo com Zhang et al (2018) o baixo preço baixo do cloreto de colina torna os DES baseados neste componente aceitáveis para futuras aplicações industriais. O cloreto de colina atua como o sal receptor da ligação de hidrogênio, enquanto a ureia é a doadora de ligação de hidrogênio (ABBAS e BINDER, 2010; MIRZA et al., 2015). A mistura destes componentes forma uma fase homogênea líquida em condições ambientes que apresenta propriedades interessantes para utilização como solvente (ABBOTT et al., 2003).

Figura 5 – Estrutura molecular do cloreto de colina e ureia



Fonte: Autoria própria.

A temperatura e a presença de água afetam a estabilidade do DES (ACHKAR et al., 2019; D'AGOSTINO et al., 2015). De acordo com Rodriguez et al. (2019) até 51 % de água em massa pode ser adicionada ao ChCl-Ureia (1:2), teores acima deste podem resultar na perda da nanoestrutura do solvente, afetando suas propriedades. Além disso,

a temperatura afeta a estabilidade do DES podendo ocasionar sua degradação (RODRIGUEZ et al., 2019).

Abbas e Binder (2010) estudaram a decomposição térmica do ChCl-Ureia (1:2) por meio de análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura e observaram que há indícios de degradação deste solvente em temperaturas superiores a 210 °C. Chemat et al. (2016) corroboram com este estudo mostrando que a decomposição térmica deste solvente acontece na temperatura de 211,02 °C, sua avaliação foi realizada em análise termogravimétrica com variação de temperatura de 10 °C/minuto no intervalo de 50 a 500 °C. Assim, é imprescindível que haja um controle rígido de condições operacionais em aplicações industriais em altas temperaturas em que a estabilidade do DES e a sua reutilização são necessárias (RODRIGUEZ et al., 2019).

Como resultado de sua alta capacidade de solvência, os DES se tornaram solventes em potencial para aplicação em diversos processos químicos, como na destilação extrativa (ŠKULCOVÁ et al., 2019). A aplicação de DES em processos industriais requer conhecimento preciso a respeito de propriedades químicas e termodinâmicas do mesmo (SHAHBAZ et al., 2016). Além disso, é fundamental o estudo preciso de processos que contenham estes novos produtos.

A efetividade da utilização do solvente ChCl-Ureia (1:2) para a separação do azeótropo entre etanol e água foi comprovada em estudos experimentais (GJINECI et al., 2016; PENG et al., 2017) e em simulações de processos (DONGMIN e YANHONG, 2018; PAN et al., 2019; SHANG et al., 2019). Ao melhor do nosso conhecimento, a aplicação do solvente cloreto de colina com ureia (1:2) no processo de destilação extrativa para a produção de bioetanol anidro foi estudada em simulações apenas através do modelo de equilíbrio de estágios em trabalhos como os de Dongmin e Yanhong (2018), Pan et al. (2019) e Shang et al. (2019). Estas simulações, por sua vez, utilizam as propriedades viscosidade, densidade, tensão superficial do solvente.

Com relação aos trabalhos experimentais, a literatura apresenta estudos que tratam da modelagem do equilíbrio de fases do sistema constituído por etanol, água e cloreto de colina com ureia (1:2) como os trabalhos de Gjineci et al. (2016) e Peng et al. (2017). No caso de trabalhos experimentais, a síntese do cloreto de colina com ureia (1:2) pode ser realizada conforme descrito por Chemat et al. (2016). Em seu estudo eles realizaram a mistura de cloreto de colina e ureia (1:2 molar) em um

recipiente hermético imerso em banho a 353,15 K e agitado a 400 rpm até que se obtivesse um líquido homogêneo.

Neste estudo, a destilação extrativa é avaliada com os solventes etilenoglicol e ChCl-Ureia (1:2). Primeiro ambos os solventes são comparados com relação ao consumo energético da etapa de destilação, depois o processo com ChCl-Ureia (1:2) é avaliado em uma análise de otimização visando a diminuição do custo de processo. A principal contribuição desta seção de análises é a avaliação deste processo com o solvente ChCl-Ureia (1:2) pelo modelo de estágios de não equilíbrio, trazendo uma perspectiva nova para a literatura sobre este processo. Ainda, a configuração otimizada é comparada com o processo de destilação extrativa com outros solventes apresentados na literatura e também com o processo de adsorção em peneira molecular.

3.5.2 Peneira molecular

A adsorção em peneira molecular é uma tecnologia de desidratação em que ocorre a separação física das moléculas de água presentes na solução alcoólica (FONSECA, 2011). Desta forma, não há adição de outros insumos químicos, obtendo-se um produto de alta qualidade, indicado para aplicações mais exigentes, sem traços de contaminantes (FONSECA, 2011).

De forma geral, a aplicação do processo de separação por peneira molecular requer a utilização de adsorventes, como por exemplo, zeólita, sais de cloreto, sílica em gel, potássio ou também adsorventes de base biológica compostos de celulose e amido (AL-ASHEH et al., 2004; KAMINSKI et al., 2008). Ainda, com relação aos tipos de adsorventes, a utilização de adsorventes de base biológica pode significar uma redução de custo com relação ao adsorvente. De acordo com Huang et al. (2008), os adsorventes de base biológica têm menor custo que as peneiras moleculares e sua regeneração pode ser realizada em temperaturas inferiores. Porém, a capacidade de separação das peneiras moleculares é maior (HUANG et al., 2008).

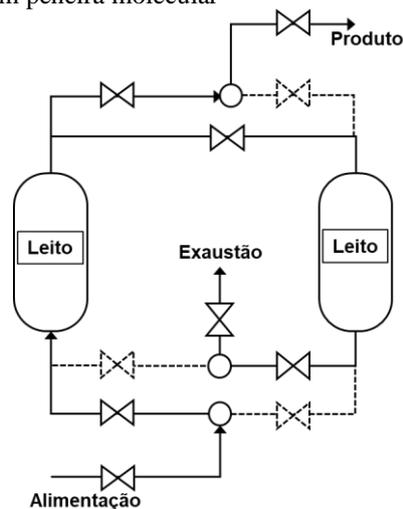
Existem diversos tipos de peneiras moleculares, sendo que a zeólita sintética é a mais utilizada. A zeólita sintética também se subdivide em diferentes estruturas e composições, de acordo com o adsorvato da mistura, sendo que a mais usada é composta por partículas de silício-alumínio (CHEN et al., 2014). Além do fato de a peneira ser hidrofílica, o princípio da utilização da peneira molecular para adsorver a

água da mistura azeotrópica de bioetanol e água encontra-se na regularidade dos poros arranjados e na elevada área superficial específica (CHEN et al., 2014). Os microporos do adsorvente permitem a penetração das moléculas de água para seu interior, enquanto as moléculas de bioetanol seguem seu fluxo fora do adsorvente (FONSECA, 2011). Assim, a corrente contendo bioetanol é retirada da coluna de desidratação constituindo o produto de bioetanol anidro (FONSECA, 2011).

Para que essa separação seja possível é importante que o diâmetro dos poros seja maior que o diâmetro molecular da água e menor que o diâmetro molecular do bioetanol. As moléculas de etanol possuem diâmetro de aproximadamente 0,446 nm (WESTGATE e LADISCH, 1993), enquanto as moléculas de água não ultrapassam 0,28 nm (LEE e MCCAMMON, 1984). Considerando os diâmetros moleculares apontados, para promover a separação, peneiras moleculares dos tipos 3 A ou 4 A podem ser utilizadas, já que possuem os diâmetros de poros de, aproximadamente, 0,3 nm e 0,4 nm, respectivamente (CHEN et al., 2014). Entretanto, a peneira molecular do tipo 3 A é apontada como a que fornece melhor desempenho na separação de misturas de bioetanol e água (AL-ASHEH et al., 2004).

Quando a peneira molecular atinge seu ponto de saturação, é necessário interromper o processo de adsorção para recuperá-la por meio da remoção da água, processo chamado de dessorção ou regeneração (CHEN et al., 2014). A separação por peneira molecular pode ser aplicada de duas formas, sendo uma delas com oscilação de pressão (*pressure swing adsorption* – PSA) e a outra com oscilação de temperatura (*temperature swing adsorption* – TSA) (HANCHATE et al., 2019). No processo com variação de pressão, a adsorção acontece em pressões elevadas, e quando a peneira molecular se encontra saturada, a dessorção da água é feita pela diminuição da pressão (HANCHATE et al., 2019; LOY et al., 2015). Já o processo conduzido com variação de temperatura, requer baixas temperaturas durante a adsorção e na etapa da dessorção, aumenta-se a temperatura do sistema (LOY et al., 2015). Em ambos os processos, enquanto um leito, encontra-se adsorvendo a água, o outro encontra-se em dessorção, constituindo o ciclo de operação. A Figura 6 mostra uma representação simplificada do conjunto de leitos e válvulas para compor o processo.

Figura 6 – Sistema de adsorção em peneira molecular



Fonte: Adaptado de Fonseca (2011).

Considerando-se que o processo de adsorção em peneira molecular já é consolidado industrialmente e levando-se em conta a inovação presente na análise de destilação extrativa com o solvente $\text{ChCl}:\text{Ureia}$ (1:2), as análises para a produção de bioetanol anidro deste trabalho priorizaram a avaliação do processo de destilação extrativa com o solvente DES. Desta forma, foram considerados estudos da literatura que avaliaram o processo de adsorção em peneira molecular para a comparação com os resultados deste estudo utilizando-se a destilação extrativa. Assim, pode-se fazer uma comparação entre os principais processos para produção de etanol anidro.

3.6 MODELOS DE ESTÁGIOS DE EQUILÍBRIO E DE NÃO EQUILÍBRIO

A simulação do processo de destilação pode ser realizada por duas abordagens, a do modelo de equilíbrio de estágios e a do modelo de estágios de não equilíbrio (BAUR et al., 2000). Convencionalmente, os processos de separação são simulados utilizando-se o modelo de estágios de equilíbrio, o que simplifica o problema real, assumindo que as fases em contato se encontram em equilíbrio termodinâmico (KRISHNAMURTHY e TAYLOR, 1985a; PRADHAN e KANNAN, 2005). Entretanto, por mais que se busque operar o processo em condições apropriadas, os estágios raramente operam em equilíbrio, pois para isso seria necessário ou um tempo de contato infinito ou uma área de contato infinita entre as fases (KRISHNAMURTHY

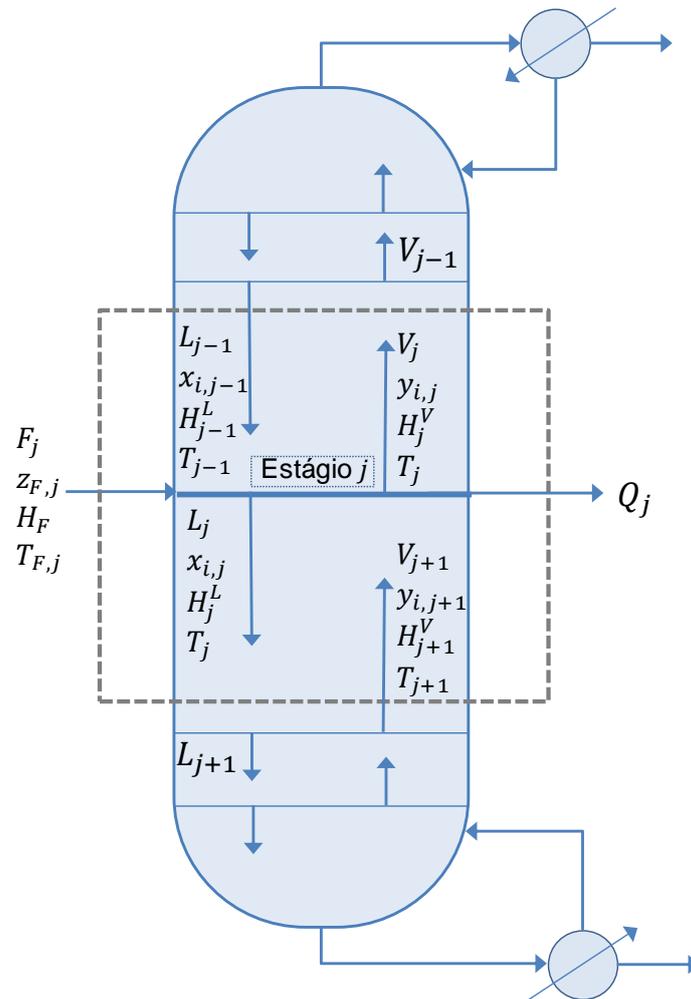
e TAYLOR, 1985a; PESCARINI, 1999; JUNQUEIRA, 2010;). Já no modelo de estágios de não equilíbrio, o equilíbrio é assumido apenas na interface de separação de vapor e líquido (PESCARINI, 1999).

Conforme apresentado por Pescarini (1996), o modelo de estágios de não equilíbrio exige que as equações de conservação sejam escritas de forma independente para cada fase. Além disso, é necessário que elas sejam resolvidas com as equações de transporte que descrevem os fenômenos de transferência de massa e energia da mistura multicomponente. A principal consideração da modelagem de estágios de não equilíbrio é a não existência de equilíbrio entre as fases líquida e vapor que deixam cada estágio (PESCARINI, 1999). Diante disso, a modelagem de estágios de não equilíbrio proporciona uma simulação mais realista (PESCARINI, 1999). A seguir estas modelagens são detalhadas com base no equacionamento de cada uma delas.

3.6.1 Modelo de estágios de equilíbrio

Conforme descrito por Taylor e Krishna (1993), o modelo de estágios de equilíbrio é constituído por um conjunto de equações MESH (Massa, Equilíbrio, Soma e Entalpia), consistindo em balanço de massa (M), relações de equilíbrio de fases (E), equação de soma ou conservação da fração molar dos componentes (S) e balanço de entalpia (H). Essas equações são escritas ao redor do estágio como um todo, sendo assumida que a composição das correntes de saída do estágio encontra-se em equilíbrio ou utilizando-se de uma equação de eficiência. Desta forma, as equações de equilíbrio são usadas para se descrever a composição das correntes que deixam cada estágio. A Figura 7 traz um esquema simplificado de uma coluna de destilação com a indicação das correntes que adentram e deixam o estágio de equilíbrio j .

Figura 7 – Esquema simplificado de uma coluna de destilação com a indicação das correntes que adentram e deixam o estágio de equilíbrio



Fonte: Autoria própria com base em Taylor e Krishna (1993).

O equacionamento requerido para se descrever um estágio de equilíbrio j encontra-se aqui apresentado conforme descrito por Taylor e Krishna (1993). Os balanços de massa são descritos tanto para a quantidade de matéria total que adentra e deixa cada estágio (Equação 1) quanto para cada componente (Equação 2).

$$M_j^T = V_j + L_j - V_{j+1} - L_{j-1} - F_j = 0 \quad (1)$$

$$M_{i,j} = V_j \cdot y_{i,j} + L_j \cdot x_{i,j} - V_{j+1} \cdot y_{i,j+1} - L_{j-1} \cdot x_{i,j-1} - F_j \cdot z_{i,j} = 0 \quad (2)$$

As relações de equilíbrio de fases são representadas pela Equação 3. E a eficiência do prato de Murphree encontra-se descrita pela Equação 4.

$$E_{i,j} = E_{i,j}^{MV} \cdot K_{i,j} \cdot x_{i,j} - y_{i,j} - (1 - E_{i,j}^{MV}) y_{i,j+1} = 0 \quad (3)$$

$$E_{i,j}^{MV} = \frac{\bar{y}_{i,j} - y_{i,j-1}}{y_{i,j}^* - y_{i,j-1}} \quad (4)$$

Ainda, as relações de soma ou conservação são dadas pelas Equações 5 e 6 para as fases vapor e líquido, respectivamente.

$$S_j^V = \sum_{i=1}^n y_{i,j} - 1 = 0 \quad (5)$$

$$S_j^L = \sum_{i=1}^n x_{i,j} - 1 = 0 \quad (6)$$

O balanço de entalpia está apresentado pela Equação 7.

$$H_j = V_j \cdot H_j^V + L_j \cdot H_j^L - V_{j+1} \cdot H_{j+1}^V - L_{j-1} \cdot H_{j-1}^L - F_j \cdot H_j^F + Q_j = 0 \quad (7)$$

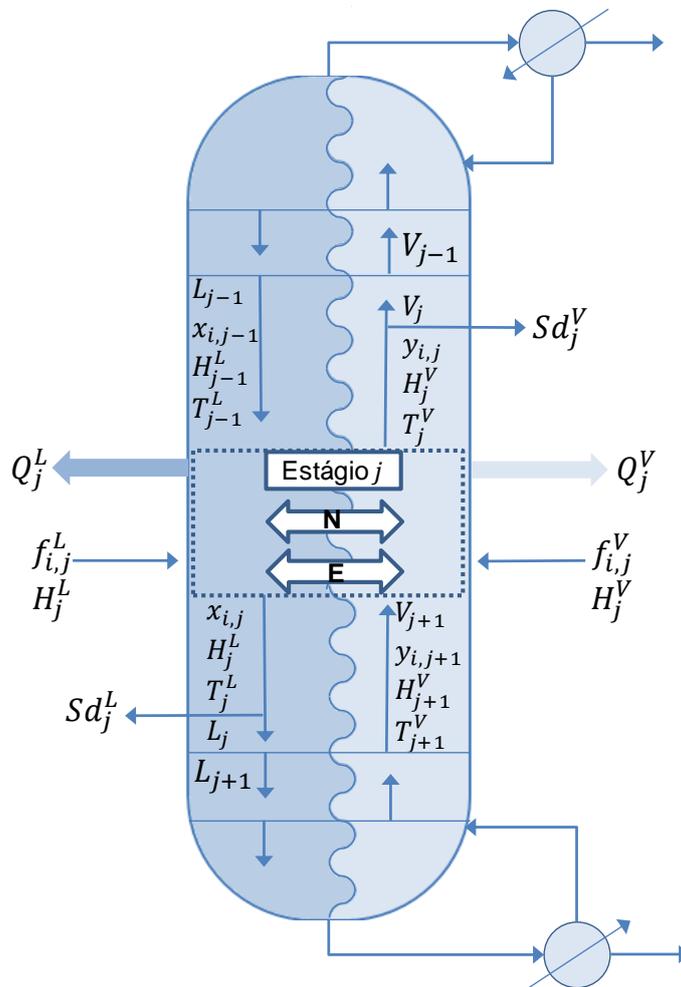
3.6.2 Modelo de estágios de não equilíbrio

O modelo de estágios de não equilíbrio (*rate-based*) usa correções para se ajustar ao desempenho real de um equipamento de separação, gerando resultados mais confiáveis em comparação ao modelo de estágios de equilíbrio (ECKERT e VANĚK, 2001). Assim, soluciona equações termodinâmicas e de transferência de massa, sendo capaz de descrever precisamente os perfis no interior da coluna (MERSMANN et al., 2011).

Este modelo inclui equações de balanços de massa e energia, relações de equilíbrio e modelos de taxa de transferência de massa e energia (TAYLOR e KRISHNA, 1993). Apesar de os três primeiros conjuntos de equações mencionadas serem presentes também no modelo de equilíbrio de estágios, a forma como essas equações são utilizadas se difere. No modelo de estágios de não equilíbrio, as equações de balanços são escritas para cada fase, e estas são associadas por meio de balanços de massa e energia na interface entre as fases vapor e líquido de forma que todo o fluxo de matéria e energia que sai de uma fase vai para a outra. Além disso, no modelo de estágios de não equilíbrio, as relações de equilíbrio são usadas para descrever a composição e temperatura em ambos os lados da interface de contato das fases (Taylor e

Krishna, 1993), a Figura 8 apresenta um esquema simplificado, proposto de acordo com o apresentado por Taylor e Krishna (1993) para um estágio de não equilíbrio.

Figura 8 – Esquema simplificado do fluxo de troca de energia e massa em uma coluna considerando o modelo de estágios de não equilíbrio



Fonte: Autoria própria com base em Taylor e Krishna (1993).

Este esquema simplificado, proposto de acordo com o apresentado por Taylor e Krishna (1993) tem foco em um estágio j no interior de uma coluna de destilação. Este estágio é representado de forma que o vapor do estágio inferior, que adentra o estágio j , encontra-se em contato com a fase líquida do estágio superior que também adentra o estágio j , assim, existe uma troca de massa e energia entre a interface das fases.

Conforme apresentado por Taylor e Krishna (1993), as equações de conservação de massa de cada componente podem ser escritas para as fases vapor (Equação 8) e líquido (Equação 9).

$$M_{i,j}^V = \left(1 + \frac{Sd_j^V}{V_j}\right) \cdot V_j \cdot y_{i,j} - V_{j+1} \cdot y_{i,j+1} - f_{i,j}^V + \int N_{i,j}^V da_j = 0 \quad (8)$$

$$M_{i,j}^L = \left(1 + \frac{Sd_j^L}{L_j}\right) \cdot L_j \cdot x_{i,j} - L_{j-1} \cdot x_{i,j-1} - f_{i,j}^L + \int N_{i,j}^L da_j = 0 \quad (9)$$

Nas quais $N_{i,j}^L$ e $N_{i,j}^V$ representam o fluxo molar do componente i em um ponto particular na dispersão das duas fases no elemento de área interfacial, da_j , pela qual o fluxo passa. Assim, pode-se identificar os termos das integrais da seguinte forma $\mathcal{N}_{i,j}^V = \int N_{i,j}^V da_j$ e $\mathcal{N}_{i,j}^L = \int N_{i,j}^L da_j$. Os balanços de massa totais para as fases vapor e líquido estão apresentados nas Equações 10 e 11, respectivamente.

$$M_{t,j}^V = \left(1 + \frac{Sd_j^V}{V_j}\right) \cdot V_j - V_{j+1} - F_j^V + \mathcal{N}_{t,j}^V = 0 \quad (10)$$

$$M_{t,j}^L = \left(1 + \frac{Sd_j^L}{L_j}\right) \cdot L_j - L_{j-1} - F_j^L - \mathcal{N}_{t,j}^L = 0 \quad (11)$$

Assim como os balanços de massa, os balanços de energia também são escritos de forma independente para cada fase. O balanço de energia para a fases vapor encontra-se descrito na Equação 12 e o balanço para a fase líquido encontra-se na Equação 13.

$$E_j^V = \left(1 + \frac{Sd_j^V}{V_j}\right) \cdot V_j \cdot H_j^V - V_{j+1} \cdot H_{j+1}^V - F_j^V \cdot H_j^{VF} + Q_j^V + \mathcal{E}_j^V = 0 \quad (12)$$

$$E_j^L = \left(1 + \frac{Sd_j^L}{L_j}\right) \cdot L_j \cdot H_j^L - L_{j-1} \cdot H_{j-1}^L - F_j^L \cdot H_j^{LF} + Q_j^L - \mathcal{E}_j^L = 0 \quad (13)$$

Sendo $\mathcal{E}_j^V = \int E_j^V da_j$ e $\mathcal{E}_j^L = \int E_j^L da_j$. Taylor e Krishna (1993), ainda apresentam que os fluxos molares de taxa de transferência de massa nas fases vapor e líquido pode ser escrito em função da área interfacial disponível entre as fases. As equações 14 e 15 trazem os fluxos molares de taxa de transferência de massa nas fases vapor e líquido, respectivamente. Nas quais os termos $J^V = c_{t,j}^V \cdot [k_j^V] \cdot (y_j - y_j^I)$ e $J^L = c_{t,j}^L \cdot [k_j^L] \cdot a_j \cdot (x_j^I - x_j)$ representam os fluxos de difusão no vapor e no líquido, respectivamente.

$$(\mathcal{N}_j^V) = c_{t,j}^V \cdot [k_j^V] \cdot a_j \cdot (y_j - y_j^I) + \mathcal{N}_{t,j}^V(y_j) \quad (14)$$

$$(\mathcal{N}_j^L) = c_{t,j}^L \cdot [k_j^L] \cdot a_j \cdot (x_j^I - x_j) + \mathcal{N}_{t,j}^L(x_j) \quad (15)$$

Para colunas com pratos, a área interfacial líquida pode ser escrita de acordo com as Equações 16 e 17.

$$a = a' \cdot h_f \cdot A_b \quad (16)$$

$$a = a'' \cdot h \cdot A_c \quad (17)$$

Ainda, de acordo com Taylor e Krishna (1993), a taxa de transferência de energia pode ser escrita para a fase líquida e vapor, conforme apresentado pelas Equações 18 e 19, respectivamente.

$$\mathcal{E}_j^V = h_j^V \cdot a_j \cdot (T_j^V - T_j^I) + \sum_{i=1}^c \mathcal{N}_{i,j} \bar{H}_{i,j}^V \quad (18)$$

$$\mathcal{E}_j^L = h_j^L \cdot a_j \cdot (T_j^I - T_j^L) + \sum_{i=1}^c \mathcal{N}_{i,j} \bar{H}_{i,j}^L \quad (19)$$

Assume-se que o equilíbrio existe apenas na interface entre as fases, com as frações molares de cada componente de ambas as fases relacionadas pela Equação 20 (Taylor e Krishna, 1993).

$$Q_{i,j}^I = K_{i,j} \cdot x_{i,j}^I - y_{i,j}^I = 0 \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (20)$$

Ainda, as frações molares na interface entre as fases devem somar-se em uma unidade, conforme apresentado pelas Equações 21 e 22 para as fases vapor e líquido, respectivamente.

$$S_j^{VI} = \sum_{i=1}^c y_{i,j}^I - 1 = 0 \quad (21)$$

$$S_j^{LI} = \sum_{i=1}^c x_{i,j}^I - 1 = 0 \quad (22)$$

A perda de carga na coluna é função do tipo de prato ou recheio, do *design* e das condições operacionais em que ela se encontra. De acordo com Taylor e Krishna (1993), assume-se que no modelo de estágios de não equilíbrio cada estágio encontra-se

em equilíbrio mecânico, ou seja, a pressão do vapor é igual à pressão do líquido que também é igual à pressão de todo o estágio. A pressão do prato ou recheio de topo, assim como a pressão do condensador precisam ser especificadas, enquanto as demais podem ser descritas pelo equacionamento aqui apresentado. Se a coluna possui um condensador, que aqui se encontra identificado como estágio 1, as Equações hidráulicas são as 23, 24 e 25.

$$P_1 = P_c - P_1 = 0 \quad (23)$$

$$P_2 = P_{esp} - P_2 = 0 \quad (24)$$

$$P_j = P_j - P_{j-1} - (\Delta P_{j-1}) = 0 \quad j = 3, 4, \dots, n \quad (25)$$

No caso de o primeiro estágio não ser um condensador, a pressão segue as Equações 26 e 27.

$$P_1 = P_{esp} - P_1 = 0 \quad (26)$$

$$P_j = P_j - P_{j-1} - (\Delta P_{j-1}) = 0 \quad j = 3, 4, \dots, n \quad (27)$$

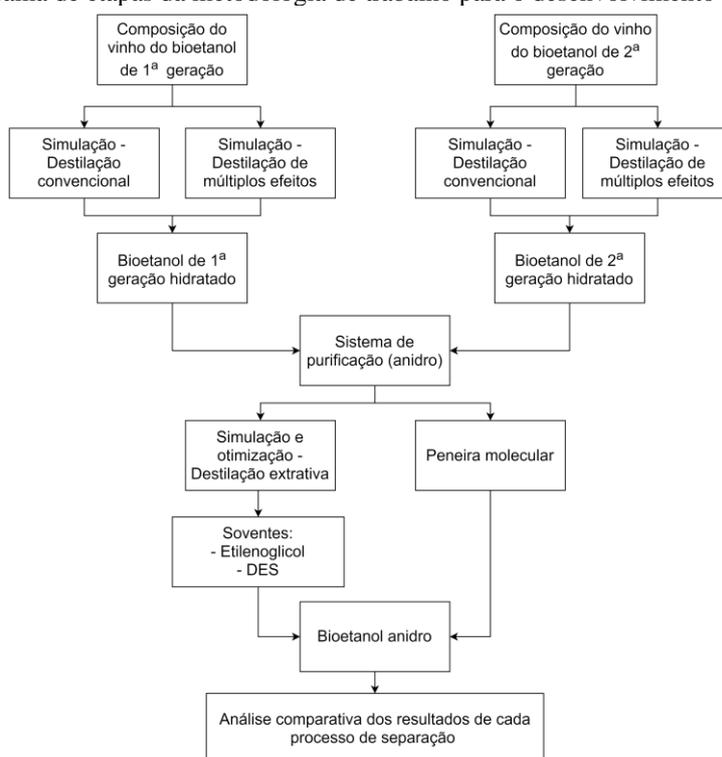
Ainda, o modelo de estágios de não equilíbrio requer tanto as propriedades do componente puro, quanto as propriedades da mistura, como viscosidade, condutividade térmica, tensão superficial e coeficientes de transferência de massa (GMEHLING et al., 2019; GÓRAK e SORENSEN, 2014; MERSMANN et al., 2011). As capacidades preditivas deste modelo dependem diretamente da acurácia das propriedades e correlações inseridas no simulador (QUIJADA-MALDONADO et al., 2013).

O simulador de processos Aspen Plus® possui disponível ambos os modelos de estágio de equilíbrio e de não equilíbrio para conduzir as simulações de colunas de destilação. Desta forma, neste estudo as configurações de processo avaliadas foram simuladas com ambos os modelos e os resultados foram comparados em termos de dimensão de equipamentos e de energia requerida.

4 METODOLOGIA

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) e no Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas. As análises e simulações foram desenvolvidas nos simuladores comerciais Aspen Tech. Os sistemas de destilação convencional, de múltiplos efeitos e extrativa foram realizados no simulador de processos Aspen Plus® versão 10, considerando-se o modelo de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio. A Figura 9 apresenta um fluxograma com as principais etapas desenvolvidas neste projeto. Na sequência as análises realizadas são detalhadas.

Figura 9 – Fluxograma de etapas da metodologia de trabalho para o desenvolvimento da pesquisa



Fonte: Autoria própria.

4.1 PRODUÇÃO DE BIOETANOL HIDRATADO

Neste processo, o vinho proveniente da dorna volante é a corrente de alimentação do sistema de destilação. A destilação foi avaliada de duas formas, pelo

método convencional e pelo método de duplo efeito. Além disso, para ambos os métodos de destilação, foram avaliados os vinhos provenientes do processo de produção de bioetanol de primeira e de segunda gerações.

As simulações foram realizadas considerando-se a composição do vinho de primeira e de segunda gerações descrita por Dias (2008), sem considerar-se a presença de impurezas e levedura no vinho (Tabela 2). Já a caracterização termodinâmica da mistura foi realizada considerando-se também os componentes em baixa fração mássica, presentes na composição descrita por Batista et al. (2012).

Tabela 2 – Composição de alimentação do processo de destilação de bioetanol de primeira e de segunda gerações em fração mássica

Componente	Primeira geração (Batista et al., 2012)	Primeira geração (Dias, 2008)	Segunda geração (Dias, 2008)
Água	0,940740	0,87983	0,87661
Etanol	0,057480	0,11182	0,10992
Metanol	0,000016	-	-
Isopropanol	0,000001	-	-
Propanol	0,000057	-	-
Isobutanol	0,000047	-	-
N-butanol	0,000001	-	-
2-Butanol	0,000019	-	-
3-Metil-1-butanol	0,000171	-	-
2-Metil-1-butanol	0,000049	-	-
1-Pentanol	0,000001	-	-
1-Hexanol	0,000001	-	-
Acetato de metila	0,000001	-	-
Acetato de etila	0,000019	-	-
Acetaldeído	0,000011	-	-
Acetona	0,000001	-	-
Ácido acético	0,000234	0,00005	0,00191
Ácido propanoico	0,000050	-	-
CO ₂	0,001100	0,00143	0,00135
Glicose	-	0,00674	0,00672
Ácido succínico	-	0,00001	0,00044
Ácido sulfúrico	-	0,000089	0,00037
Pentose	-	-	0,00144
Furfural	-	-	0,00083
Hidroximetilfurfural	-	-	0,00039

Fonte: Batista et al. (2012) e Dias (2008).

A vazão de vinho que alimenta os sistemas de destilação foi de 207 toneladas por hora, sendo baseada em uma biorrefinaria convencional brasileira, conforme apresentado por Junqueira (2010). Considerando-se a vazão e a composição do vinho

indicada para a simulações, passando-se para base molar, a vazão de alimentação é equivalente a 10626,91 kmol por hora para o bioetanol de primeira geração, com fração molar de etanol igual a 0,04728. E para o bioetanol de segunda geração, a vazão de alimentação equivale a 10593,24 kmol por hora, com fração molar de etanol igual a 0,04662.

Dentro do ambiente de simulação, o gás carbônico foi considerado como um componente de Henry. Os parâmetros de interação dos binários do encontram-se na Tabela 3 para as simulações de bioetanol de primeira geração e na Tabela 4 para o bioetanol de segunda geração. Ressalta-se também que os parâmetros com a base de dados R-PCES são oriundos de estimativas do simulador.

Tabela 3 – Parâmetros de interação binários do modelo de atividade NRTL para descrever o equilíbrio líquido-vapor do sistema de produção de bioetanol de primeira geração.

i	j	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}	α_{ij}	Base de dados
Água	Etanol	34,578	-0,8009	-586,081	246,18	0,3	APV100 VLE-IG
Água	CO ₂	10,064	10,064	-3268,14	-3268,14	0,2	APV100 ENRTL-RK
Água	Ácido acético	33,293	-19,763	-723,888	609,889	0,3	APV100 VLE-HOC
Etanol	Ácido acético	0	0	225,476	-252,482	0,3	APV100 VLE-HOC
Água	Ácido succínico	-0,3373	179,618	-165,846	-58,957	0,5	NISTV100 NIST-RK
Etanol	Ácido succínico	0,25337	-0,65069	-133,12	-648,642	0,5	NISTV100 NIST-RK
Água	Glicose	0,48222	-115,969	-139,269	-649,811	0,4999	NISTV100 NIST-HOC
Etanol	CO ₂	119,821	-0,024759	0	0	0,4822	NISTV100 NIST-IG
Água	Ácido sulfúrico	0	0	622,538	-33,958	0,3	R-PCES
Glicose	Etanol	0	0	-342,688	537,31	0,3	R-PCES
Glicose	CO ₂	0	0	4776,84	-1334,54	0,3	R-PCES
Glicose	Ácido acético	0	0	1690,51	-825,268	0,3	R-PCES
Glicose	Ácido succínico	0	0	1044,41	-632,056	0,3	R-PCES
Glicose	Ácido sulfúrico	0	0	9772,5	-1751,15	0,3	R-PCES
Etanol	Ácido sulfúrico	0	0	-362,583	700,877	0,3	R-PCES
CO ₂	Ácido acético	0	0	199,003	-334,547	0,3	R-PCES
CO ₂	Ácido succínico	0	0	-903,644	1983,02	0,3	R-PCES
CO ₂	Ácido sulfúrico	0	0	593,622	113,686	0,3	R-PCES
Ácido acético	Ácido succínico	0	0	-279,791	343,551	0,3	R-PCES
Ácido acético	Ácido sulfúrico	0	0	-233,516	-609,515	0,3	R-PCES
Ácido succínico	Ácido sulfúrico	0	0	1898,44	-893,543	0,3	R-PCES

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \cdot \tau_{ij}); \tau_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T$$

Fonte: bases de dados do simulador Aspen Plus®

Tabela 4 – Parâmetros de interação binários do modelo de atividade NRTL para descrever o equilíbrio líquido-vapor do sistema de produção de bioetanol de segunda geração.

i	j	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}	α_{ij}	Base de dados
Água	Etanol	3,4578	-0,8009	-586,081	246,18	0,3	APV100 VLE-IG
Água	CO ₂	10,064	10,064	-3268,14	-3268,14	0,2	APV100 ENRTL-RK
Água	Ácido acético	3,3293	-1,9763	-723,888	609,889	0,3	APV100 VLE-HOC
Etanol	Ácido acético	0	0	225,476	-252,482	0,3	APV100 VLE-HOC
Água	Ácido succínico	-0,33733	1,79618	-165,846	-58,957	0,5	NISTV100 NIST-RK
Etanol	Ácido succínico	0,253374	-0,65069	-133,12	-64,8642	0,5	NISTV100 NIST-RK
Água	Glicose	0,482227	-1,15969	-139,269	-6,49811	0,499995	NISTV100 NIST-HOC
Etanol	CO ₂	1,19821	-0,02476	0	0	0,48223	NISTV100 NIST-IG
Água	Ácido sulfúrico	0	0	62,2538	-3,3958	0,3	R-PCES
Glicose	Etanol	0	0	-342,688	537,31	0,3	R-PCES
Glicose	CO ₂	0	0	4776,84	-1334,54	0,3	R-PCES
Glicose	Ácido acético	0	0	1690,51	-825,268	0,3	R-PCES
Glicose	Ácido succínico	0	0	1044,41	-632,056	0,3	R-PCES
Glicose	Ácido sulfúrico	0	0	9772,5	-1751,15	0,3	R-PCES
Etanol	Ácido sulfúrico	0	0	-362,583	70,0877	0,3	R-PCES
CO ₂	Ácido acético	0	0	199,003	-334,547	0,3	R-PCES
CO ₂	Ácido succínico	0	0	-903,644	1983,02	0,3	R-PCES
CO ₂	Ácido sulfúrico	0	0	59,3622	113,686	0,3	R-PCES
Ácido acético	Ácido succínico	0	0	-279,791	343,551	0,3	R-PCES
Ácido acético	Ácido sulfúrico	0	0	-233,516	-6,09515	0,3	R-PCES
Ácido succínico	Ácido sulfúrico	0	0	1898,44	-893,543	0,3	R-PCES
Água	Furfural	7,1079	-5,8732	-1265,84	2335,05	0,3	APV100 VLE-IG
Etanol	Furfural	0	0	68,2707	397,071	0,3	APV100 VLE-IG
Ácido acético	Furfural	2,03108	-1,31636	-8,33024	-156,604	0,1	NISTV100 NIST-RK
Glicose	Furfural	0	0	-88,0325	2069,01	0,3	R-PCES
CO ₂	Furfural	0	0	-515,978	778,439	0,3	R-PCES
Ácido succínico	Furfural	0	0	-446,031	1158,98	0,3	R-PCES
Ácido sulfúrico	Furfural	0	0	476,212	-281,57	0,3	R-PCES

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \cdot \tau_{ij}); \tau_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T$$

Fonte: bases de dados do simulador Aspen Plus®

As simulações foram avaliadas com base em análises de sensibilidade. Neste caso, cada uma das colunas que constituem o sistema foi avaliada individualmente, posteriormente, cada um dos sistemas completos foi ilustrado em formato de diagramas de fluxo de processos. O detalhamento destas análises se encontra apresentado nas próximas seções para o caso de destilação convencional e duplo efeito. Também se esclarece aqui que os resultados referentes à energia liberada no condensador e requerida no refeedor foram graficados em módulo. Porém, ressalta-se que o condensador apresenta liberação de energia, requerendo resfriamento para condensação, enquanto o refeedor requer o recebimento de calor para vaporizar a corrente de reciclo de fundo. Ainda, foi calculada a demanda energética de cada sistema que consistiu na soma da energia dos refeedores das colunas AA1 e BB1 dividida pela massa de bioetanol hidratado produzida.

Além disso, as simulações relacionadas ao processo de produção de bioetanol hidratado também foram avaliadas considerando-se a quantidade de vinhaça produzida. Assim, foi observado como as condições de processo podem afetar a geração deste subproduto. De acordo com o modelo apresentado por Silva et al. (2018), a coluna de destilação composta pelo sistema de refeedores proporciona uma redução de aproximadamente 15 % no volume de vinhaça produzido em comparação com o sistema de injeção de vapor. Desta forma, é evitado o aumento de volume de vinhaça por diluição (SILVA et al., 2017). Diante disso, as avaliações foram conduzidas utilizando-se o sistema de fornecimento de calor para a coluna com refeedores.

4.1.1 Destilação convencional

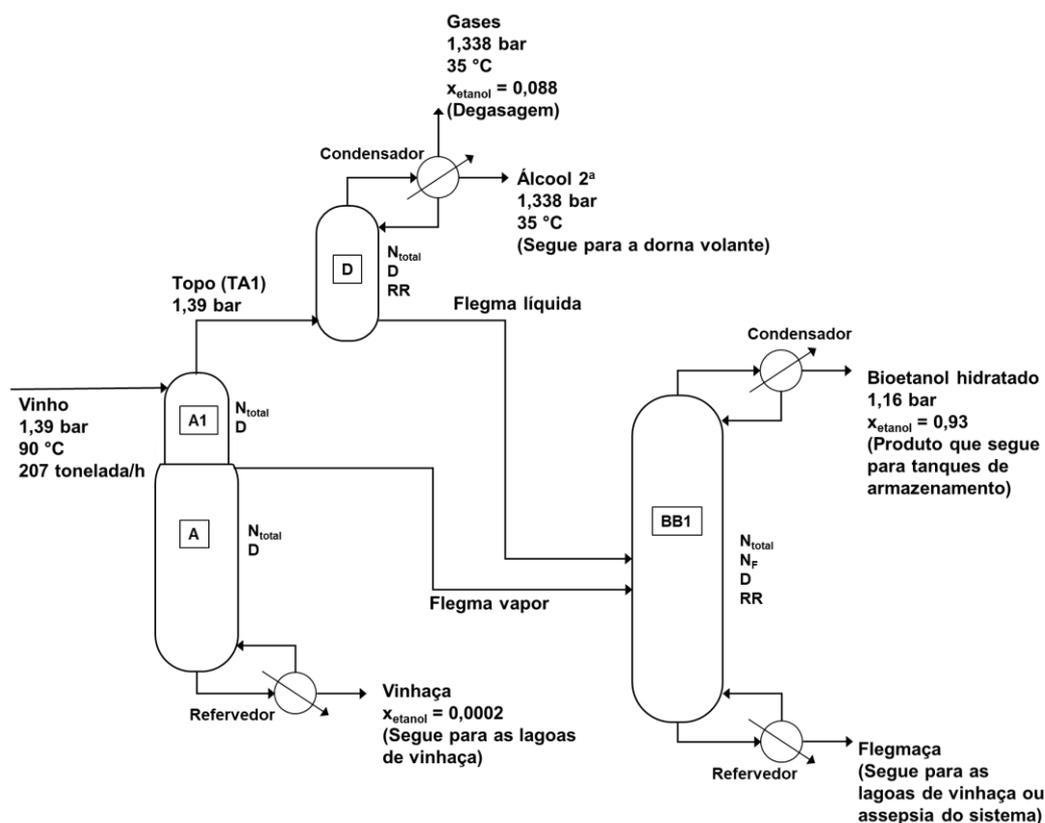
O processo convencional utilizado para a produção de bioetanol hidratado foi, inicialmente, estruturado conforme apresentado por Dias (2008) e (2011), Palacios-Bereche et al. (2015) e Junqueira (2010). Primeiramente, a simulação foi resolvida pelo modelo de equilíbrio de estágios. A estrutura do processo foi composta de um sistema de destilação formado por um segmento de esgotamento do vinho (coluna A), epuração do vinho (coluna A1) e concentração do álcool de segunda (coluna D). O conjunto de retificação proposto pela literatura foi constituído por uma única coluna (BB1) com a união das colunas B e B1, ambas com mesmo diâmetro, conforme apresentado por Dias

(2008), Palacios-Bereche et al. (2015) e Junqueira (2010). Depois, tendo como base os resultados com esta configuração inicial, a simulação foi analisada considerando-se o consumo energético dos refeedores, liberação energética dos condensadores, o estágio de alimentação das correntes, número total de estágios de destilação e a razão de refluxo. O processo de análise foi conduzido para ambos os modelos de equilíbrio e de não equilíbrio de estágios.

No caso da coluna de epuração A1, a alimentação do vinho acontece no primeiro estágio (topo da coluna), ressalta-se que esta coluna não possui condensador, pois se trata de uma seção do conjunto de colunas. Por meio da utilização da função de definição de seções de internos do simulador Aspen Plus®, foi possível, dentro de uma mesma coluna, definir os diferentes diâmetros requeridos para as colunas A e A1. Assim, a coluna AA1 foi constituída por dois conjuntos de seção de estágios, sendo o superior (A1) do primeiro ao sétimo ou oitavo estágios e o inferior (A) com os demais estágios da coluna até o fundo, incluindo o refeedor. A corrente lateral de saída de vapor de flegma foi localizada no 9º estágio. Esta coluna foi avaliada em função do número total de estágios, vazão de vinhaça produzida, razão de refluxo, fração mássica de etanol na corrente de vapor de flegma e energia requerida no refeedor. Além disso, nesta coluna foi utilizada a função de especificação do simulador para manter a fração mássica de etanol na corrente de vinhaça igual a 0,0002, a variável selecionada para atingir esta especificação foi a vazão de destilado. Conforme descrito na revisão bibliográfica, a vinhaça é utilizada para fertirrigação das lavouras, desta forma, ela é encaminhada para as lagoas de vinhaça para posteriormente ser bombeada até o campo. Os demais produtos do conjunto AA1 são a corrente de vapor de flegma que alimenta a coluna BB1 e a corrente de topo da coluna AA1 que é alimentada no estágio de fundo da coluna D.

Ressalta-se que as colunas AA1 e D pertencem ao mesmo conjunto do sistema de destilação, enquanto a coluna BB1 constitui o sistema de retificação (DIAS, 2008). A Figura 10 apresenta um diagrama do processo utilizado na simulação do sistema de destilação convencional com indicação dos principais dados de entrada do processo e variáveis, além da indicação do destino das correntes de produtos. Ainda, destaca-se que a condição de temperatura e pressão da corrente de alimentação e as pressões das colunas foram propostas de acordo com o estudo de Palacios-Bereche et al. (2015).

Figura 10 – Sistema de destilação convencional para produção de bioetanol hidratado.



Fonte: Autoria própria.

X_{etanol} representa a fração mássica de etanol na corrente, RR representa a razão de refluxo, D representa o diâmetro da coluna, N_{total} representa o número total de estágios da coluna, N_F representa o estágio de alimentação.

A coluna D, denominada de coluna de concentração de álcool de segunda, possui um condensador parcial, que produz duas correntes de produto no topo, sendo a corrente de álcool de segunda como o produto em fase líquida e a corrente não condensada para de eliminação de impurezas voláteis presentes no vinho. Esses gases constituem impurezas como gás carbônico e sua remoção é chamada de degasagem (BESSA, 2012). Para se obter essas duas correntes no topo, foi utilizado um condensador parcial na temperatura de 35 °C, possibilitando a produção de uma corrente de etanol de segunda com fração mássica entre 0,85 e 0,9 de etanol e uma corrente de saída de voláteis com fração mássica de etanol de aproximadamente 0,08 (BATISTA, 2008; PALACIOS-BERECHE et al., 2015).

O álcool de segunda é um produto com composição rica em etanol que também possui componentes voláteis que não saíram do sistema na degasagem (JUNQUEIRA, 2010). Ressalta-se que a corrente de álcool de segunda, convencionalmente, é

encaminhada de volta para a dorna volante, onde, misturada com os demais constituintes do vinho, alimenta o sistema de destilação. No caso das simulações deste estudo, a corrente de álcool de segunda não foi reciclada, pois já se está considerando uma composição do vinho proveniente da dorna volante, ou seja, o álcool de segunda já está contabilizado na concentração de etanol do vinho que alimenta o sistema. A coluna D foi avaliada em função do número total de estágios de destilação, energia liberada no condensador e fração mássica de etanol nas correntes de gases, etanol de segunda e flegma líquida. No fundo da coluna D é obtida a corrente de flegma líquida que alimenta a coluna BB1.

A coluna BB1 foi simulada com a especificação de pureza da corrente de topo igual a 0,93 em fração mássica de etanol, esta especificação foi definida variando-se a vazão de destilado. Ainda, a coluna BB1 foi avaliada em função da razão de refluxo e dos estágios de alimentação das correntes de flegma líquida e vapor. A corrente de flegma gerada também é quase livre de etanol, com fração mássica de etanol inferior a 0,0002. Esta corrente de flegma é destinada para assepsia do sistema, e sua quantidade remanescente é utilizada junto com a vinhaça em fertirrigação das lavouras de cana.

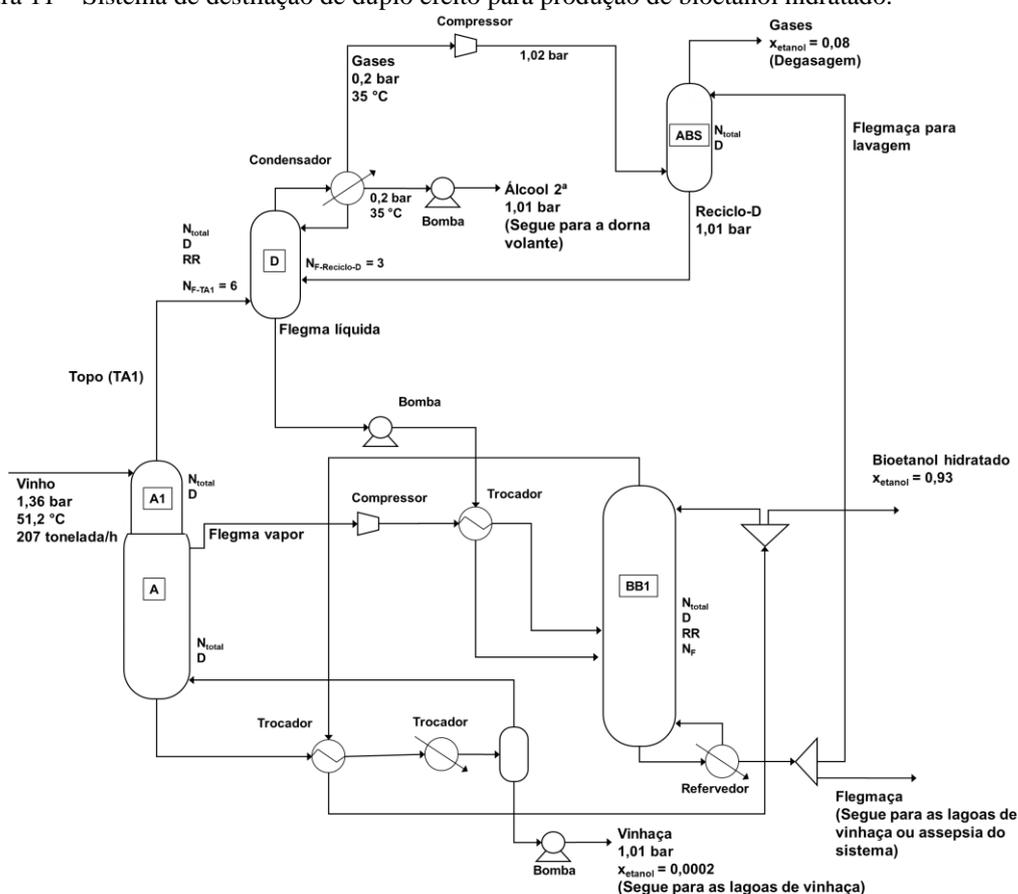
Considerando-se os estudos de Dias (2008) e Junqueira (2010), algumas outras condições foram fixadas, como a pressão de 1,39 bar no topo da coluna AA1 com a perda de carga por estágio de 0,00676 bar, a pressão de 1,338 bar no topo da coluna D, com perda de carga de 0,00416 bar por estágio e no topo da coluna BB1, a pressão de 1,16 bar, com perda de carga igual a 0,00428 bar por estágio.

4.1.2 Destilação duplo efeito

No caso do sistema de destilação duplo efeito, o processo foi proposto com as mesmas colunas descritas para a destilação convencional AA1, D, BB1 além de uma coluna absorvedora (ABS), proposto com condições de pressão do processo e temperatura de alimentação do vinho conforme apresentado por Palacios-Bereche et al. (2015) (Figura 11). Entretanto, com algumas características diferentes. Com base nos estudos de Dias (2008) e Junqueira (2010) as colunas AA1 e D operam em pressão de aproximadamente 0,2 bar, isso resulta em uma diminuição da temperatura no interior da

coluna. Assim, é possível realizar uma integração energética entre o retervedor da coluna AA1 (temperatura de aproximadamente 64 °C) e o condensador da coluna BB1 (temperatura de aproximadamente 81 °C). Desta forma, foi utilizado um trocador de calor para realizar esta integração energética, de forma que este equipamento funciona como condensador total para a corrente de topo da coluna BB1 e retervedor para a coluna AA1. Porém, além desta integração energética, foi necessário utilizar um segundo trocador de calor, para se atingir a fração de vapor requerida no fundo da coluna AA1.

Figura 11 – Sistema de destilação de duplo efeito para produção de bioetanol hidratado.



Fonte: Autoria própria.

x_{etanol} representa a fração mássica de etanol na corrente, RR representa a razão de refluxo, D representa o diâmetro da coluna, N_{total} representa o número total de estágios da coluna, N_F representa o estágio de alimentação.

Ainda, a mesma especificação de fração mássica de etanol na vinhaça utilizada no sistema convencional foi aplicada para o sistema de duplo efeito, que foi a corrente de vinhaça com fração mássica de etanol igual a 0,0002 variando-se a vazão de

destilado. Outra característica deste sistema é que devido à baixa pressão das colunas AA1 e D, o sistema de duplo efeito também requer a utilização de bombas e compressores nas correntes de saída destas colunas.

Com relação à saída de impurezas voláteis do sistema, a baixa pressão de operação da coluna D implica em perdas de etanol na corrente de saída de topo desta coluna. Assim, a degasagem, precisa ser realizada por meio de uma coluna absorvedora (PALACIOS-BERECHE et al., 2015). A coluna absorvedora recebe como alimentação em seu fundo a corrente de gases com etanol que sai do topo da coluna D. Ainda, uma corrente de flegmaça é alimentada no topo da coluna absorvedora. Este processo é chamado de lavagem dos gases e resulta em uma corrente de topo rica em gases como gás carbônico, com baixa fração mássica de etanol (0,08) e uma corrente de fundo líquida contendo o etanol recuperado (PALACIOS-BERECHE et al., 2015). Esta corrente de fundo retorna como reciclo para a coluna D, sendo alimentada no terceiro estágio, de forma a garantir a recuperação do etanol. Já a corrente de topo da coluna absorvedora elimina os contaminantes voláteis do sistema. A fração mássica de etanol na corrente de saída de gases (0,08) foi definida uma especificação na coluna absorvedora, esta especificação foi atingida variando-se a vazão de flegmaça de lavagem alimentada na coluna, sendo esta fração mássica baseada no estudo de Palacios-Bereche et al. (2015).

Ainda, no sistema de destilação duplo efeito, a corrente de flegma líquida proveniente da coluna D troca calor com a corrente de flegma vapor proveniente da coluna AA1 antes de serem alimentadas na coluna BB1. Conforme mencionado anteriormente, a coluna BB1 tem seu condensador integrado com o refeedor da coluna AA1, mas suas condições operacionais, como perfil de temperatura e pressão, são muito similares ao do sistema convencional, possibilitando a obtenção de uma corrente de etanol em fração mássica de 0,93, dentro da especificação de pureza de bioetanol hidratado. Assim como na simulação da destilação convencional, utilizou-se uma especificação para esta fração mássica ser atingida variando-se a vazão de destilado. A forma de análise das colunas foi conduzida conforme descrito para o sistema convencional, com a inclusão de uma análise para a coluna absorvedora.

4.2 PRODUÇÃO DE BIOETANOL ANIDRO

No processo de destilação extrativa foi avaliado um solvente convencional, o etilenoglicol e um DES, o ChCl:Ureia (1:2). Pelo fato de a mistura dos componentes que formam o solvente ChCl:Ureia (1:2) não estar descrita como um componente no simulador, foi necessário inserir as propriedades características deste solvente no ambiente de simulação. No simulador, o DES foi inserido como um componente convencional. Além disso, também foi necessário validar o seu equilíbrio termodinâmico na mistura com água e etanol para que se garantisse a utilização de um modelo termodinâmico representativo para a mistura. Ainda, nesta seção são apresentados os dados de entrada utilizados para a destilação extrativa e um detalhamento das análises realizadas. Por fim, a comparação com o processo de adsorção em peneira molecular é detalhada.

4.2.1 Caracterização do ChCl:Ureia (1:2) no ambiente de simulação e propriedades da mistura

O solvente ChCl-Ureia (1:2), apesar de ser uma mistura, pode ser considerado como um único componente no ambiente de simulação (PENG et al., 2017). Assim, este DES foi inserido como um componente convencional na simulação através da especificação de diferentes propriedades escalares e dependentes da temperatura para caracterizá-lo. Algumas de suas propriedades não podem ser medidas experimentalmente, isso porque os componentes que constituem este solvente se degradam antes de atingir a temperatura de ebulição (SHAHBAZ et al., 2011). Assim, considerando os estudos de Abbas e Binder (2010) e de Chemat et al. (2016) que apresentam a temperatura de degradação do ChCl-Ureia (1:2) de aproximadamente 210 °C, as temperaturas dos processos foram mantidas abaixo da temperatura de degradação. Devido à baixa pressão de vapor de ChCl:Ureia (1:2) apontada na literatura, ela foi considerada desprezível nas simulações.

Devido ao comportamento similar dos DES aos líquidos iônicos, as propriedades críticas destes podem ser preditas por métodos similares aos desenvolvidos para os líquidos iônicos, como é o caso do método de Lydersen–Joback–Reid modificado (ALKHATIB et al., 2020; SHAHBAZ et al., 2011; VALDERRAMA e ROBLES, 2007;

VALDERRAMA e SANGA, 2008). Os parâmetros usados para as propriedades escalares do ChCl-Ureia (1:2) foram obtidos por Mirza et al. (2015) através do método de Lydersen–Joback–Reid modificado e encontram-se na Tabela 5. As propriedades dependentes da temperatura usadas no simulador são mostradas na Tabela 6. Ainda, o Apêndice A traz explicações detalhadas sobre as etapas de inserção de um novo componente no simulador.

Tabela 5 – Parâmetros do ChCl-Ureia (1:2) de acordo com Mirza et al. (2015)

Propriedade	ChCl-Ureia (1:2)
Massa molar [g/mol]	86,58
Temperatura de ebulição [K]	445,6
Temperatura crítica [K]	644,4
Pressão crítica [bar]	49,35
Volume crítico [cm ³ /mol]	254,37
Fator acêntrico - ω	0,661

Fonte: Mirza et al., 2015.

Tabela 6 – Propriedades dependentes da temperatura de ChCl:Ureia (1:2), água e etanol

(Continua)

Viscosidade (η) [mPa·s]							Faixa T (K)
Substância/Ref	Equação	A	B	C	D	E	
ChCl:Ureia (1:2) ^a	$\eta = \exp(A + B/T)$	-15,818	6674,284	-	-	-	298,15 - 353,15
Água ^b	$\eta = \exp(A + B/T + C \cdot \ln T + D \cdot T^E)$	-45,9352	3703,6	5,866	-5,88·10 ⁻²⁹	10	273,16 - 646,15
Etanol ^b	$\eta = \exp(A + B/T + C \cdot \ln T + D \cdot T^E)$	14,7828	781,98	-3,0418	-	-	200 - 440
Capacidade calorífica do líquido (Cp) [J/(mol·K)]							Faixa T (K)
Substância/Ref	Equação	A	B	C	D	E	
ChCl:Ureia (1:2) ^a	$C_p = A + B \cdot T$	109,586	0,2324	-	-	-	303,15 - 353,15
Capacidade calorífica do gás ideal (Cp) [J/(mol·K)]							Faixa T (K)
Substância/Ref	Equação	A	B	C	D	E	
Água ^b	$C_p = A + B \cdot [(C/T)/\sinh(C/T)]^2 + D \cdot [(E/T)/\cosh(E/T)]^2$	33,363	26,79	2610,5	8,896	1169	100 - 2273,15
Etanol ^b	$C_p = A + B \cdot [(C/T)/\sinh(C/T)]^2 + D \cdot [(E/T)/\cosh(E/T)]^2$	49,2	145,77	1662,8	93,9	744,7	273,15 - 1500
Volume molar (V)							Faixa T (K)
Substância/Ref	Equação	A	B	C	D	E	
ChCl:Ureia (1:2) ^{a*}	$V [\text{cm}^3/\text{mol}] = A + B \cdot T$	62,677	0,0324	-	-	-	298,15 - 353,15
Água ^b	$V [\text{mol}/\text{cm}^3] = A + B \cdot t^{0,35} + C \cdot t^{2,3} + D \cdot t + E \cdot t^{4,3}$	0,01786	0,058606	-0,095396	0,21389	-0,1412	273,16 - 647,1
Etanol ^b	$V [\text{mol}/\text{cm}^3] = A/[B^{1+(1-T/C)^b}]$	0,001628	0,27469	514	0,23178	-	159,05 - 514

Tabela 6 – Propriedades dependentes da temperatura de ChCl:Ureia (1:2), água e etanol

(Conclusão)

Tensão superficial (σ)		A	B	C	D	E	Faixa T (K)
Substância/Ref	Equação						
ChCl:Ureia (1:2) ^c	σ [N/m] = $A \cdot (1 - Tr)^B$	0,0924	0,6043	-	-	-	300 - 340
Água ^b	σ [dyne/cm] = $A \cdot (1 - Tr)^{B + C \cdot Tr + D \cdot Tr^2}$	177,66	2,567	-3,3377	1,9699	-	273,16 - 647,1
Etanol ^b	σ [dyne/cm; T (°C)] = $A + B \cdot T + C \cdot T^2 + DT^3$	24,1005	-0,0775	-0,0001	-	-	273,15 - 503,15
Entalpia de vaporização ($\Delta H(T)$)		A	B	C	D	E	Faixa T (K)
Substância/Ref	Equação						
ChCl:Ureia (1:2) ^o	$\Delta H(T)$ [J/mol] = $A \cdot [(1 - T/Tc)/(1 - B/Tc)]^C$	41956,2	445,6	0,38	-	-	293,15 - 433,15
Água ^b	$\Delta H(T)$ [cal/mol] = $A \cdot (1 - Tr)^{B + C \cdot Tr + D \cdot Tr^2}$	13518,7	0,61204	-0,6257	0,3988	-	273,16 - 647,1
Etanol ^b	$\Delta H(T)$ [cal/mol] = $A \cdot (1 - Tr)^{B + C \cdot Tr + D \cdot Tr^2}$	15723,5	1,1905	-1,7666	1,0012	-	159,05 - 514
Pressão de vapor (Pv) [bar]		A	B	C	D	E	Faixa T (K)
Substância/Ref	Equação						
ChCl:Ureia (1:2) [▪]	$Pv = \exp(A + B/T + C \cdot \ln T + D \cdot T^E)$	$-1 \cdot 10^{20}$	-	-	-	-	-
Água ^b	$Pv = \exp(A + B/T + C \cdot \ln T + D \cdot T^E)$	62,1361	-7258,2	-7,3037	$4,17 \cdot 10^{-6}$	2	273,16 - 647,1
Etanol ^b	$Pv = \exp(A + B/T + C \cdot \ln T + D \cdot T^E)$	61,7911	-7122,3	-7,1424	$2,89 \cdot 10^{-6}$	2	159,05 - 514

Fontes: ^a Chemat et al. (2016). ^b Aspen Plus® Database Pure 36. ^c Ma et al. (2018). * Volume molar obtido por uma linearização dos dados de densidade da literatura. ^o Propriedade estimada pela ferramenta de estimativa do Aspen Plus® usando o método de Vetere. [▪] Valor usado para indicar pressão de vapor desprezível no Aspen Plus®.

$t = 1 - T/Tc$; $Tr = T/Tc$; T é a temperatura; Tc é a temperatura crítica; A unidade de temperatura é Kelvin quando não estiver indicada outra.

Na Tabela 7 são mostrados os métodos usados pelo simulador no cálculo das propriedades da mistura para a fase líquida.

Tabela 7 – Métodos usados pelo simulador para propriedades da mistura de fase líquida

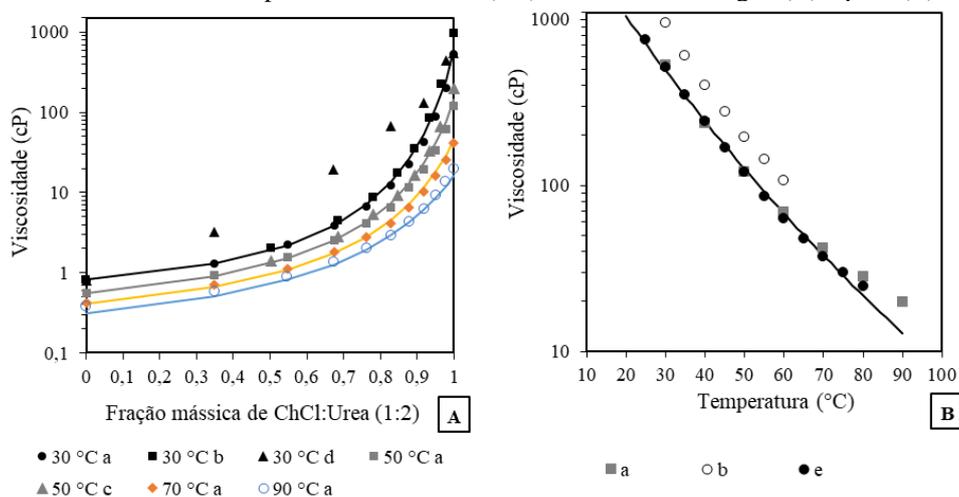
Propriedade	Método
Volume molar da mistura líquida	Modelo Rackett
Viscosidade da mistura líquida	Modelo de Andrade
Condutividade térmica da mistura líquida	Modelos de Sato Riedel e Vredeveld
Coefficiente de difusão efetivo de um componente na diluição infinita em uma mistura líquida	Modelo Wilke-Chang
Tensão superficial da mistura líquida	Power law mixing rule

Em relação aos métodos apresentados na Tabela 7, foram encontrados na literatura dados experimentais para viscosidade dinâmica. Os outros modelos foram previstos pelo simulador pelos métodos indicados sem inserir parâmetros. Considerando a disponibilidade de dados experimentais de viscosidade dinâmica, os parâmetros binários para o par água-ChCl:Ureia (1:2) ($A_{ij} = 17,759$ e $B_{ij} = -6059,911$) foram obtidos por uma regressão de dados da literatura variando de 20 °C a 90 °C e composição mássica de 0 a 100 % de ChCl:Ureia (1:2) (JI et al., 2013; SHAH e MJALLI, 2014; XIE et al., 2014; YADAV e PANDEY, 2014). Para os pares restantes, A e B foram definidos como 0. No modelo de Andrade para a viscosidade do líquido (Equação 28), A_{ij} e B_{ij} são os parâmetros binários, n é o número de componentes, i e j são componentes diferentes e f é a fração molar de cada componente. As unidades de temperatura estão em Kelvin e a unidade de viscosidade dinâmica está em mPa·s.

$$\eta^l = \exp \left\{ \sum_{i=1}^n f_i \cdot \ln(\eta_i) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n [(A_{ij} + B_{ij}/T) \cdot f_i \cdot f_j] \right\} \quad (28)$$

A Figura 12 A apresenta os resultados do modelo de viscosidade (linhas contínuas) comparados com dados experimentais da literatura (símbolos) para a viscosidade da mistura de água e ChCl:Ureia (1:2) em diferentes temperaturas. Percebe-se que este modelo apresentou uma ótima representação para a viscosidade dinâmica do ChCl:Ureia (1:2) com água. A Figura 12 B também mostra a viscosidade do ChCl:Ureia (1:2) em função da temperatura como um componente puro previsto pelo modelo indicado na Tabela 6.

Figura 12 – Viscosidade do componente ChCl:Ureia (1:2) em mistura com água (A) e puro (B)



Fontes dos dados experimentais: **a** - Yadav e Pandey (2014); **b** - Xie et al. (2014); **c** - Ji et al. (2013); **d** - Shah e Mjalli (2014); **e** - Chemat et al. (2016).

4.2.2 Avaliação termodinâmica das misturas ternárias de água, etanol e etilenoglicol e água, etanol e ChCl:Ureia (1:2)

O equilíbrio líquido-vapor de todos os sistemas avaliados foi descrito pelo modelo de atividade *Non-Random Two-Liquid* (NRTL) para a fase líquida e a equação de estado ideal do gás para a fase vapor. Os parâmetros para simulação utilizando etilenoglicol como solvente foram obtidos no banco de dados Aspen Plus® (APV100 VLE-IG) (Tabela 8). O diagrama de fases pseudo-binário para o sistema com etanol e água nas concentrações de 10, 20 e 30 % em massa de etilenoglicol é mostrado na Figura 13 A, e o diagrama de fase binário de água e etilenoglicol é mostrado na Figura 13 B.

Tabela 8 Parâmetros de interação binária do modelo de atividade NRTL para descrever o equilíbrio líquido-vapor do sistema com etilenoglicol.

i	j	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}	α_{ij}	Fonte
Água	Etanol	3,4578	-0,8009	-586,081	246,18	0,3	a
Etanol	Etilenoglicol	14,842	-0,1115	-4664,41	157,594	0,47	a
Água	Etilenoglicol	0,3479	-0,0567	34,8234	-147,137	0,3	a

$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \cdot \tau_{ij})$; $\tau_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T$; Temperatura em Kelvin.

Fonte dos parâmetros: a - ASPEN PLUS® DATABASE - APV100 VLE-IG

De acordo com Peng et al. (2017), no caso de ChCl:Ureia (1:2), os parâmetros de interação obtidos pelos subsistemas binários não representam com precisão o sistema pseudo-binário. Portanto, assim como mostrado por Peng et al. (2017), dois conjuntos de parâmetros de interação são necessários para o par água-ChCl:Ureia (1:2). Assim, os parâmetros do modelo NRTL 1 definidos na Tabela 9 foram obtidos por Peng et al. (2017) a partir do equilíbrio líquido-vapor pseudo-binário (Figura 13 C), e estes foram usados neste estudo para a coluna de destilação extrativa com ChCl:Ureia (1:2) como solvente.

Os parâmetros do modelo NRTL 2 (Tabela 9) foram obtidos por Peng et al. (2017) a partir do subsistema binário e estes foram usados para a simulação da seção de recuperação de solvente. A Figura 13 D mostra o diagrama de fase binário de água e ChCl:Ureia (1:2) para os modelos NRTL 1 e 2. Em alta concentração de ChCl:Ureia (1:2), observa-se que o NRTL 1 não apresenta grande consistência com os dados experimentais do diagrama binário (Figura D), justificando a utilização do modelo

NRTL 2 para descrever a seção de recuperação de ChCl:Ureia (1:2), que é rica em quantidade deste solvente.

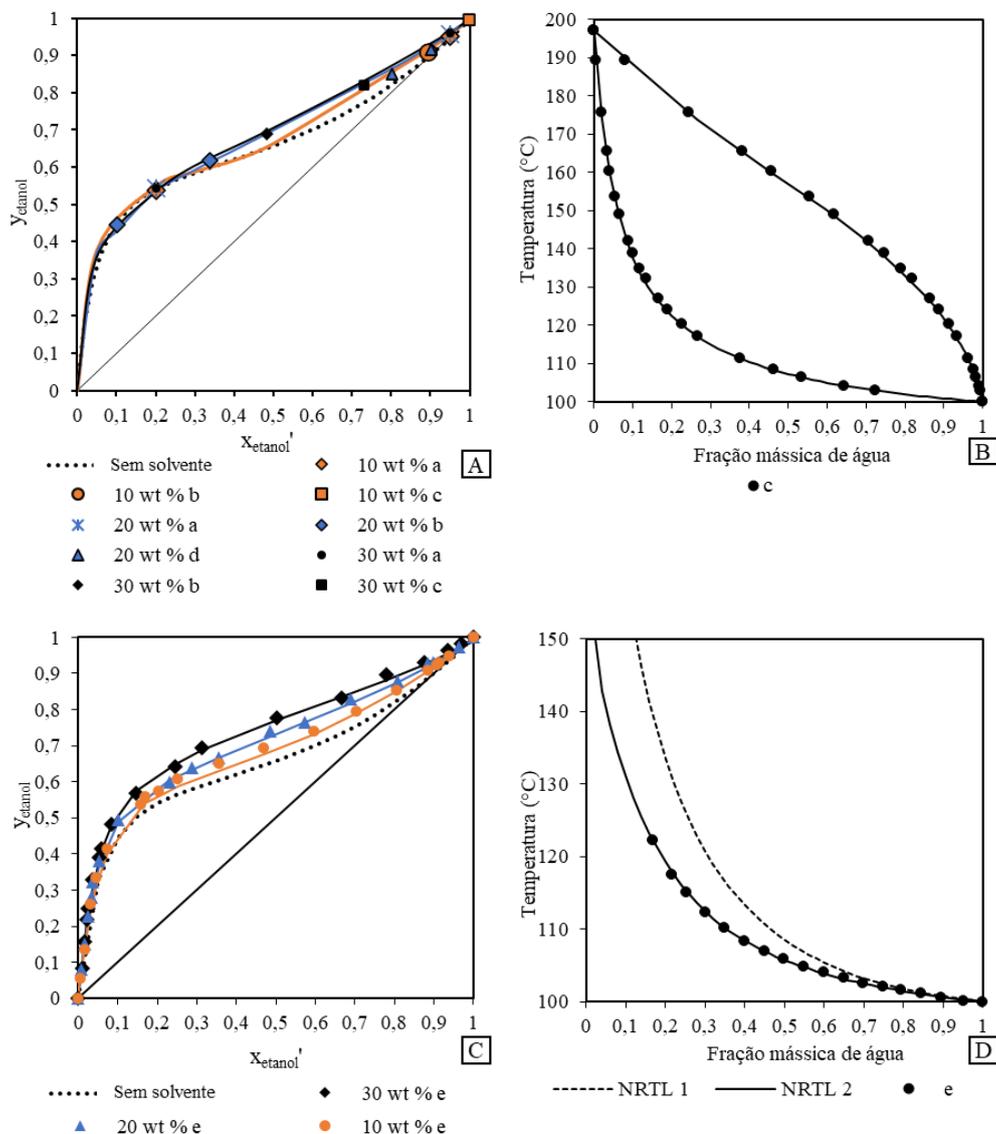
Tabela 9 – Parâmetros de interação binária do modelo de atividade NRTL para descrever o equilíbrio líquido-vapor do sistema com ChCl:Ureia (1:2) na seção de destilação extrativa (NRTL 1) e na seção de recuperação de solvente (NRTL 2).

NRTL (1) – seção de destilação extrativa do sistema com ChCl:Ureia (1:2)							
i	j	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}	α_{ij}	Fonte
Água	Etanol	0	0	613,423	-29,228	0,3	a
Etanol	ChCl:Ureia (1:2)	0	0	7698,22	502,646	0,3	a
Água	ChCl:Ureia (1:2)	0	0	145,898	-672,841	0,3	a
NRTL (2) – seção de recuperação de solvente do sistema com ChCl:Ureia (1:2)							
i	j	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}	α_{ij}	Fonte
Água	Etanol	0	0	494,227	148,304	0,6	a
Etanol	ChCl:Ureia (1:2)	0	0	695,694	-47,029	0,3	a
Água	ChCl:Ureia (1:2)	0	0	-454,174	1311,643	0,3	a

$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \cdot \tau_{ij})$; $\tau_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T$; Temperatura em Kelvin.

Fonte: a- Peng et al. (2017)

Figura 13 - Diagramas de fases pseudo-binário das misturas de água e etanol com os solventes etilenoglicol (A) e ChCl:Ureia (1:2) (C) e diagramas de fases binários de água com etilenoglicol (B) e ChCl:Ureia (1:2) (D) e na pressão de 1,013 bar



Fontes dos dados experimentais: a - Zhang et al. (2016); b - Pla-Franco et al. (2013); c - Kamihama et al. (2012); d - Dai et al. (2014); e - Peng et al. (2017). x_{etanol} é a fração molar do etanol na fase líquida sem considerar a fração solvente; y_{etanol} é a fração molar do etanol na fase de vapor. Linhas representam o resultado com cada um dos modelos NRTL e símbolos representam os pontos experimentais indicados.

Para ambos os solventes, os modelos de atividade NRTL selecionados mostraram consistência com os dados experimentais, no caso do etilenoglicol com um único modelo e no caso do ChCl:Ureia (1:2) com o modelo NRTL 1 para a seção de destilação e NRTL 2 para a seção de recuperação do solvente. É possível observar que ChCl:Ureia (1:2) (Figura 13 C) tem um efeito maior na volatilidade relativa da mistura

de etanol e água do que o etilenoglicol (Figura 13 A). Além disso, em comparação com o diagrama de fases binário da água com etilenoglicol (Figura 13 B), a não-volatilidade do ChCl:Ureia (1:2) pode afetar a recuperação do solvente de forma positiva. Considerando o diagrama de fases binário da água com ChCl:Ureia (1:2) (Figura 13 D), percebe-se que não se encontra o ponto de ebulição do ChCl:Ureia (1:2), segundo Peng et al. (2017), isso se justifica devido à volatilidade desprezível desse solvente.

4.2.3 Avaliação preliminar de ChCl:Ureia (1:2) em comparação com etilenoglicol

Esta análise foi focada na determinação do solvente capaz de gerar maior economia energética no processo de destilação extrativa, além disso, também foi avaliada a vazão de solvente requerida para cada um dos solventes. Assim, os solventes etilenoglicol e ChCl:Ureia (1:2) foram comparados considerando-se uma coluna com 35 estágios teóricos à pressão atmosférica. Esta configuração foi proposta com base no projeto convencional de colunas de destilação extrativa para produção de bioetanol anidro (DIAS, 2008).

Nesta análise preliminar, a demanda de energia foi definida como a quantidade de energia necessária no refeedor da coluna de destilação extrativa dividida pela vazão em kmol de etanol anidro destilado. O objetivo aqui foi obter a demanda de energia mínima na etapa de destilação para cada vazão de solvente avaliada. A análise foi realizada utilizando o modelo de estágio de equilíbrio no modelo rigoroso de coluna (*Radfrac*), variando a razão de refluxo, o estágio de alimentação do bioetanol hidratado, o estágio de alimentação do solvente e sua vazão molar. Nesta seção adotou-se a base molar para condução das análises. Os limites considerados para cada variável e os parâmetros fixos de cada fluxo são mostrados na Tabela 10. Em todas as análises, o número total de estágios de destilação e a posição do estágio de alimentação consideram o condensador e o refeedor.

Tabela 10 – Parâmetros e intervalos das variáveis consideradas na análise de sensibilidade para comparação dos solventes etilenoglicol e ChCl:Ureia (1:2).

Corrente	Temperatura de alimentação (°C)	Pressão de alimentação (bar)	Fluxo molar alimentado (kmol/h)	Estágio de alimentação	Composição em fração molar	
ETH	74	1,4	100	9 - 34	Etanol	0,8
					Água	0,2
CC	165	1,24	18,0 - 31,2	2 - 17	ChCl:Ureia 1:2	0,986
					Água	0,014
EG	100	1,24	18,0 - 31,2	2 - 17	Etilenoglicol	0,986
					Água	0,014

ETH – Corrente de alimentação de etanol hidratado; CC – Corrente de alimentação de ChCl:Ureia (1:2); EG – Corrente de alimentação de etilenoglicol.

Para atingir o padrão anidro de pureza do etanol, duas especificações foram estabelecidas para a coluna de destilação em todos os cenários: a fração mássica de etanol no destilado de 0,993 e a recuperação de 99,98 % de etanol. Essas especificações foram alcançadas variando-se a razão de refluxo e a vazão do destilado. Ainda, como as simulações foram avaliadas em base molar, destaca-se também que a fração molar de etanol na corrente de destilado é igual a 0,9823 (equivalente a 0,993 em fração mássica da especificação). A perda de carga foi estimada no simulador em aproximadamente 0,012 bar por estágio em todos os cenários.

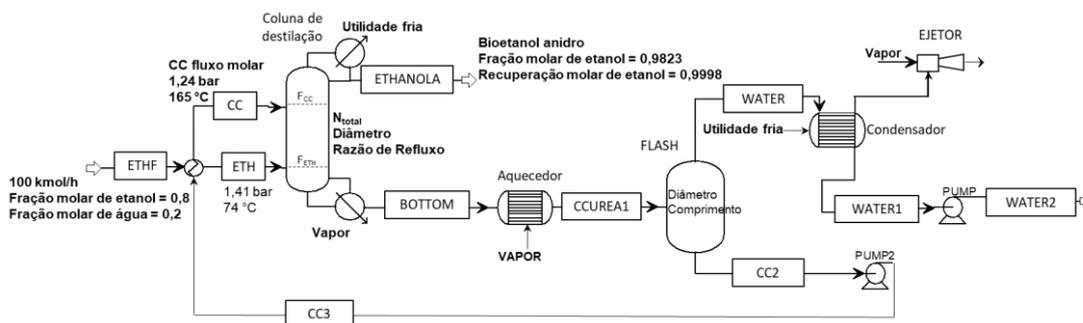
Como foi possível observar na Figura 13, a recuperação de ChCl:Ureia (1:2) é favorecida pela volatilidade desprezível deste solvente (PENG et al., 2017), assim espera-se que sua recuperação deva ser mais fácil de alcançar do que a recuperação de etilenoglicol. Gjineci et al. (2016) corroboram, em seu estudo experimental, que a recuperação de ChCl:Ureia (1:2) foi obtida por evaporação de água a vácuo. Além disso, considerando-se o diagrama pseudo-binário de ambos os solventes, para a mesma concentração de solvente, ChCl:Ureia (1:2) mostra um efeito maior na volatilidade relativa entre etanol e água, o que leva a um menor número de estágios de separação em comparação com etilenoglicol. Esses fatores podem indicar que o processo com ChCl:Ureia (1:2) pode resultar em menor custo do que o processo com etilenoglicol.

4.2.4 Otimização da desidratação do bioetanol utilizando ChCl:Ureia (1:2) considerando o modelo de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio

Na modelagem de estágios de não equilíbrio, os coeficientes de transferência de massa para pratos perfurados foram preditos pelo método de Chan e Fair (1984). Os coeficientes de transferência de calor foram calculados pelo método de Chilton e Colburn (TAYLOR e KRISHNA, 1993), e a área interfacial dos pratos pelo método de cálculo de pratos perfurados de Zuiderweg (1982). A inundação na coluna de destilação foi limitada a 80 %.

Devido à baixa volatilidade do ChCl:Ureia (1:2) (Figura 13 D), espera-se que sua recuperação seja facilmente realizada pela evaporação da água presente na mistura (RODRÍGUEZ et al., 2015). Portanto, a recuperação de ChCl:Ureia (1:2) foi simulada com o uso de um único estágio de equilíbrio (vaso flash). A Figura 14 mostra um fluxograma do processo indicando as principais variáveis consideradas na simulação. Também são apresentados os dados de entrada e, no caso da corrente de produto de etanol anidro, a especificação utilizada.

Figura 14 – Diagrama de fluxo do processo com as principais variáveis consideradas na simulação da destilação extrativa com o solvente ChCl:Ureia (1:2).



ETH - Alimentação de bioetanol hidratado; CC - alimentação de ChCl:Ureia (1:2); N_{total} - número total de estágios de destilação.

Fonte: Autoria própria.

Para ambos os modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio, foram consideradas as mesmas especificações da seção de destilação extrativa usada na avaliação preliminar: fração mássica de etanol no destilado igual a 0,993 e recuperação de 99,98 % do etanol alimentado. Essas especificações foram alcançadas variando-se a

razão de refluxo e o fluxo de destilado. Também foi assumida a mesma perda de carga, igual a 0,012 bar por estágio. A temperatura do flash foi ajustada em 178 °C para evitar a degradação do solvente, que ocorre acima de 210 °C (ABBAS e BINDER, 2010; CHEMAT et al., 2016). A coluna de destilação extrativa também opera em temperaturas inferiores a essa, atingindo no máximo, aproximadamente, 150 °C. A pressão do vaso flash foi definida para se obter uma fração mássica de ChCl:Ureia (1:2) de 0,997 (fração molar equivalente a 0,986) na corrente de produto líquido.

Ambos os modelos foram avaliados e comparados em termos do número total de estágios de destilação para a coluna de destilação extrativa, quantidade de solvente necessária, estágio de alimentação de bioetanol hidratado e de solvente, razão de refluxo, energia exigida pelos condensadores, refeedor, aquecedor e ejetor, dimensões do vaso flash, CAPEX, OPEX e TAC. A energia foi detalhada como a quantidade total de energia de resfriamento e aquecimento, correspondendo às utilidades de água e vapor, respectivamente. O foco foi encontrar a configuração da coluna de destilação extrativa que resultasse no TAC mínimo, de acordo com as especificações de recuperação e pureza, considerando o custo da seção de destilação extrativa e da recuperação de solvente.

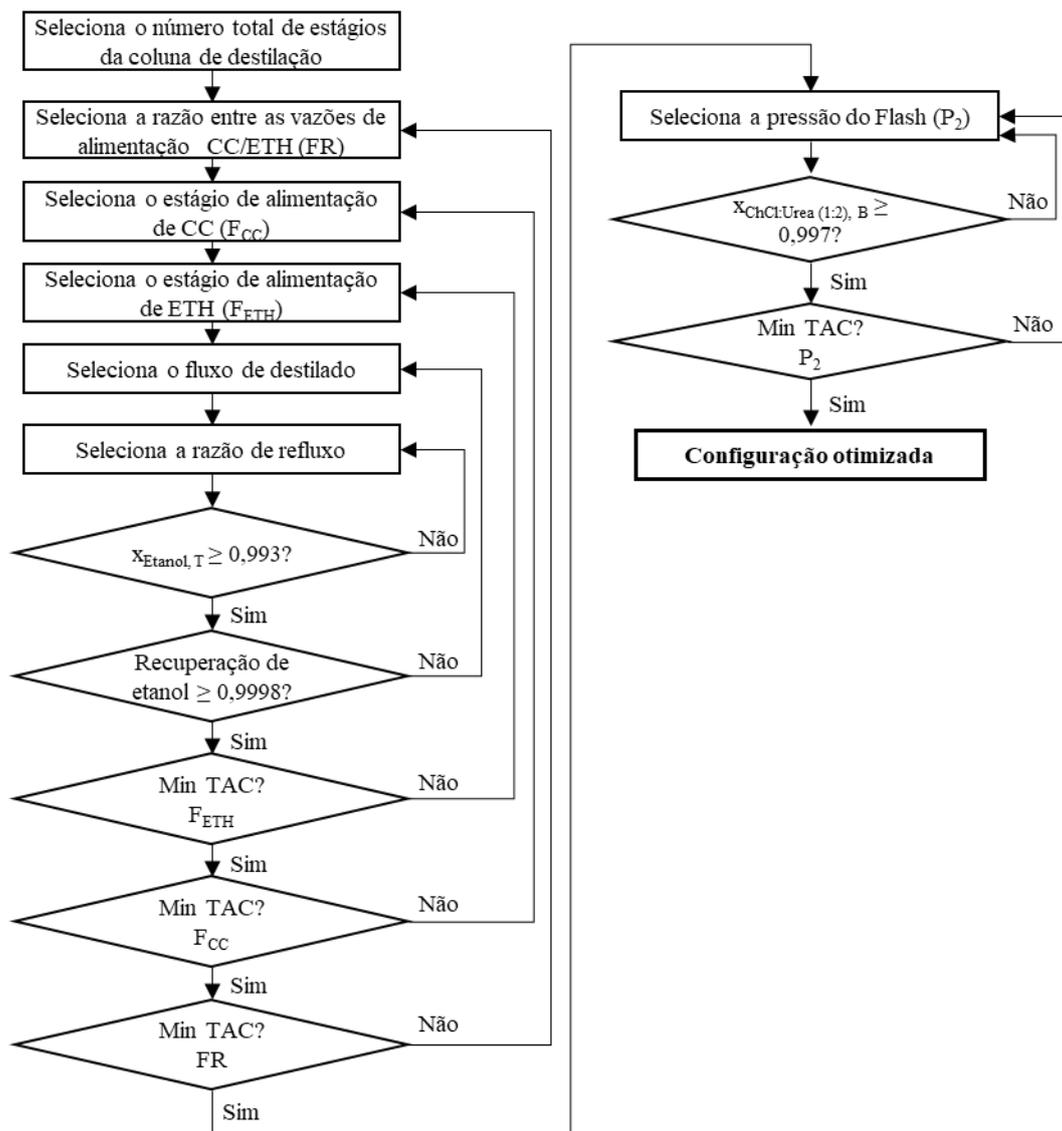
A otimização de cada modelo foi realizada a partir da análise de sensibilidade das variáveis da Tabela 11 e do método de busca direta, descrito pelo esquema do algoritmo da Figura 15 (DAI et al., 2019). Na análise do modelo de estágio de equilíbrio, o número total de estágios de destilação foi avaliado de 12 a 21 e na análise de não equilíbrio de 20 a 32.

Tabela 11 – Parâmetros e intervalos usados na análise de sensibilidade para a comparação e otimização do processo pelos modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio usando o solvente ChCl:Ureia (1:2).

Corrente	Temperatura de alimentação (°C)	Pressão de alimentação (bar)	Vazão molar (kmol/h)	Estágio de alimentação	Composição da corrente em fração molar	
ETH	74	1,41	100	4 - 27	Etanol	0,8
					Água	0,2
CC	165	1,24	18 – 22,4	2 - 12	ChCl:Ureia (1:2)	0,986
					Água	0,014

ETH - Alimentação de bioetanol hidratado; CC - Alimentação de ChCl:Ureia (1:2).

Figura 15 – Procedimento do algoritmo de otimização da seção de destilação extrativa e recuperação de solvente.



$X_{\text{Etanol, T}}$ é a fração mássica de etanol na corrente de destilado; $X_{\text{ChCl:Urea (1:2), B}}$ é a fração mássica de ChCl:Ureia (1:2) na corrente de fundo do flash de recuperação de solvente; ETH é a corrente de alimentação de bioetanol hidratado; CC é a corrente de alimentação de ChCl:Ureia (1:2).

Fonte: autoria própria, baseado em Dai et al. (2019).

4.2.5 Análise econômica do sistema de produção de etanol anidro por meio de destilação extrativa

O Custo Anual Total (TAC) foi estimado com as considerações de 200 dias de operação por ano (DANTAS et al., 2020), período de retorno de três anos e Índice de

Custo da Planta de Engenharia Química (CEPCI) do ano de 2019 (607,5) (JENKINS, 2019). As equações de projeto e de custo estão exibidas na Tabela 12. O refervedor, o aquecedor e os condensadores foram calculados com a equação do trocador de calor. O diâmetro da coluna foi estimado pelo método de dimensionamento iterativo do simulador Aspen Plus®.

Tabela 12 – Equações de projeto e de custos

Equipamento	Equação	Fonte	Unidades
Trocador de calor	$C_{\text{troc. calor}} = (607,5/113,7) \cdot 474,51 \cdot A^{0,65} \cdot (2,29 + 1,35 \cdot 3,75)$	a	C [USD]
	$A = Q/(U \cdot \Delta T_{LM})$		A [m ²]
	Condensador 1 e 2	U = 0,852 kW/(K·m ²)	b
	Refervedor e aquecedor	U = 0,568 kW/(K·m ²)	
Vaso	$C_{\text{vaso}} = (607,5/113,7) \cdot 937,174 \cdot D^{1,066} \cdot L^{0,802} \cdot (2,18 + 3,67)$	a	C [USD]; D [m];
	Coluna	$L = 1,2 \cdot 0,6096 \cdot (N_{\text{total}} - 2)$	b
	Flash	$L = 2,5 \cdot D$	c
		$D = 15300 \cdot (v_g \cdot \mu_g / (\rho_L - \rho_G))^{0,5}$	c
			[kg/ms]; v_g [m ³ /s];
Pratos	$C_{\text{pratos}} = (607,5/113,7) \cdot 97,179 \cdot D^{1,55} \cdot (L/1,2) \cdot (1,7 + 1)$	a	C [USD]
Ejetor	$C_{\text{ejetor}} = (607,5/500) \cdot 1690 \cdot S^{0,41}$	d	C [USD];
	Fator de dimensionamento	$S = (\text{Fluxo} + W)/P$	d
			Fluxo [lb/h] P [torr]
	Vazamento de ar	$W = 5 + [0,0298 + 0,03088 \cdot \ln(P) - 0,0005733 \cdot (\ln(P))^2] \cdot \text{Vol}^{0,66}$	d
			W [lb/h]; P [torr]; Vol [ft ³]
CAPEX	$\text{CAPEX} = C_{\text{condensador,1}} + C_{\text{condensador,2}} + C_{\text{refervedor}} + C_{\text{aquecedor}} + C_{\text{ejetor}} + C_{\text{vaso da coluna}} + C_{\text{vaso do flash}} + C_{\text{pratos}}$		CAPEX [USD]
OPEX	$\text{OPEX} = C_u \cdot u_{\text{condensador,1}} + C_u \cdot u_{\text{condensador,2}} + H_u \cdot u_{\text{refervedor}} + H_u \cdot u_{\text{aquecedor}} + H_u \cdot u_{\text{ejetor}}$		OPEX [USD/ano]; u [tonelada/ano]
	Utilidade fria	$C_u = 0,0157 \text{ USD/tonelada}$	c
	Utilidade quente	$H_u = 3,75 \text{ USD/tonelada}$	e
TAC	$\text{TAC} = \text{CAPEX}/3 + \text{OPEX}$		TAC [USD/ano]

Fontes: a – Douglas (1988); b – Luyben (2013); c – Turton et al. (2018); d – Seider et al. (2009); e - Dantas et al. (2020)

Com relação às utilidades, para o refulvedor, ejetor e aquecedor foi utilizado vapor saturado de média pressão nas condições de 183 °C e 10,082 bar com uma densidade de energia de 2020,24 MJ/tonelada. A estimativa do custo do vapor foi baseada em um cenário típico das usinas sucroalcooleiras brasileiras, em que o vapor é produzido para gerar eletricidade por meio de cogeração de energia (DANTAS et al., 2020). O preço do vapor de média pressão (3,75 USD/tonelada) foi proposto com base no estudo de Dantas et al. (2020), considerando neste cálculo a quantidade de energia elétrica que poderia ser produzida com este vapor na cogeração. A utilidade fria usada nos condensadores é água à 30 °C e 1,013 bar (TURTON et al., 2018) com uma densidade de energia de 41,72 MJ/tonelada. Tendo em vista que o solvente é recuperado para ser reutilizado no sistema, seu custo de não foi incluído na análise de TAC (ZHU et al., 2016).

4.2.6 Comparação com a purificação por peneira molecular

A comparação entre os processos de adsorção por peneira molecular e destilação extrativa para purificação de bioetanol anidro foi realizada considerando-se estudos da literatura que abordaram a aplicação do processo *pressure swing adsorption* (PSA). Para isso, foram considerados estudos que utilizaram a peneira molecular de zeólita do tipo 3A, a qual já foi apresentada na literatura como sendo apropriada para a purificação de bioetanol (HANCHATE et al., 2019; CHEN et al., 2014; FONSECA, 2011; AL-ASHEH et al., 2004).

Especificamente no estudo de Fonseca (2011), que já atuou no laboratório como orientada do coorientador deste estudo, foi apresentada uma avaliação completa do processo de adsorção em peneira molecular em ciclos PSA para produção de etanol anidro. Essa comparação levou em conta parâmetros como pureza do produto e recuperação do etanol alimentado. Além disso, as condições da corrente de alimentação do estudo de Fonseca (2011) são similares àquelas propostas para alimentação do sistema de destilação extrativa deste estudo. Assim, com esta avaliação comparativa, encerra-se a seção de análises propostas para os processos de produção de bioetanol anidro.

5 RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados desta pesquisa. Este capítulo está dividido em duas seções principais: produção de bioetanol hidratado e produção de bioetanol anidro. A seção de bioetanol hidratado apresenta as avaliações por meio do modelo de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio para a destilação convencional e de duplo efeito na produção de bioetanol hidratado de primeira e de segunda gerações.

Com relação à produção de bioetanol anidro, ressalta-se que o detalhamento da definição de modelos e propriedades para o processo com ChCl:Ureia (1:2), que também é considerado um resultado, já foi apresentado na seção de metodologia. Nesta seção de resultados é apresentada a comparação do processo de destilação extrativa com os solventes etilenoglicol e o ChCl:Ureia (1:2). Também são apresentados os resultados da otimização da destilação extrativa com o solvente ChCl:Ureia (1:2) e sua análise de custo e comparação com outros solventes. Por fim, é apresentada a comparação entre os processos de destilação extrativa e adsorção em peneira molecular para purificação de bioetanol anidro.

5.1 BIOETANOL HIDRATADO

O processo foi avaliado para a produção de bioetanol hidratado de primeira e de segunda gerações. Primeiro é apresentada uma análise termodinâmica do sistema considerando-se todos os componentes do vinho, inclusive em menor concentração, conforme detalhado por Batista et al. (2012) e apresentado na Tabela 2 da seção de metodologia. E, posteriormente, são apresentados os resultados dos sistemas de destilação convencional e de duplo efeito para ambas as gerações de bioetanol considerando-se a alimentação com os componentes em maior concentração, de acordo com Dias (2008) que também se encontra detalhada na Tabela 2 da seção de metodologia. Além disso, são apresentados os resultados dos processos avaliados por ambos os modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio.

5.1.1 Caracterização termodinâmica dos componentes do vinho na produção do bioetanol hidratado

A caracterização termodinâmica dos binários foi realizada para se identificar os pares de componentes do vinho centrifugado que formam azeótropo com a água e o etanol e também para se identificar a formação de equilíbrios de fases líquidas (Tabela 13). Também foram identificados azeótropos ternários e azeótropos binários entre outros pares de componentes (Tabela 14). Estes azeótropos foram identificados pela ferramenta *Azeotrope Search* do simulador Aspen Plus®.

Tabela 13 – Azeótropos binários identificados entre o bioetanol e água com demais componentes na pressão de 1 atm pelo modelo NRTL

Componentes		Temperatura (°C)	Fração molar		ELLV
			Etanol	Água	
Pares com etanol	Água	78,15	0,8952	0,1048	Não
	Acetato de metila	57,05	0,0048	-	Não
	Acetato de etila	71,81	0,4467	-	Não
Pares com água	Isopropanol	80,18	-	0,3272	Não
	Propanol	87,65	-	0,5751	Não
	Isobutanol	89,92	-	0,7078	Sim
	N-butanol	91,64	-	0,7651	Sim
	2-Butanol	87,35	-	0,6379	Sim
	3-Metil-1-Butanol	93,55	-	0,8416	Sim
	2-Metil-1-Butanol	91,71	-	0,8221	Sim
	1-Pentanol	94,42	-	0,8561	Sim
	1-Hexanol	95,51	-	0,8949	Sim
	Acetato de metila	56,98	-	0,0405	Sim
	Acetato de etila	70,99	-	0,4018	Sim
Furfural	96,92	-	0,8783	Sim	

ELLV – Equilíbrio líquido líquido vapor

Fonte: Simulador Aspen Plus®.

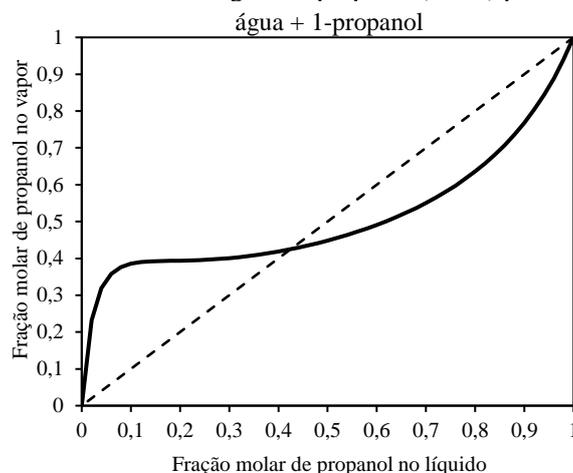
Tabela 14 – Azeótropos binários e ternários identificados entre demais componentes na pressão de 1 atm pelo modelo NRTL

Componentes			Temperatura (°C)	Fração molar		
<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>		<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>
Isopropanol	Acetato de etila	-	75,37	0,2882	0,7118	-
Acetona	Acetato de metila	-	55,60	0,5783	0,4217	-
Etanol	Acetato de etila	Água	70,80	0,1761	0,5327	0,1761
Água	N-butanol	2-Butanol	91,65	0,7645	0,2262	0,0093
Água	2-Metil-1-Butanol	N-butanol	91,81	0,8020	0,1037	0,0943
Água	2-Butanol	Propanol	87,67	0,5896	0,0681	0,3423

Fonte: Simulador Aspen Plus®

Dentre todos os pares avaliados, foram identificados azeótropos de mínimo e, em relação ao equilíbrio entre fases líquidas, foi identificada miscibilidade parcial heterogênea e homogênea. O azeótropo etanol e água, apresentado na Figura 4 da seção de revisão da literatura, é de mínimo, e aqui serão apresentados alguns dos outros azeótropos encontrados na caracterização dos binários avaliados nesse sistema com o modelo NRTL obtida pelo simulador Aspen Plus®. A mistura de água com 1-propanol (Figura 16) também forma um azeótropo de mínimo.

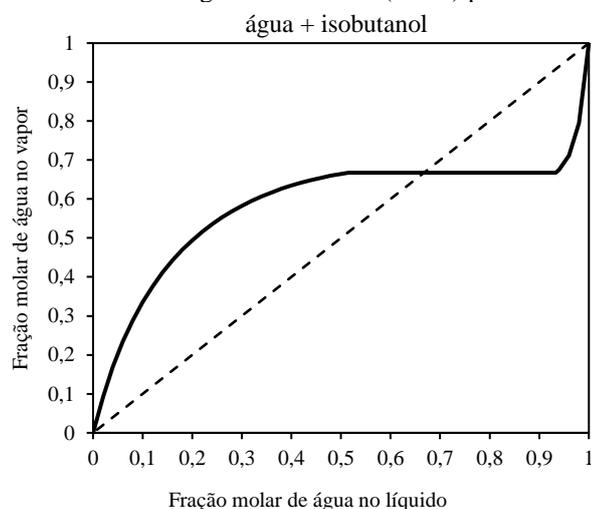
Figura 16 – Equilíbrio de fases da mistura de água e 1-propanol (1 atm) pelo modelo NRTL



Fonte: Autoria própria, obtido no Simulador Aspen Plus®.

A mistura de água e isobutanol (Figura 17) é um caso de miscibilidade parcial heterogênea.

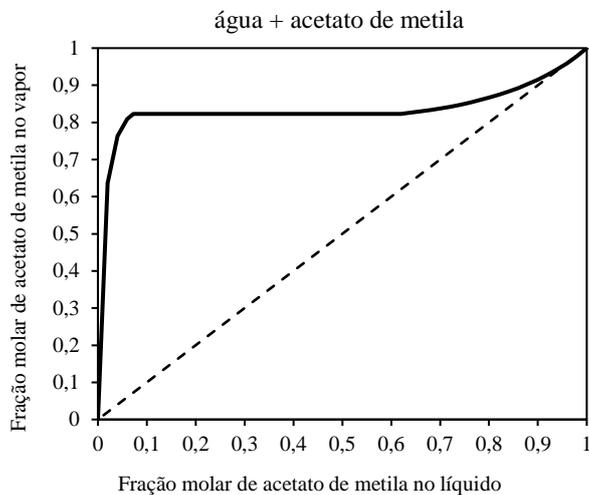
Figura 17 – Equilíbrio de fases da mistura de água e isobutanol (1 atm) pelo modelo NRTL



Fonte: Autoria própria, obtido no Simulador Aspen Plus®.

A mistura de água com acetato de metila possui miscibilidade parcial homogênea (Figura 18).

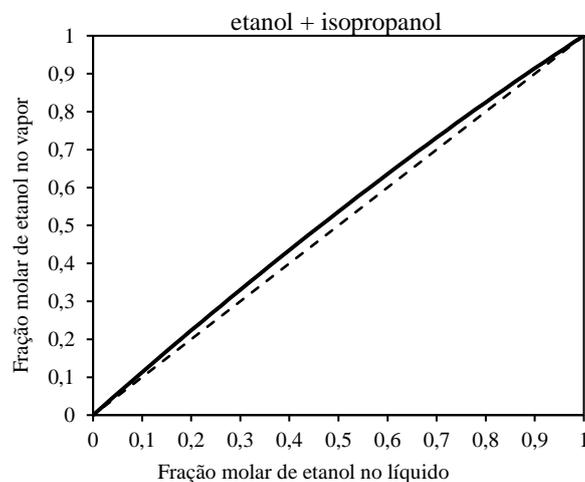
Figura 18 – Equilíbrio de fases da mistura de água e acetato de metila (1 atm) pelo modelo NRTL



Fonte: Autoria própria, obtido no Simulador Aspen Plus®.

A separação de fases é muito afetada pela volatilidade relativa dos componentes da mistura. Quanto maior é a volatilidade relativa entre eles, mais fácil é a separação. A volatilidade relativa (α_{ij}) é definida pela divisão entre as razões de equilíbrio do componente i e do componente de referência j , ou seja $\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j}$, onde $K_i = \frac{y_i}{x_i}$ e $K_j = \frac{y_j}{x_j}$, de forma que $\alpha_{ij} = \frac{y_i(1-x_i)}{x_i(1-y_i)}$. A mistura de etanol com isopropanol é um caso que apresenta baixa volatilidade relativa (Figura 19).

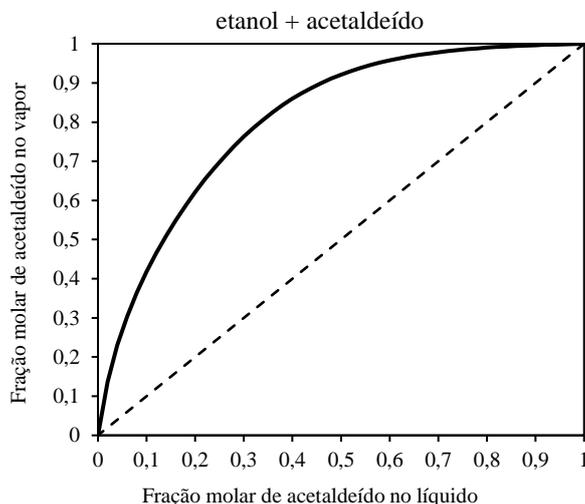
Figura 19 – Equilíbrio de fases da mistura de etanol e isopropanol (1 atm) pelo modelo NRTL



Fonte: Autoria própria, obtido no Simulador Aspen Plus®.

Ainda, na caracterização dos binários foram identificados pares que não formam azeótropo e que possuem volatilidade relativa elevada, como é o caso da mistura de etanol com acetaldeído (Figura 20).

Figura 20 – Equilíbrio de fases da mistura de etanol e acetaldeído (1 atm) pelo modelo NRTL



Fonte: Autoria própria, obtido no Simulador Aspen Plus®.

Essa caracterização termodinâmica foi parte das análises preliminares do trabalho e contribuem para o entendimento do sistema multicomponente. Assim, pode-se avaliar melhor o sistema para se conhecer a distribuição dos componentes nas correntes de topo e de fundo da destilação de bioetanol hidratado. Ressalta-se que a composição do vinho que alimenta os sistemas de destilação de bioetanol de primeira e de segunda geração foi baseada no estudo de Dias (2008) e encontra-se na Tabela 2 da seção de Metodologia.

5.1.2 Produção de bioetanol hidratado de primeira e de segunda gerações por meio de destilação convencional

Primeiramente, são apresentados separadamente os resultados obtidos para ambos os modelos de estágio de equilíbrio e de não equilíbrio considerando-se a composição do vinho de primeira e de segunda gerações, cumprindo o segundo objetivo específico desta pesquisa. Na sequência é apresentada uma análise comparativa entre os resultados obtidos para cada um dos sistemas destacando-se as contribuições e conclusões das análises, relacionado ao quinto objetivo específico deste projeto.

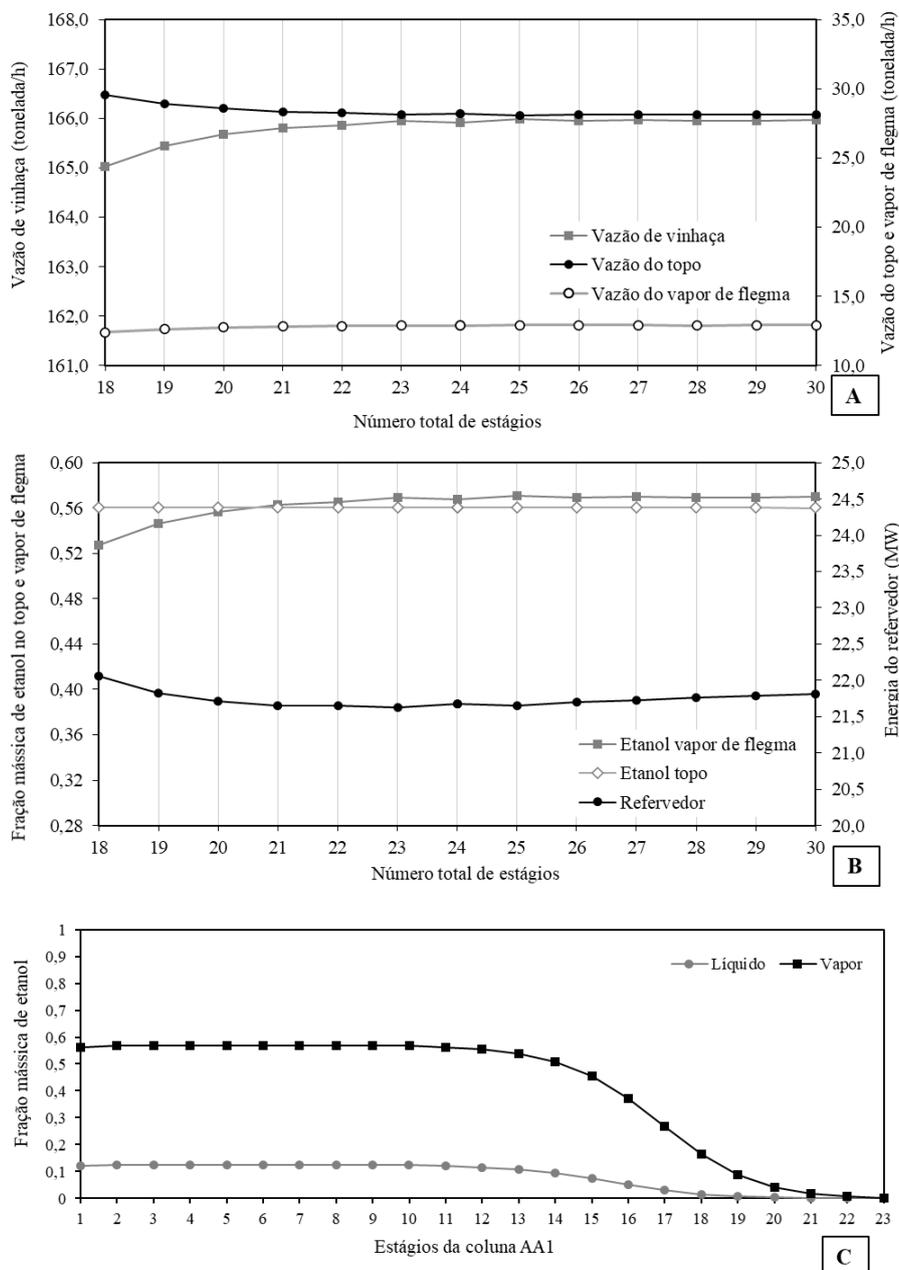
5.1.2.1 Destilação convencional pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração

A Figura 21 A apresenta as vazões de vinhaça, flegma vapor e destilado do topo em função de diferentes configurações de número total de estágios definidos para a coluna de esgotamento do vinho (AA1). A alimentação da coluna, conforme descrito na seção de metodologia, sempre foi realizada no primeiro estágio, já que esta coluna não possui condensador. Ainda, ressalta-se que a vazão de alimentação de vinho foi de 207 toneladas por hora, assim as vazões das correntes são apresentadas em base mássica. Percebe-se que a vazão de vinhaça apresentou pequenas variações, de apenas 0,57 % entre as configurações de coluna com 18 e 30 estágios de destilação; isso é justificado pela oscilação da vazão de destilado do topo da coluna. A vazão da corrente de vapor de flegma foi de aproximadamente 12 toneladas por hora. A fração mássica de etanol na vinhaça foi mantida na especificação de 0,0002 para todos os pontos avaliados, o que equivale a $7,88 \cdot 10^{-5}$ em fração molar nesta corrente.

Com relação à fração mássica de etanol na corrente de flegma vapor (Figura 21 B), percebe-se que o aumento do número de estágios favorece a obtenção de uma corrente mais rica em etanol. Considerando-se a configuração com 23 estágios, a fração mássica de etanol na corrente de flegma vapor foi 7,94 % mais alta que a configuração com 18 estágios, o que indica um fator positivo de se trabalhar a coluna de 23 estágios. Além disso, colunas com mais de 23 estágios não apresentaram impacto significativo no aumento da concentração de etanol da corrente de flegma vapor. Por sua vez, a fração mássica de etanol na corrente de topo manteve-se constante.

Além disso, o aumento do número de estágios de destilação de 18 para 23 implicou em uma redução do consumo energético do revededor em 2 %. Desta forma, a configuração da coluna com 23 estágios de destilação forneceu uma diminuição do consumo de energia e por isso foi selecionada. O perfil de fração mássica de etanol ao longo dos estágios da coluna AA1 com 23 estágios está apresentado na Figura 21 C. Ainda, em relação ao diâmetro da coluna, a seção dos estágios de 1 a 8 (A1) foi dimensionada em 2,37 metros enquanto a seção dos pratos 9 até o fundo da coluna (A) foi dimensionada em 2,93 metros. Estas dimensões cumprem o fator de inundação inferior a 80 %.

Figura 21 – Análise da coluna AA1 pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração no sistema de destilação convencional.

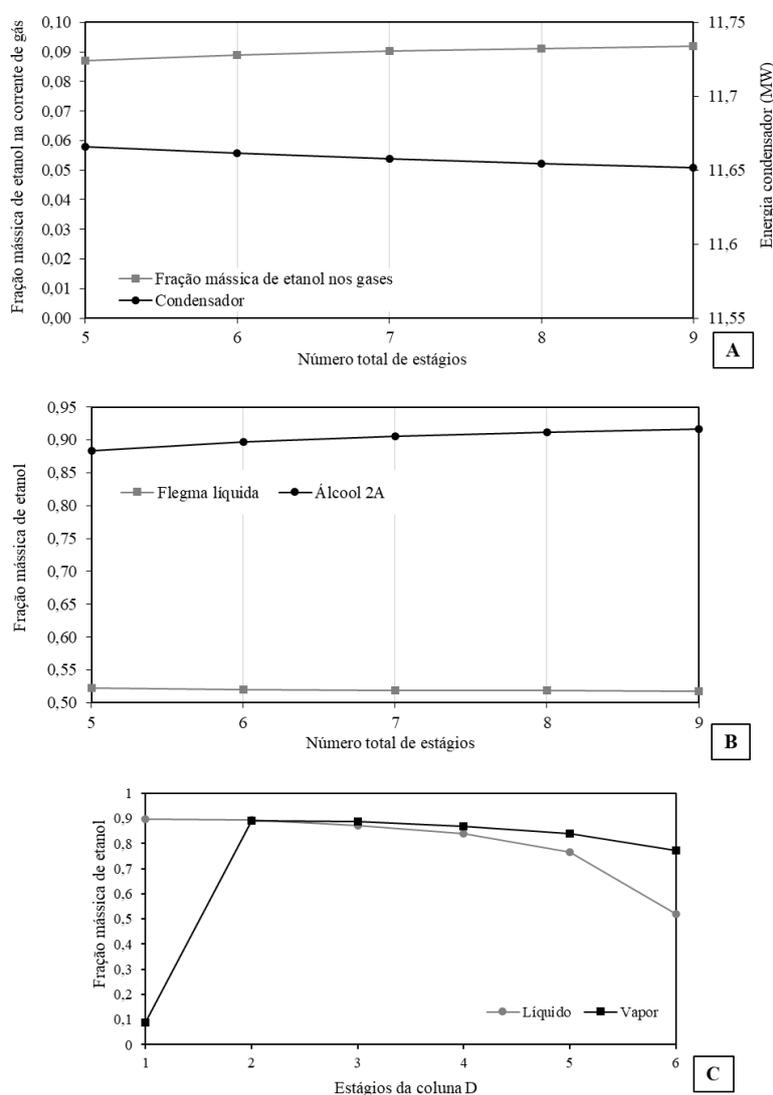


Fonte: Autoria própria.

Com relação à coluna D, que atua concentrando a corrente de etanol de segunda e separando as impurezas voláteis, são percebidas pequenas variações na composição das correntes ao se aumentar o número de estágios de destilação. Comparando-se as configurações de número total de estágios de destilação igual a 5 com a configuração de 9 estágios, a variação da liberação energética no condensador foi de apenas 0,12 % (Figura 22 A). Ressalta-se aqui que a coluna D não possui refeedor, sua energia é

proveniente da alimentação de vapor que ela recebe no último estágio, oriunda da coluna AA1, conforme descrito na metodologia. Ainda, ao se aumentar o número total de estágios de destilação de 5 para 9, se observou um aumento de 5,46 % da fração mássica de etanol na corrente de saída de gases. Desta forma, a operação com colunas maiores, como no caso da coluna com 9 estágios, implica em maior perda de etanol, o que é um fator negativo.

Figura 22 – Análise da coluna D pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração no sistema de destilação convencional.



Fonte: Autoria própria.

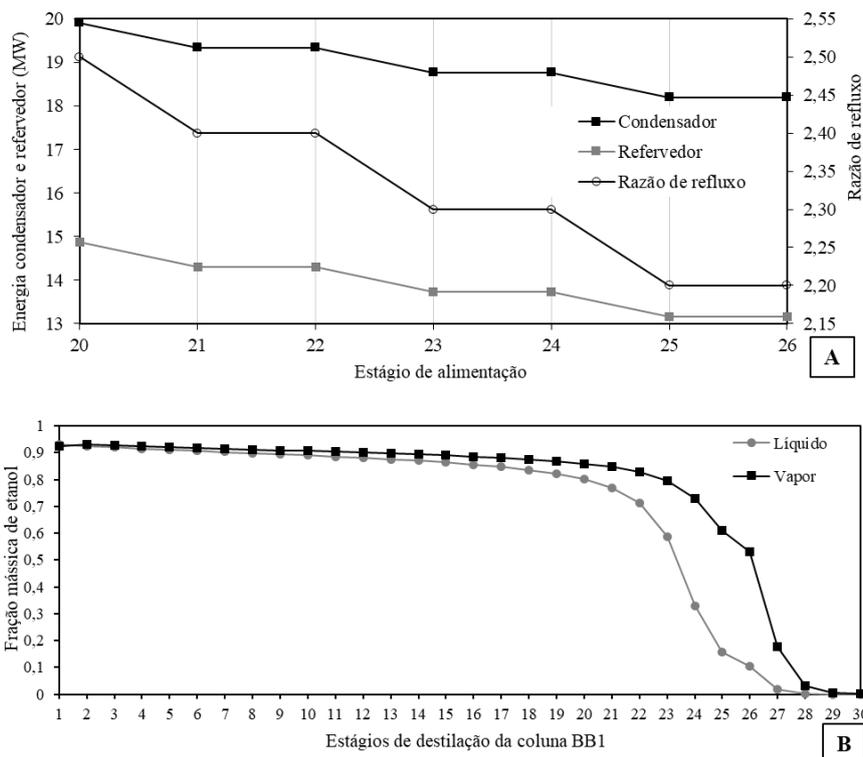
Considerando-se a corrente de álcool de segunda (Figura 22 B), o aumento no número de estágios possibilitou a produção de uma corrente 3,75 % mais concentrada

em etanol. Ressalta-se que esta corrente de álcool de segunda retorna no sistema para a dorna volante. Enquanto isso, a corrente de flegma líquida, que posteriormente alimenta a coluna BB1, apresentou uma diminuição de 0,78 % de concentração mássica de etanol com o aumento do número total de estágios de 5 para 9.

Diante disso, levando-se em consideração a das perdas de etanol na corrente gasosa, a configuração com 6 estágios de destilação foi a escolhida, pois esta minimiza a perda de etanol na corrente de gases e mantém a fração mássica de álcool de segunda igual a 0,896 (0,785 em fração molar) dentro do que é esperado para esta corrente (BATISTA, 2008). Dias (2008), Junqueira (2010) e Palacios-Bereche et al. (2015) também mantiveram a coluna D do sistema de destilação para produção de bioetanol hidratado com número total de estágios igual a seis, indicando que este é o número de estágios convencionalmente utilizado para esta coluna. Além disso, o diâmetro obtido para esta coluna foi de 2,27 metros. O perfil de fração mássica de etanol no interior da coluna D com seis estágios se encontra na Figura 22 C.

Considerando-se a coluna BB1, o número total de estágios de destilação igual a 30 possibilitou a obtenção de um produto com fração mássica de etanol igual a 0,93 (equivalente a 0,838 em fração molar na corrente). Com relação ao estágio de alimentação, para a configuração com número total de estágios igual a 30, obteve-se o intervalo do 20° ao 26° estágio para alimentação, no qual foi possível manter a fração mássica de etanol requerida no topo com perdas reduzidas de etanol no fundo (Figura 23 A). A fração mássica de etanol na corrente de flegmaça foi inferior a $4,4 \cdot 10^{-5}$ para este conjunto de pontos. Dentre essas posições de alimentação, as quais cumprem a especificação do produto, a alimentação na posição do 26° estágio forneceu o menor consumo de energia no refeedor (13,16 MW) com razão de refluxo igual a 2,2 e, por isso, esta foi selecionada. O diâmetro da coluna obtido foi de 2,94 metros. A Figura 23 B apresenta o perfil de fração mássica de etanol nas fases líquida e vapor ao longo dos estágios de destilação da coluna BB1.

Figura 23 – Análise da coluna de destilação BB1 pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração no sistema de destilação convencional.

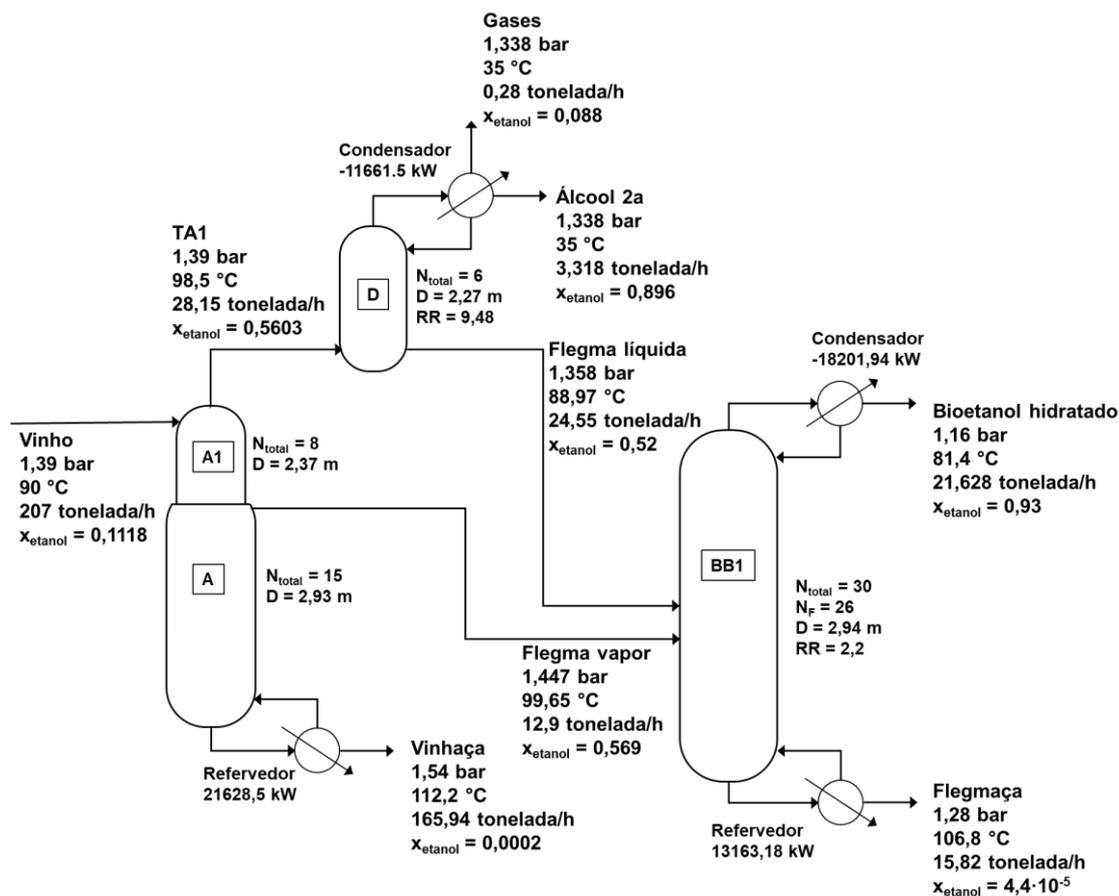


Fonte: Autoria própria.

A Figura 24 apresenta o diagrama de fluxo de processo obtido para a melhor configuração avaliada na produção de bioetanol hidratado de primeira geração por meio do modelo de estágios de equilíbrio. Ressalta-se que a corrente de produto de bioetanol hidratado está dentro da especificação de fração mássica mínima de 0,925 para a aplicação como um combustível (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2015). Ainda, com relação às demais correntes do processo, a vinhaça é destinada às lagoas de armazenamento para ser conduzida às lavouras, assim como a flegmaça que, neste caso, possui também a aplicação para lavagem do sistema. Considerando-se a composição do vinho que é a corrente de alimentação utilizada nas simulações, a vinhaça foi constituída majoritariamente por água (99 %), com frações menores de glicose, ácido sulfúrico, ácido acético e ácido succínico, já a flegmaça, de forma geral, é composta por água (99,99 %) e traços de outros componentes como ácido acético. A corrente de gases foi majoritariamente constituída por gás carbônico (90 %) com baixo teor de água e etanol. Enquanto a corrente de álcool de 2ª, rica em etanol, é conduzida de volta para a dorna voltante.

Ressalta-se também que o destino destas correntes é o mesmo para todas as configurações de simulação avaliadas no sistema de destilação convencional.

Figura 24 – Diagrama de fluxo de processo da configuração obtida para produção de bioetanol hidratado de primeira geração por meio do modelo de estágios de equilíbrio no sistema de destilação convencional.



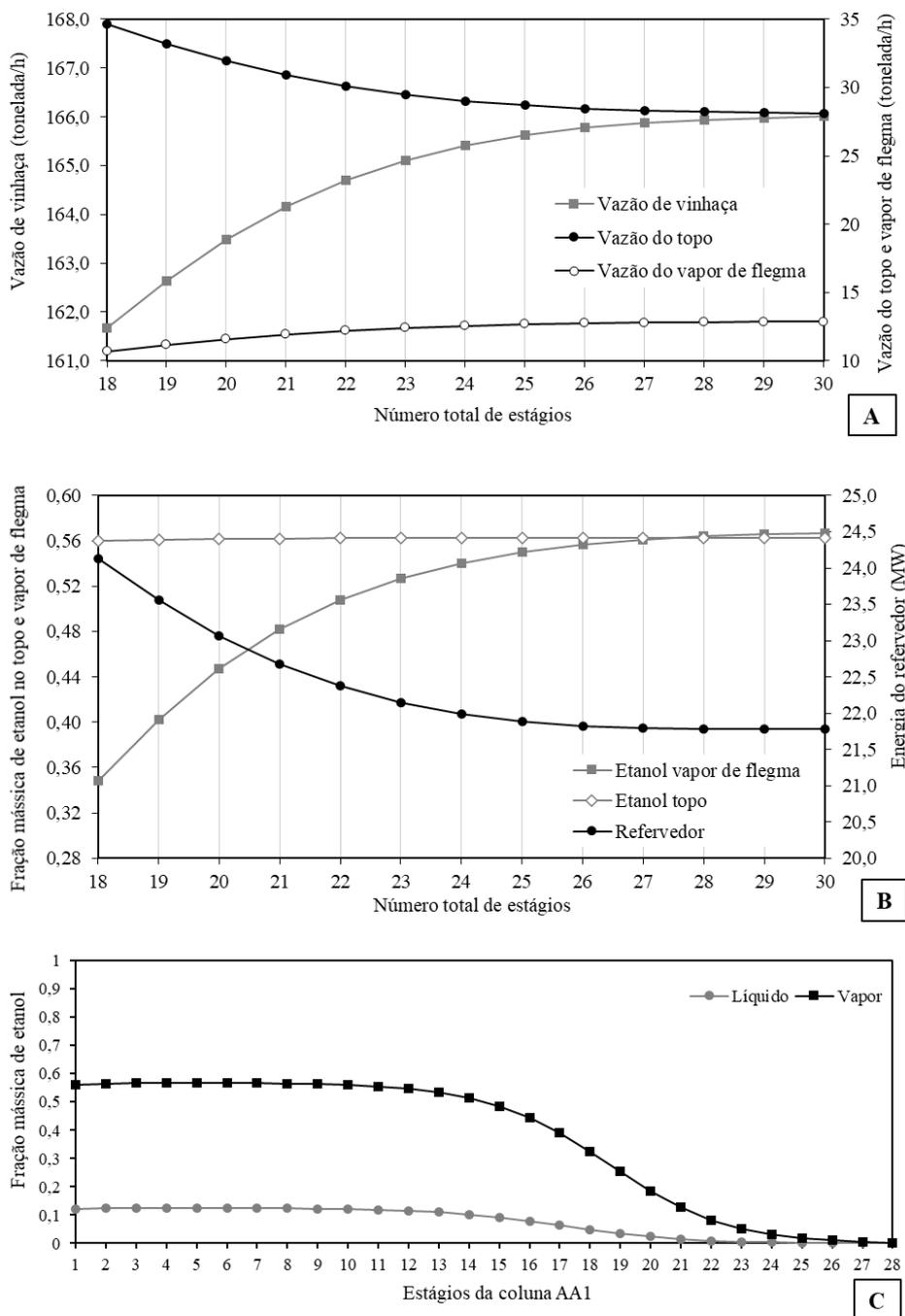
x_{etanol} representa a fração mássica de etanol na corrente

Fonte: Autoria própria.

5.1.2.2 Destilação convencional pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração

Considerando-se as diferentes configurações testadas para a coluna de esgotamento do vinho (AA1), a vazão de vinhaça foi 2,68 % maior para a configuração com número total de estágios igual a 30 em comparação ao sistema com 18 estágios (Figura 25 A). Isso porque o maior número de estágios proporciona maior área de contato entre as fases, auxiliando o processo de separação.

Figura 25 – Análise da coluna AA1 pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração no sistema de destilação convencional.



Fonte: Autoria própria.

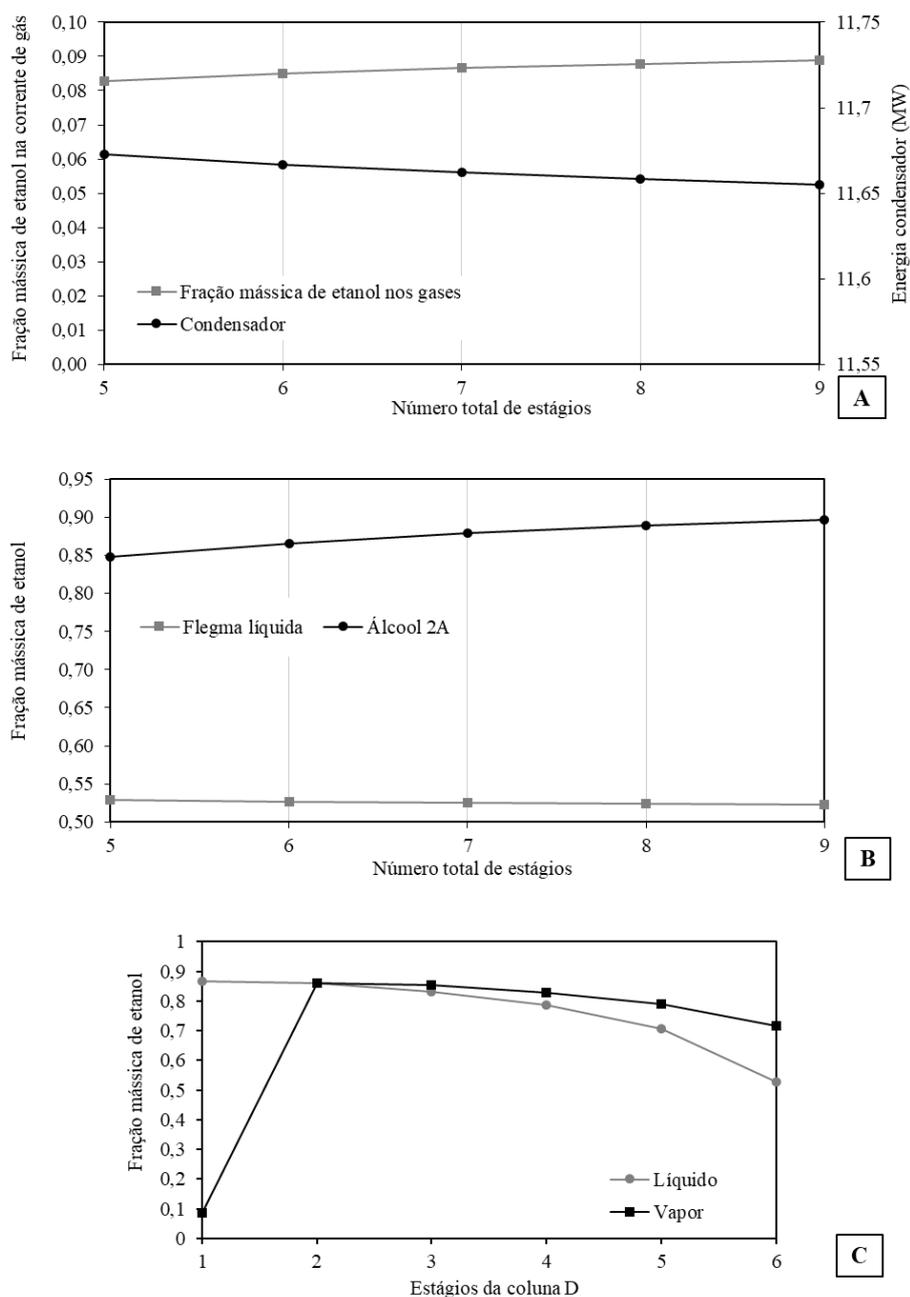
Assim como observado na análise pelo modelo de estágios de equilíbrio, o aumento do número de estágios de destilação da coluna AA1 favorece a obtenção de uma corrente de flegma vapor mais rica em etanol, impactando o processo de separação positivamente. Neste caso, pelo modelo de estágios de não equilíbrio, observou-se um aumento de 62,8 % na concentração de etanol na corrente de flegma vapor, esse

aumento foi mais significativo, pois a fração mássica de etanol na corrente de flegma vapor na configuração com 18 estágios foi de apenas 0,35, atingindo 0,54 em configurações com número total de estágios superior a 25 (Figura 25 B).

Além disso, o consumo energético do refeedor da coluna AA1 apresentou uma diminuição de 9,73 % com o aumento do número total de estágios de 18 para 30, sendo que a configuração com 28 estágios apresentou o menor consumo de energia no refeedor (21,77 MW). Assim, a coluna com número total de estágios igual a 28 foi selecionada, o perfil de fração mássica de etanol nas fases líquida e vapor ao longo dos estágios da coluna pode ser observado na Figura 25 C. Com relação ao diâmetro da coluna, a seção de estágios de 1 a 7 (A1) teve o diâmetro de 2,57 metros e a seção do estágio 8 até o fundo da coluna teve o diâmetro de 3,1 metros.

A coluna D apresentou uma redução de 0,15 % na liberação energética do condensador com o aumento do número total de estágios de destilação de 5 para 9 (Figura 26 A). Ainda, a corrente de saída de gases e a corrente de álcool de segunda apresentaram, respectivamente, um aumento de 7,47 % e 5,8 % na fração mássica de etanol ao se aumentar o número total de estágios da coluna D de 5 para 9. Por outro lado, a concentração de etanol na corrente de flegma líquida diminuiu 1,14 % comparando-se a coluna com número total de estágios igual a 5 com a de 9 estágios (Figura 26 A e B). Assim, tendo em vista a priorização de uma corrente de flegma líquida com maior teor de etanol e menos perdas de etanol na saída de gases, a configuração selecionada para a coluna D foi com número total de estágios igual a seis. O diâmetro obtido para esta coluna foi de 2,28 metros e o perfil de fração mássica de etanol ao longo dos estágios está apresentado na Figura 26 C.

Figura 26 – Análise da coluna D pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração no sistema de destilação convencional.

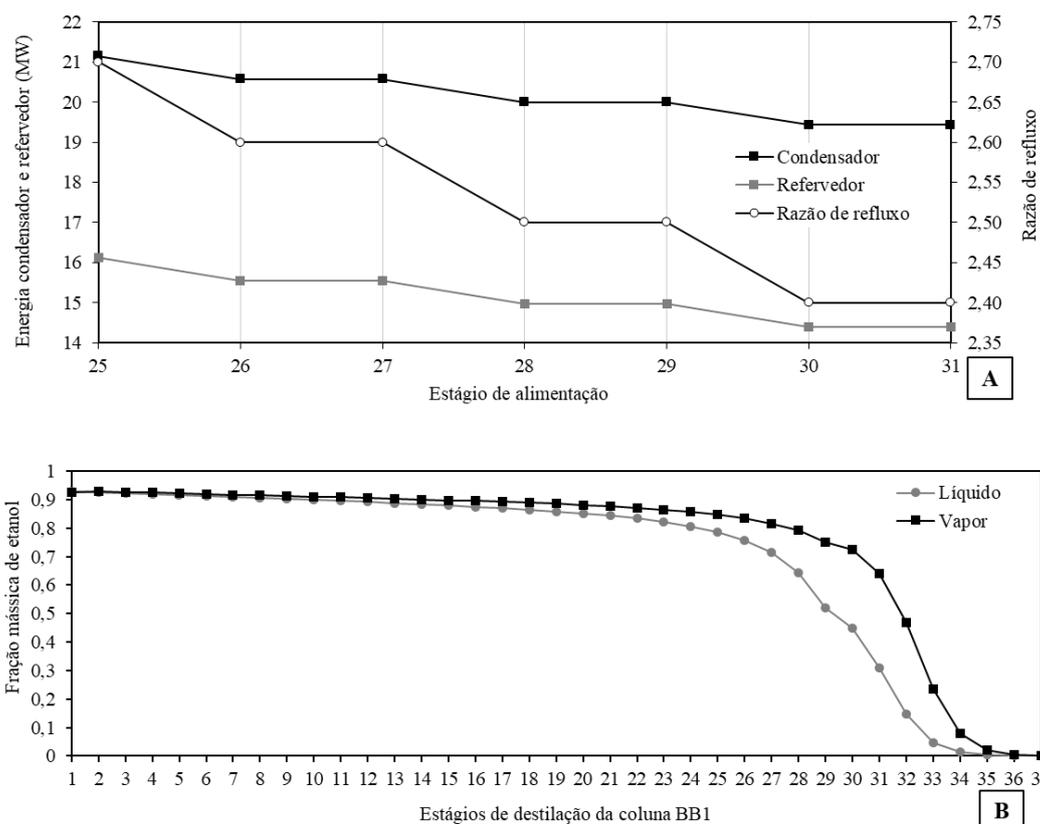


Fonte: Autoria própria.

Considerando-se a coluna BB1, foi obtido um número total de estágios igual a 37 para produção de bioetanol hidratado em fração mássica de etanol igual a 0,93 (equivalente a 0,838 em fração molar na corrente) e com fração mássica de etanol na corrente de flegmaça inferior a $1,1 \cdot 10^{-4}$. A Figura 27 A apresenta a variação no consumo energético do refeedor e da liberação energética no condensador da coluna BB1 para diferentes configurações de estágio de alimentação e razão de refluxo. A configuração

selecionada foi com alimentação no 30º estágio e razão de refluxo igual a 2,4, pois esta forneceu menor consumo energético no refeedor (14,39 MJ). O diâmetro utilizado para esta coluna foi de 3,35 metros. A Figura 27 B apresenta o perfil de fração mássica de etanol nas fases de vapor e líquido ao longo dos estágios da coluna BB1 nesta configuração com 37 estágios.

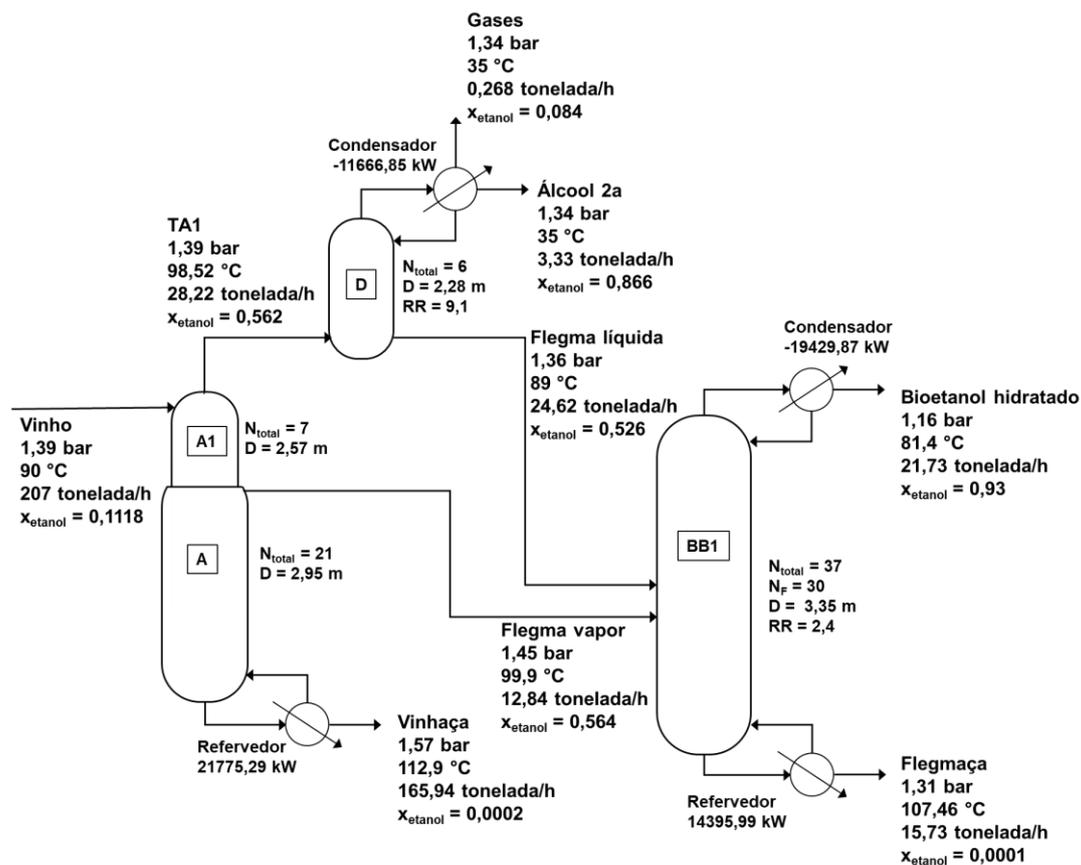
Figura 27 – Análise da coluna de destilação BB1 pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração no sistema de destilação convencional.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 28 apresenta o diagrama de fluxo de processo obtido para a melhor configuração avaliada na produção de bioetanol hidratado de primeira geração por meio do modelo de estágios de não equilíbrio.

Figura 28 – Diagrama de fluxo de processo da configuração obtida para produção de bioetanol hidratado de primeira geração por meio do modelo de estágios de não equilíbrio no sistema de destilação convencional.



x_{etanol} representa a fração mássica de etanol na corrente

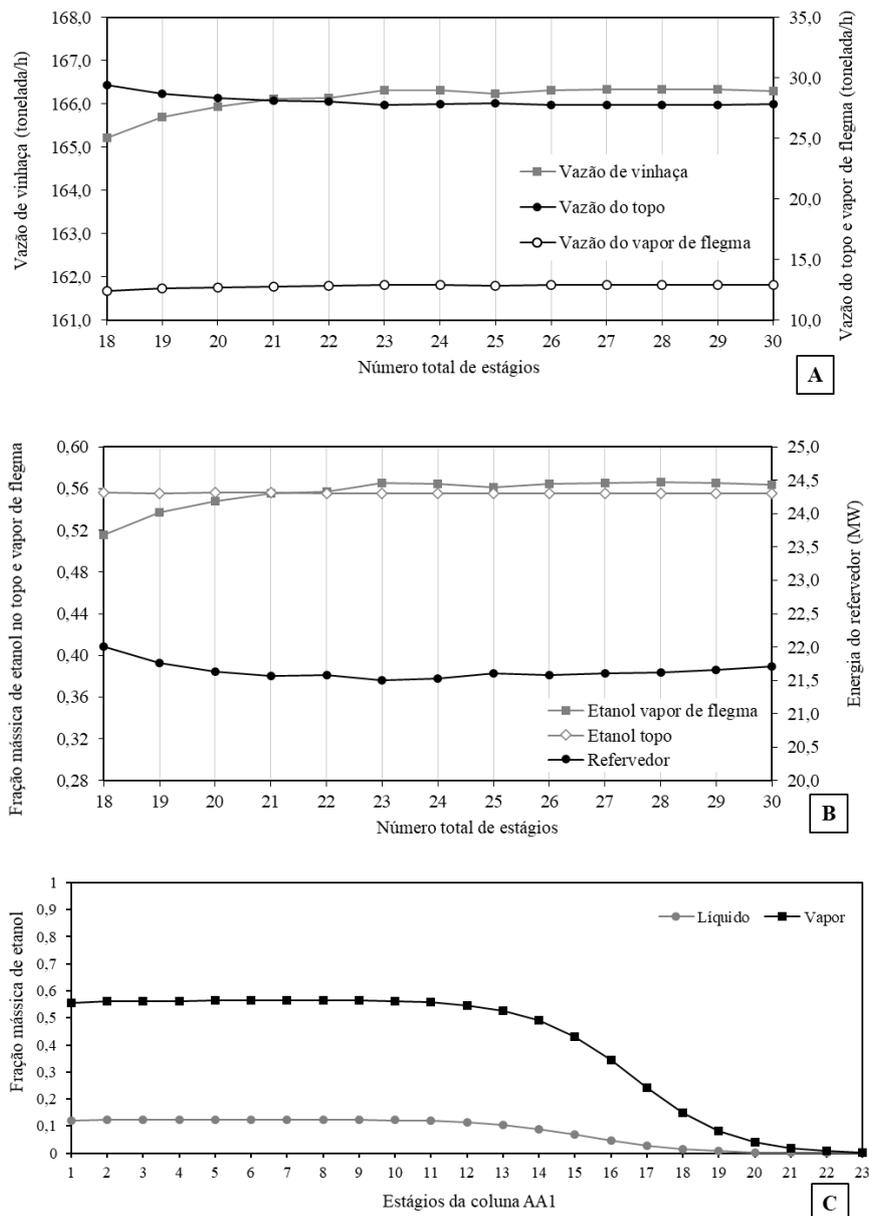
Fonte: Autoria própria.

5.1.2.3 Destilação convencional pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração

Considerando-se as configurações da coluna AA1 avaliadas, o aumento do número total de estágios de 18 para 30 proporcionou um aumento de 0,65 % na vazão de vinhaça (Figura 29 A). Nesse caso, também houve um aumento de 9,59 % na fração mássica de etanol da corrente de vapor de flegma ao aumentar-se o número total de estágios de 18 para 23. A partir de 23 estágios não houve mudança significativa na concentração de etanol na corrente de flegma vapor ao se aumentar o número de estágios da coluna (Figura 29 B). A fração mássica de etanol na corrente de topo não apresentou variações significativas. Com relação ao consumo energético do refervedor,

percebeu-se uma diminuição de 2,34 % na energia requerida ao se aumentar o número total de estágios de 18 para 23.

Figura 29 – Análise da coluna AA1 pelo modelo de equilíbrio de estágios para produção de bioetanol hidratado de segunda geração no sistema de destilação convencional.



Fonte: Autoria própria.

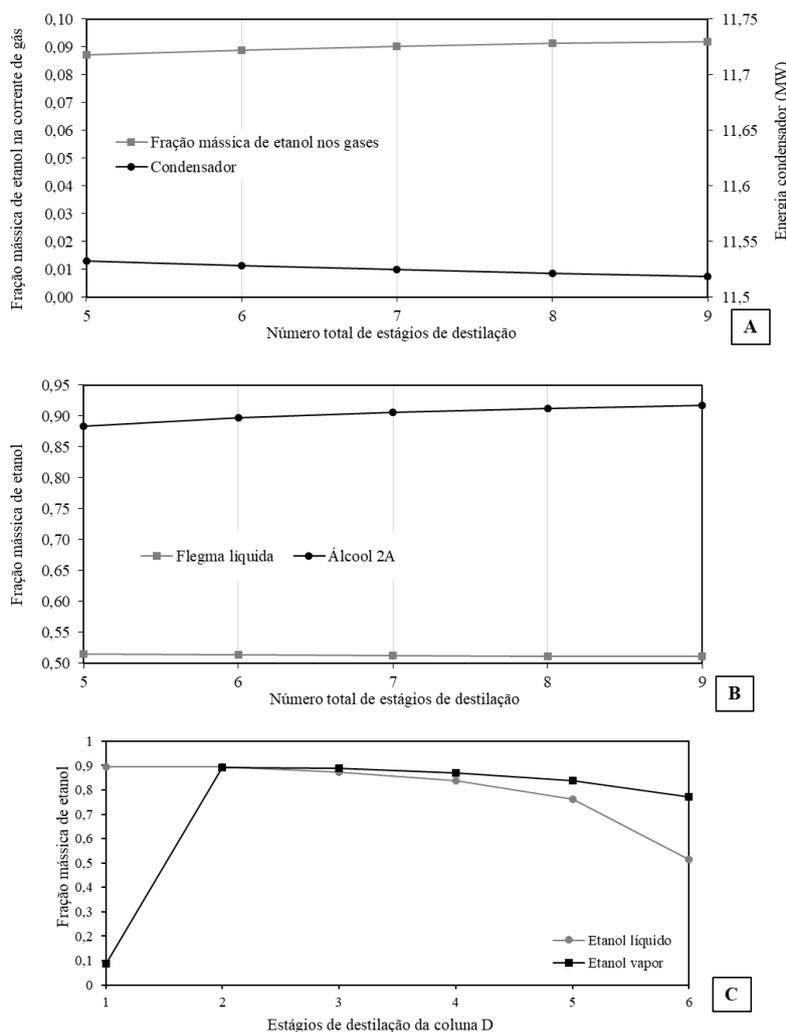
Assim, considerando-se que a configuração com 23 estágios de destilação foi a que apresentou o menor consumo energético e também possibilitou a obtenção de uma corrente de vapor de flegma com fração mássica de etanol de 0,565 (equivalente a 0,338 em fração molar nesta corrente), esta foi a escolhida para a coluna AA1. O diâmetro

obtido foi de 2,37 metros para a seção de estágios de 1 a 8 (A1) e de 2,93 metros para a seção do estágio 9 até o fundo da coluna (A). Assim como em todas as demais análises, estas dimensões respeitam o fator de inundação inferior a 80 % nos pratos. O perfil de fração mássica de etanol nas fases vapor e líquido ao longo dos estágios da coluna AA1 encontra-se na Figura 29 C.

Considerando-se a coluna D, obteve-se um comportamento muito similar ao observado nas análises do bioetanol de primeira geração pelo modelo de estágios de equilíbrio. Percebeu-se um aumento de 5,49 % na fração mássica de etanol na corrente de saída de gases com o aumento do número de estágios de 5 para 9, indicando um fator negativo de se aumentar o número total de estágios dessa coluna (Figura 30 A). A variação de energia liberada no condensador foi pouco significativa, decaindo apenas 0,12 % com o aumento do número total de estágios da coluna D de 5 para 9.

Com relação à fração mássica de etanol na corrente de flegma líquida, houve um decaimento de 0,81 % com o aumento do número total de estágios de 5 para 9 (Figura 30 B). Já a fração mássica de etanol na corrente de etanol de segunda aumentou 3,77 % com o aumento do número total de estágios. Assim, levando-se em conta a busca por maiores concentrações de etanol na corrente de flegma líquida e a redução da fração mássica de etanol na corrente de saída de gases, a coluna D foi dimensionada com 6 estágios e diâmetro igual a 2,26 metros. O perfil de fração mássica de etanol ao longo dos estágios da coluna D encontra-se na Figura 30 C.

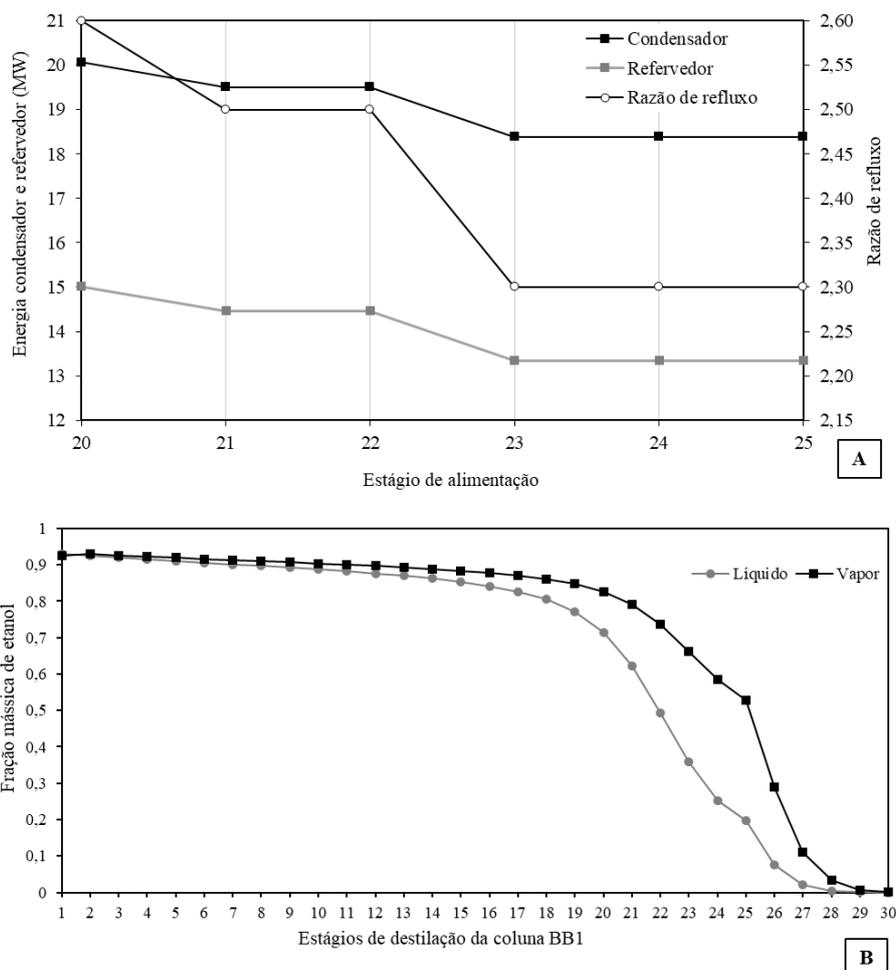
Figura 30 – Análise da coluna D pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração no sistema de destilação convencional.



Fonte: Autoria própria.

A coluna BB1 pode ser operada com 30 estágios de destilação para se produzir bioetanol hidratado em fração mássica igual a 0,93. A variação da energia requerida no refeedor para diferentes posições do estágio de alimentação e razão de refluxo são apresentadas na Figura 31 A. A configuração com menor consumo energético foi a de alimentação no 25º estágio com razão de refluxo igual a 2,3. Esta configuração apresentou uma liberação de energia de 18,38 MW no condensador e um consumo energético de 13,34 MW no refeedor e o diâmetro obtido foi de 3 metros. Ainda, neste caso, a fração mássica de etanol na corrente de flegmaça foi de $9,57 \cdot 10^{-5}$, inferior ao limite máximo de 0,0002. Assim, esta foi a configuração selecionada para o sistema, o perfil de fração mássica de etanol nas fases vapor e líquido ao longo dos estágios da coluna BB1 pode ser observado na Figura 31 B.

Figura 31 – Análise da coluna de destilação BB1 pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração no sistema de destilação convencional.

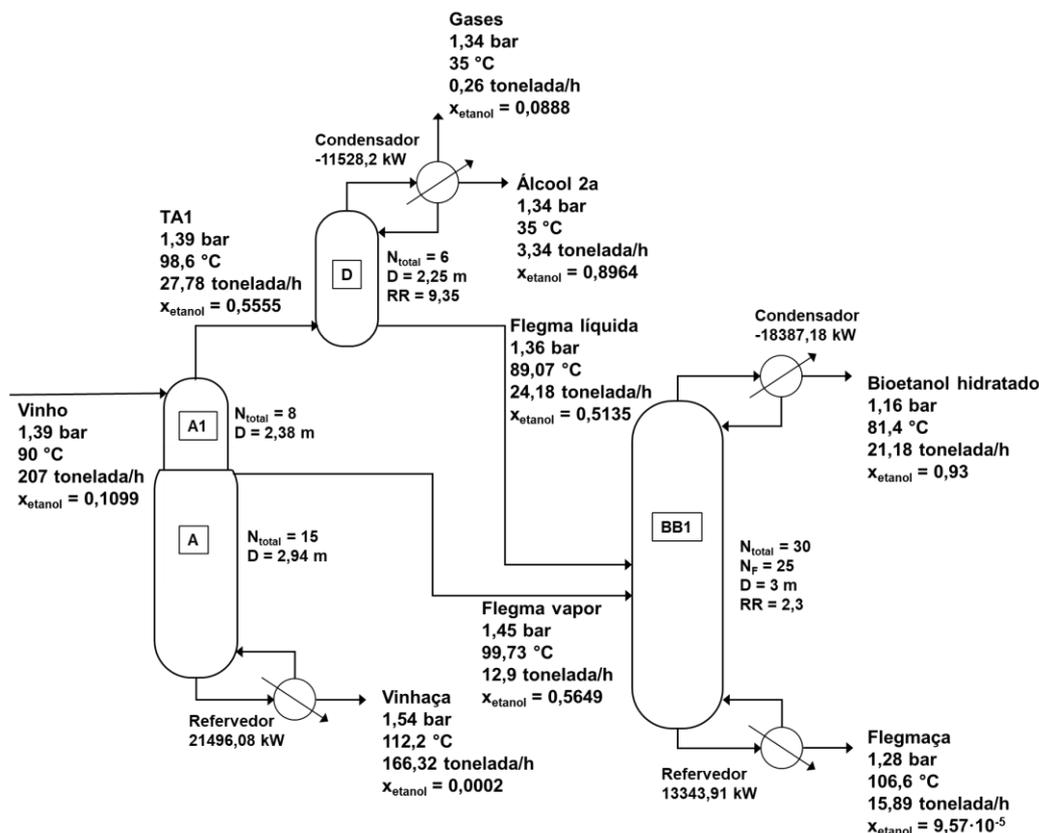


Fonte: Autoria própria.

O diagrama de fluxo de processo completo obtido para a melhor configuração avaliada na produção de bioetanol hidratado de segunda geração por meio do modelo de estágios de equilíbrio está apresentado na Figura 32. O destino das correntes é o mesmo já descrito, a corrente de vinhaça é conduzida às lagoas de vinhaça para ser armazenada e posteriormente utilizada na fertirrigação das lavouras, assim como a flegmaça. Por sua vez, a flegmaça também é utilizada para limpeza do sistema. Neste caso, tratando-se de bioetanol de segunda geração, a composição da corrente de vinhaça além do ácido acético, ácido succínico, ácido sulfúrico e glicose, também possui frações de furfural, hidroximetilfurfural e pentose, mas assim como nos demais casos, a água compõe aproximadamente 98 % da composição da vinhaça. No caso da flegmaça a água responde por 99 % da composição, tendo baixos teores de ácido acético e furfural. A

corrente de gases, por sua vez, é composta por aproximadamente 90% de gás carbônico, com baixa fração de etanol.

Figura 32 – Diagrama de fluxo de processo da configuração obtida para produção de bioetanol hidratado de segunda geração por meio do modelo de estágios de equilíbrio no sistema de destilação convencional.



x_{etanol} representa a fração mássica de etanol na corrente

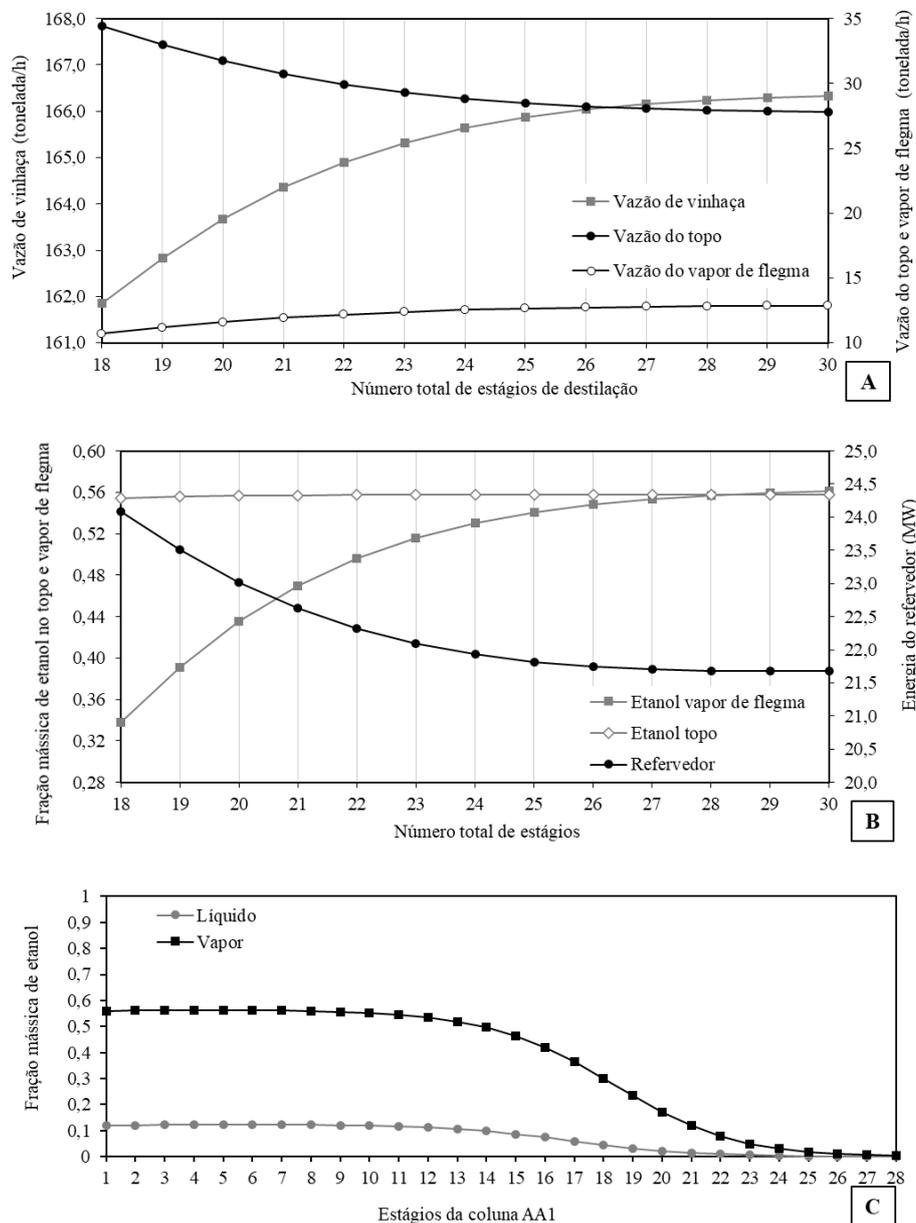
Fonte: Autoria própria.

5.1.2.4 Destilação convencional pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração

Comparando-se as configurações de número total de estágios de 18 e 28 na coluna AA1, este aumento do número de estágios implicou em um aumento de 2,7 % na vazão de vinhaça (Figura 33 A). Foi observada uma baixa fração mássica de etanol na corrente de flegma vapor na configuração de 18 estágios de destilação, neste caso igual a 0,34 (Figura 33 B). Assim, com o aumento do número total de estágios para 28, observou-se um aumento de 64,6 % na fração mássica de etanol na corrente de vapor de

flegma, favorecendo a concentração de etanol nesta corrente. Já a fração mássica de etanol na corrente de topo manteve-se constante para as configurações avaliadas.

Figura 33 – Análise da coluna AA1 pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração no sistema de destilação convencional.



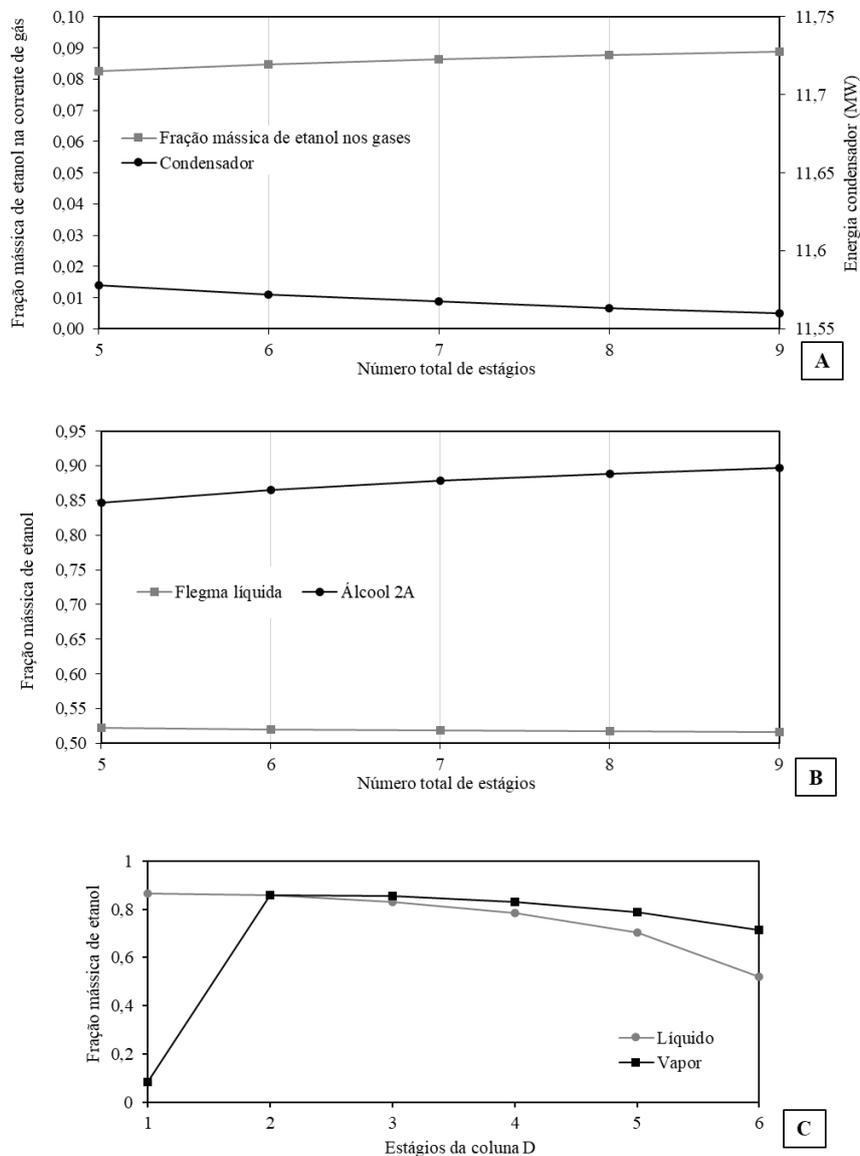
Fonte: Autoria própria.

Ainda, houve uma diminuição de 9,96 % na energia requerida para o refeedor com o aumento do número total de estágios da coluna AA1 de 18 para 28. A configuração de número total de estágios igual a 28 forneceu o menor consumo energético no refeedor (21,68 MW), a partir de 28, o aumento do número total de

estágios não diminuiu mais a energia requerida. Assim, esta configuração foi selecionada para o sistema. O perfil de fração mássica de etanol ao longo dos estágios da coluna AA1 está apresentado na Figura 33 C. O diâmetro obtido foi de 2,57 metros para a seção A1 de estágios de 1 a 7 e de 3,1 metros para a seção A de estágios de 8 a 28.

Considerando-se a coluna D, a fração mássica de etanol na corrente de saída de gases apresentou um aumento de 7,53 % com o aumento do número total de estágios de 5 para 9, o que é um fator negativo de se trabalhar com colunas maiores (Figura 34 A).

Figura 34 – Análise da coluna D pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração no sistema de destilação convencional.

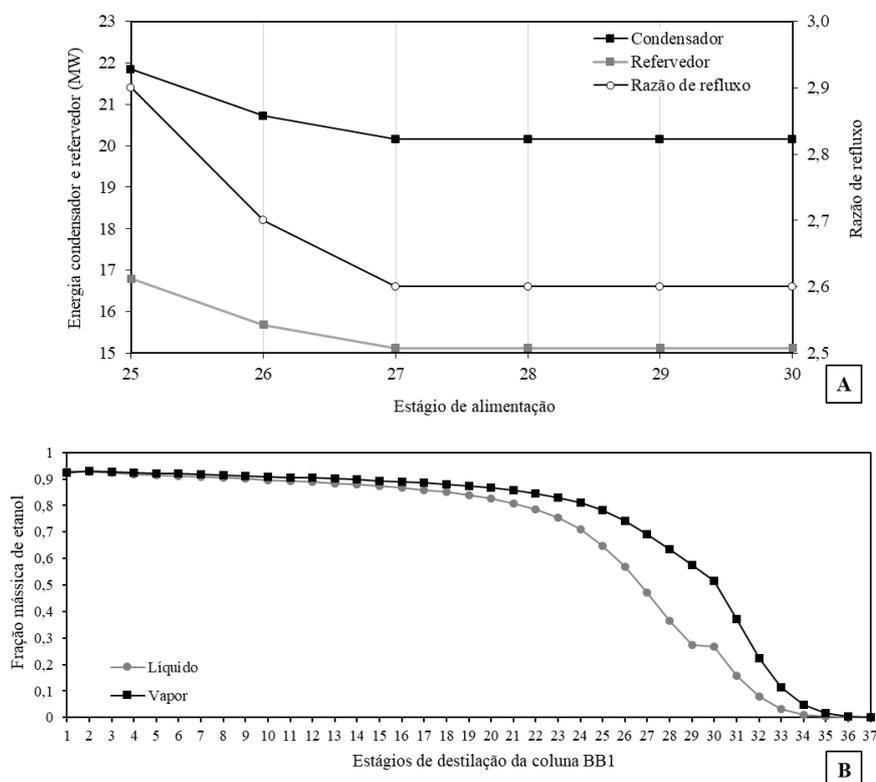


Fonte: Autoria própria.

A energia liberada no condensador apresentou uma diminuição de 0,15 % com este mesmo aumento de número total de estágios da coluna D. Além disso, a fração mássica de etanol na corrente de flegma líquida decaiu 1,19 % com o aumento do número total de estágios, enquanto a fração mássica de etanol na corrente de etanol de segunda apresentou um aumento de concentração de 5,88 % (Figura 34 B). Assim, novamente foi escolhida a configuração de número total de estágios igual a 6 para a coluna D, visando minimizar as perdas de etanol na corrente de saída de gases e aumentar a concentração de etanol na corrente de flegma líquida. O perfil de fração mássica de etanol ao longo dos seis estágios de destilação da coluna D encontra-se na Figura 34 C e a coluna foi dimensionada com 2,28 metros de diâmetro.

A coluna BB1 pode ser operada com 37 estágios para se produzir bioetanol hidratado em fração mássica igual a 0,93. A Figura 35 A apresenta a variação de energia do condensador e refeedor em diferentes posições de estágio de alimentação e razão de refluxo na coluna que possibilitaram a obtenção de bioetanol hidratado dentro do teor de pureza requerido e que mantiveram a fração mássica de etanol inferior a 0,0002 na corrente de flegma.

Figura 35 – Análise da coluna de destilação BB1 pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração no sistema de destilação convencional.

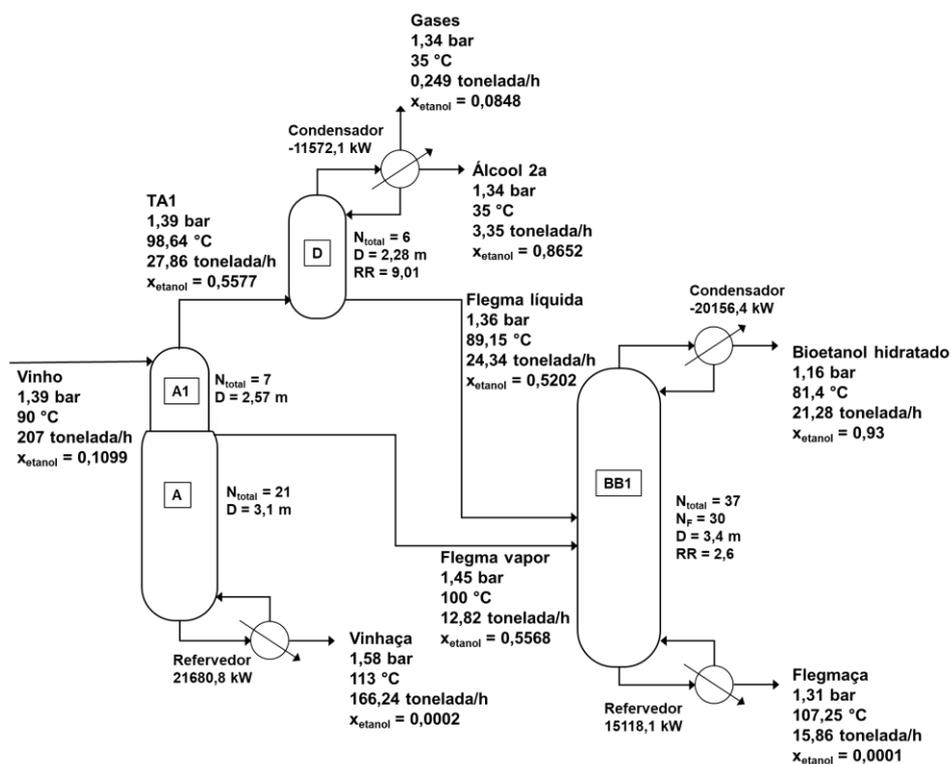


Fonte: Autoria própria.

A configuração com menor consumo energético no refeedor da coluna BB1 foi com alimentação no 30º estágio. Esta configuração apresentou um consumo energético de 15,12 MW no refeedor e liberação de 20,15 MW no condensador com razão de refluxo igual a 2,6. O diâmetro da coluna foi de 3,4 metros. O perfil de fração mássica de etanol ao longo dos estágios da coluna BB1 para esta configuração está apresentado na Figura 35 B.

A Figura 36 apresenta o diagrama de fluxo de processo completo da configuração obtida para produção de bioetanol hidratado de segunda geração por meio do modelo de estágios de não equilíbrio. Ressalta-se novamente que o destino das correntes do processo é o mesmo já descrito nas demais análises.

Figura 36 – Diagrama de fluxo de processo da configuração obtida para produção de bioetanol hidratado de segunda geração por meio do modelo de estágios de não equilíbrio no sistema de destilação convencional.



x_{etanol} representa a fração mássica de etanol na corrente

Fonte: Autoria própria.

5.1.2.5 Conclusão e contribuições das análises de destilação convencional pelo modelo de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira e de segunda gerações

A Tabela 15 apresenta os principais resultados das análises da produção de bioetanol hidratado por meio do método de destilação convencional. Percebe-se que o modelo de estágios de não equilíbrio requereu colunas maiores que o modelo de estágios de equilíbrio. Especificamente, para a coluna AA1, o modelo de estágios de não equilíbrio apresentou quantidade total de estágios 21,7 % maior que o modelo de estágios de equilíbrio. Ainda, a coluna BB1 dimensionada pelo modelo de estágios de não equilíbrio também apresentou um número total de estágios 23,3 % maior que o do modelo de estágios de equilíbrio.

Tabela 15 – Comparação entre os modelos de estágio de equilíbrio e de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira e de segunda gerações pela destilação convencional

Modelo/ Geração	Coluna AA1		Coluna D		Coluna BB1				Etanol hidratado (kg/h)	Demanda energética (MJ/kg etanol hidratado)
	N _t	Refer. (MW)	N _t	Cond. (MW)	N _t	Refer. (MW)	Cond. (MW)	RR		
EQ/1G	23	21,63	6	-11,66	30	13,16	-18,20	2,2	21628,02	5,79
EQ/2G	23	21,50	6	-11,53	30	13,34	-18,38	2,3	21186,85	5,92
RB/1G	28	21,78	6	-11,67	37	14,40	-19,43	2,4	21727,61	5,99
RB/2G	28	21,68	6	-11,57	37	15,12	-20,16	2,6	21288,58	6,22

EQ – Modelo de estágios de equilíbrio, RB – modelo de estágios de não equilíbrio, 1G – Bioetanol hidratado de primeira geração, 2G – Bioetanol hidratado de segunda geração, N_t – Número total de estágios da coluna, Refer. – Refervedor, Cond. – Condensador, RR – razão de refluxo.

Com relação ao consumo energético, na produção de bioetanol de primeira geração, o modelo de estágios de não equilíbrio requereu 0,67 % mais energia no refervedor da coluna AA1 que o modelo de estágios de equilíbrio. Já na coluna BB1, para o bioetanol de primeira geração, houve um consumo energético 9,36 % maior no refervedor pelo modelo de estágios de não equilíbrio em comparação aos resultados do modelo de equilíbrio de estágios. Ainda, a demanda energética (soma da energia dos refervedores das colunas AA1 e BB1 dividida pela massa de bioetanol hidratado produzida) para o bioetanol de primeira geração na configuração simulada pelo modelo

de estágios de não equilíbrio foi 3,48 % maior que a obtida para o modelo de equilíbrio de estágios.

Considerando-se a produção de bioetanol de segunda geração, o refeedor da coluna AA1 apresentou consumo energético 0,83 % maior para o modelo de estágios de não equilíbrio em comparação ao modelo de equilíbrio de estágios. Ainda para a produção de bioetanol de segunda geração, o refeedor da coluna BB1 apresentou diferenças energéticas mais significativas, pelo modelo de estágios de não equilíbrio houve um consumo energético 13,3 % maior que pelo modelo de estágios de equilíbrio. Com relação à demanda energética para o sistema de bioetanol de segunda geração, a simulação pelo modelo de estágios de não equilíbrio apresentou uma demanda energética 5,1 % maior que para o modelo de equilíbrio de estágios.

Comparando-se os sistemas de produção de bioetanol de primeira geração com o de segunda geração, os números totais de estágios das colunas AA1, BB1 e D foram os mesmos para cada coluna nos respectivos modelos de estágios de equilíbrio e não equilíbrio. Com relação à demanda energética pelo modelo de estágios de equilíbrio, o bioetanol de segunda geração apresentou demanda energética 2,2 % maior que o bioetanol de primeira geração. Já pela avaliação no modelo de estágios de não equilíbrio, o bioetanol de segunda geração apresentou demanda energética 3,8 % maior que o bioetanol de primeira geração.

Desta forma, conclui-se que o sistema de destilação convencional de bioetanol de segunda geração possui demanda energética ligeiramente maior que o sistema de destilação convencional de bioetanol de primeira geração, para ambos os modelos de estágios de equilíbrio e não equilíbrio. Porém, ressalta-se que esses resultados são diretamente afetados pela composição de alimentação do vinho considerada neste estudo, com concentração aproximada de etanol de 11 % em massa. Assim, dependendo-se da concentração do etanol na corrente de vinho de primeira e segunda gerações, pode-se ter um impacto maior na quantidade de calor requerida no sistema de destilação. Além disso, o número de estágios das colunas foi o mesmo para o bioetanol de primeira e de segunda geração, mas ressalta-se que o sistema não foi avaliado no limite mínimo do número total de estágios para produção de bioetanol hidratado, isso porque a simulação se mostrou muito sensível a modificações nas condições de processo, assim optando-se por não utilizar o limite mínimo e ter mais flexibilidade na análise. Porém, ressalta-se que mesmo assim, o número total de estágios da coluna BB1, por exemplo, foi reduzido em comparação aos trabalhos de Dias (2008) e Junqueira

(2010), que utilizaram colunas de 45 e 46 estágios de destilação, respectivamente. Por fim, as colunas simuladas pelo modelo de estágios de não equilíbrio apresentaram maior demanda energética e maior número total de estágios requeridos, isso já era esperado, visto que o modelo de estágios de não equilíbrio é reconhecido por trazer previsões mais realistas em balanços de massa e energia e dimensionamento de colunas.

5.1.3 Produção de bioetanol hidratado de primeira e de segunda gerações por meio de destilação duplo efeito

Este capítulo encontra-se dividido em quatro conjuntos de análises do sistema de destilação duplo efeito, consistindo na simulação da produção de bioetanol hidratado de primeira geração pelo modelo de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio e de segunda geração também para ambos os modelos. Cumprindo assim o terceiro objetivo específico desta pesquisa. Na sequência, é apresentada uma análise comparativa entre as análises e uma conclusão com as principais contribuições, em complementação ao quinto objetivo específico deste projeto.

5.1.3.1 Destilação duplo efeito pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração

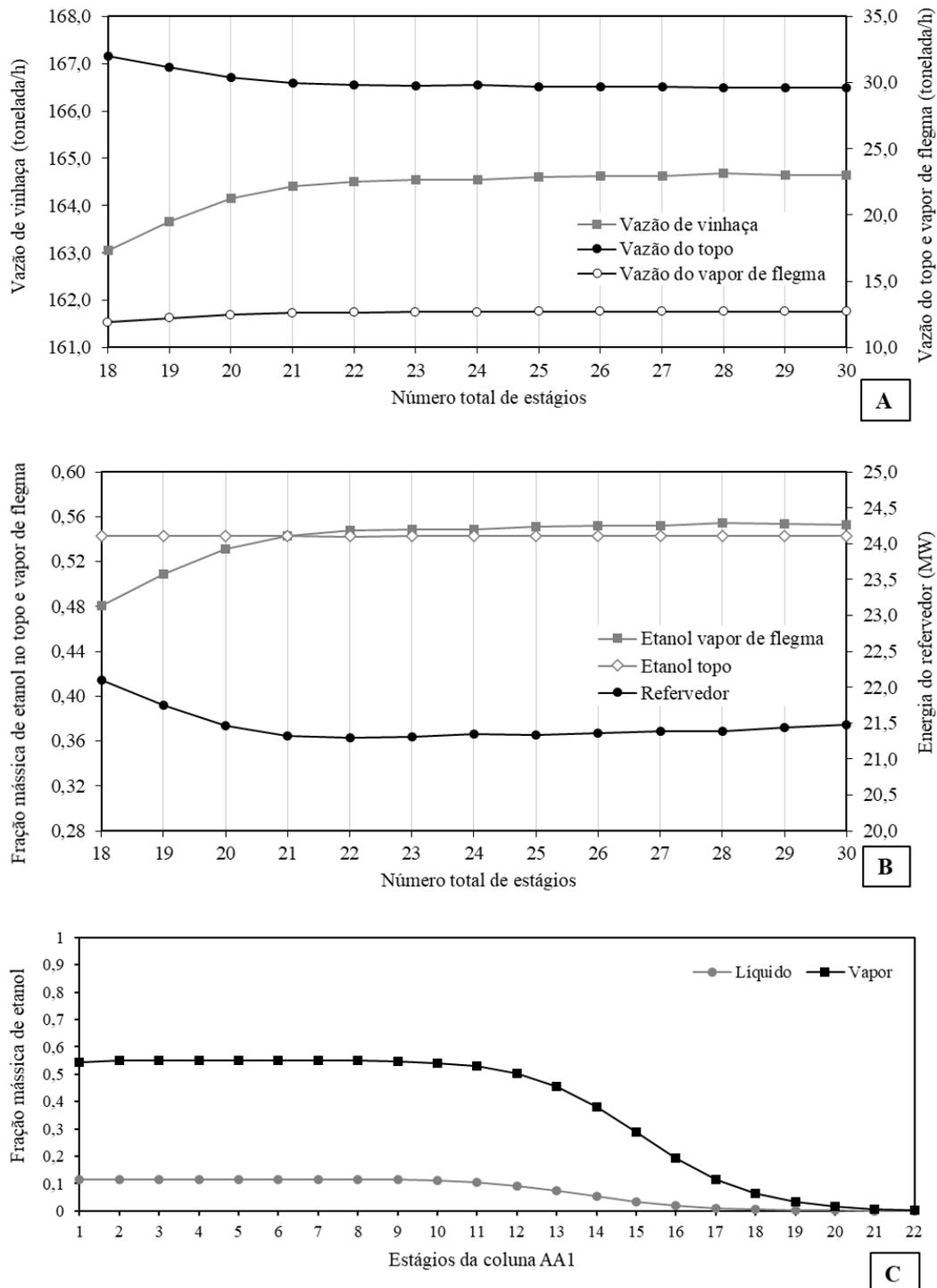
Relembrando-se da configuração do sistema de destilação duplo efeito, tem-se a coluna AA1 e a coluna D operando em vácuo e a coluna BB1 operando em pressão atmosférica. Assim, a temperatura de fundo da coluna AA1 diminui e é possível realizar uma integração energética entre o condensador da coluna BB1 e o refeedor da coluna AA1. Além disso, outro fator importante que difere o sistema de destilação duplo efeito do sistema de destilação convencional é a presença de bombas e compressores para ajustar a pressão do sistema. Ainda, devido à baixa pressão na coluna D (aproximadamente 0,2 bar), a corrente de gases acaba carregando um teor de etanol mais alto, o que faz necessário a utilização de uma coluna de absorção para realizar a lavagem dos gases e assim recuperar o etanol. Tendo isso em mente, a análise do processo de destilação duplo efeito por meio do modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração é apresentada a seguir.

A Figura 37 A apresenta as vazões das correntes de vinhaça, vapor de flegma e de topo para cada configuração de número total de estágios avaliados para a coluna AA1. Percebe-se um aumento da vazão de vinhaça e uma queda na vazão de topo com o aumento do número total de estágios da coluna AA1 de 18 para 22. A Figura 37 B apresenta a energia requerida no fundo da coluna AA1 e as frações mássicas de etanol nas correntes de flegma vapor e de topo para cada número total de estágios avaliado. Percebe-se um aumento de 13,97 % na fração mássica de etanol na flegma vapor ao se aumentar o número total de estágios de destilação da coluna AA1 de 18 para 22. Como consequência deste aumento da pureza de etanol na corrente de vapor de flegma, observa-se um aumento da vazão de vinhaça e diminuição da vazão de destilado, implicando em uma corrente mais pura. Ressalta-se que a fração mássica de etanol na corrente de vinhaça foi mantida em 0,0002 de acordo com a especificação definida na coluna.

Ainda, comparando-se a configuração de número total de estágios igual a 18 com a de 22, houve uma diminuição de 3,8 % na energia requerida no refeedor com o aumento do número de estágios. A partir de 22 estágios, o aumento do número total de estágios não apresentou impacto na energia do refeedor e na fração mássica de etanol nas correntes. Assim a configuração com 22 estágios foi selecionada para a coluna AA1, e seu perfil de fração mássica de etanol nas fases vapor e líquido ao longo dos estágios da coluna AA1 encontra-se na Figura 37 C.

Com relação ao diâmetro da coluna, houve um aumento significativo em comparação ao sistema de destilação convencional. A coluna AA1 teve seu diâmetro igual a 4,2 metros na seção A1 do 1º ao 8º estágio e 4,8 metros na seção A, do 9º ao 21º estágio. Isso é justificado por conta da pressão de 0,2 bar, aproximadamente, o que aumenta o volume de vapor requerendo dimensões maiores para os equipamentos. Esses diâmetros foram cerca de 77 e 64 % e superiores aos estimados para o sistema convencional de destilação de bioetanol hidratado de primeira geração para cada seção, respectivamente. Esse aumento também foi observado nas demais análises das colunas operando a vácuo no sistema de duplo efeito, conforme será apresentado nos próximos tópicos. Além disso, Palacios-Bereche (2015) corrobora com este resultado de dimensionamento, em seu estudo, os diâmetros das colunas D, A e A1 no sistema de destilação de duplo efeito foram aproximadamente 50 % maiores que os respectivos diâmetros na destilação convencional.

Figura 37 – Análise da coluna AA1 pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração no sistema de destilação de duplo efeito.



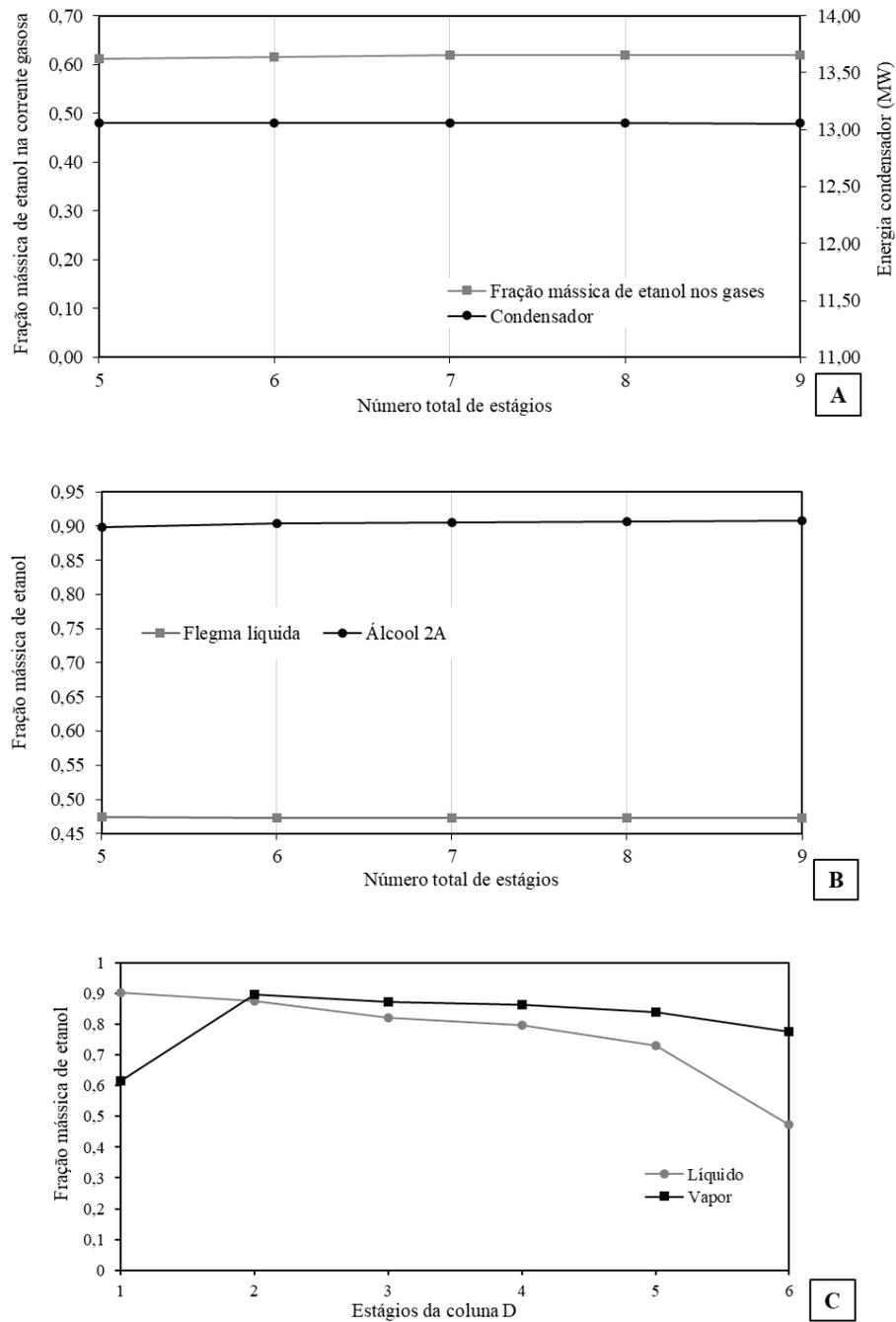
Fonte: Autoria própria.

A Figura 38 A apresenta a fração mássica de etanol na corrente de gases da coluna D para cada configuração de número total de estágios avaliada e a respectiva energia liberada no condensador. Percebe-se que a energia do condensador não

apresentou variações com a mudança de número total de estágios. As frações mássicas de etanol também não apresentaram variações significativas. Percebe-se um aumento de apenas 1 % da fração mássica de etanol na corrente de gases de topo com o aumento do número total de estágios de destilação. Ressalta-se que, diferentemente do processo de destilação convencional, a baixa pressão utilizada na coluna D (0,2 bar) implica na alta fração mássica de etanol na corrente gasosa (fração mássica média de 0,61). Assim, esta corrente de gases segue para uma etapa de lavagem de gases em uma coluna absorvedora que será apresentada na sequência desta análise, permitindo a recuperação do etanol ali presente.

Ainda, percebe-se que a fração mássica de etanol obtida na corrente de fundo da coluna D, a flegma líquida (aproximadamente 0,47) é inferior àquela obtida na respectiva análise no sistema de destilação convencional (aproximadamente 0,52). Isso acontece, pois no sistema de destilação duplo efeito, a coluna D recebe também uma segunda alimentação, que é a água de lavagem dos gases da coluna absorvedora que contém o etanol absorvido da corrente gasosa. A fração mássica de etanol na corrente de álcool de segunda também aumentou apenas 1 % com o aumento do número total de estágios de destilação, mantendo-se em aproximadamente 0,9 para as configurações avaliadas (Figura 38 B). Por outro lado, a fração mássica de etanol na corrente de flegma líquida apresentou um leve decaimento de 0,24 % com o aumento do número de estágios. Diante destas pequenas variações, selecionou-se a configuração de 6 estágios, assim como utilizado no sistema convencional. O perfil de fração mássica de etanol ao longo dos seis estágios da coluna D pode ser observado na Figura 38 C, esta coluna teve o diâmetro estimado de 4,05 metros.

Figura 38 – Análise da coluna D pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração no sistema de destilação de duplo efeito.



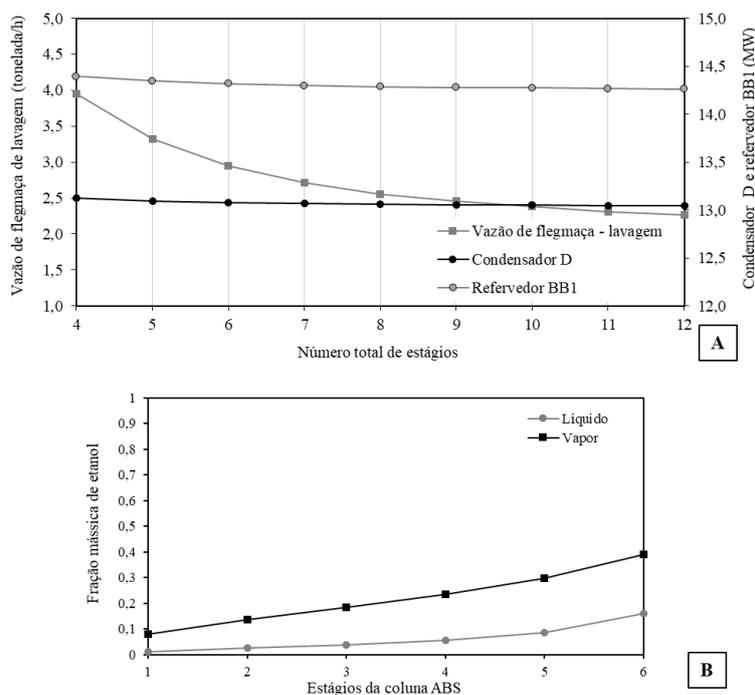
Fonte: Autoria própria.

A Figura 39 A apresenta a análise de número de estágios da coluna absorvedora (ABS), utilizada para realizar a remoção dos gases do sistema. A coluna absorvedora contou com uma especificação de fração mássica de etanol igual a 0,08 na corrente de saída de gases. Esta especificação foi atingida utilizando-se a vazão de flegmaça de

lavagem como variável. Percebe-se que a vazão de flegmaça de lavagem depende diretamente do número de estágios utilizados na coluna absorvedora (Figura 39 A).

Apesar de a coluna absorvedora não possuir refeedor e condensador, o aumento da vazão de flegmaça de lavagem nesta coluna implica em um aumento do fluxo de matéria que vai para a coluna D. Isso porque a corrente de fundo da coluna absorvedora retorna para a coluna D para possibilitar a recuperação do etanol absorvido. Assim, para selecionar o número de estágios da coluna absorvedora, verificou-se o impacto energético no condensador da coluna D e refeedor da coluna BB1 (Figura 39 A). Percebe-se uma diminuição de apenas 0,63 % na energia liberada no condensador da coluna D e uma diminuição de aproximadamente 1 % na energia requerida no refeedor da coluna BB1 ao se aumentar o número de estágios da coluna absorvedora de 4 para 12. Assim, considerando-se que o aumento do número de estágios da coluna absorvedora não gera impactos significativos no consumo energético do sistema, selecionou-se a configuração com seis estágios para a coluna absorvedora. Esta coluna foi dimensionada com diâmetro de 0,35 metros. A Figura 39 B apresenta o perfil de fração mássica de etanol nas fases vapor e líquido ao longo dos estágios da coluna absorvedora.

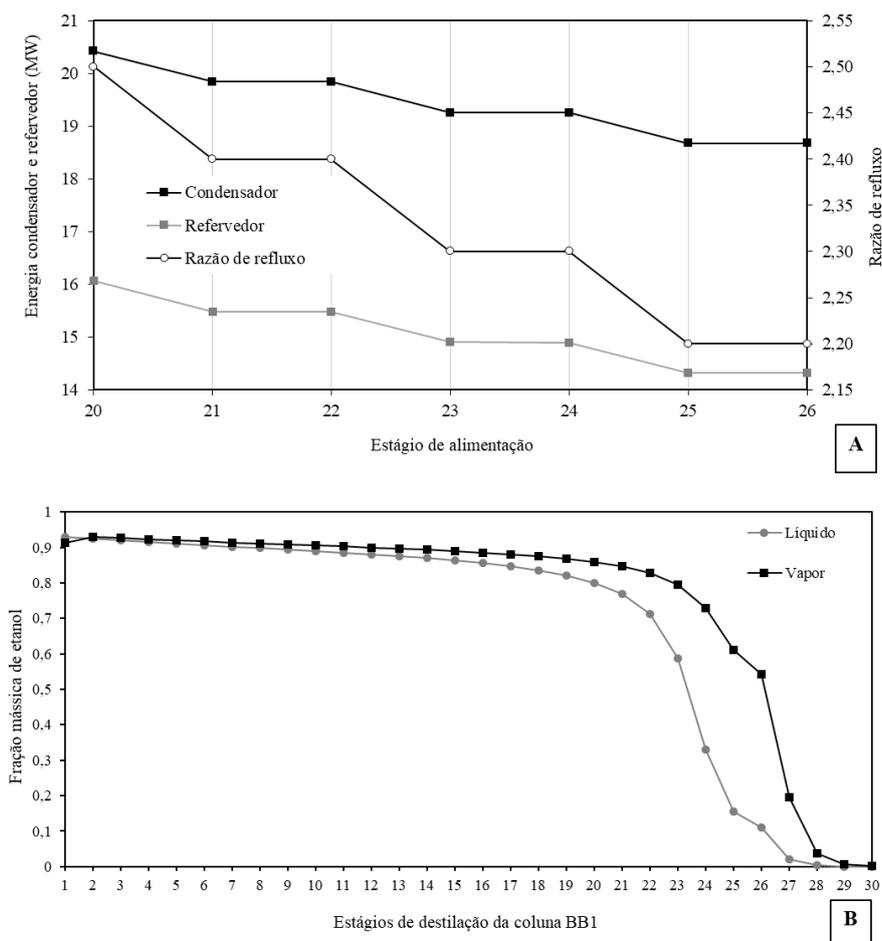
Figura 39 – Análise da coluna absorvedora pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração no sistema de destilação de duplo efeito.



Fonte: Autoria própria.

As condições de processo da coluna BB1 são muito similares às do sistema convencional de destilação, pois esta coluna tem a mesma pressão de operação em ambos os processos. Assim, da mesma forma que no sistema convencional de destilação de bioetanol de primeira geração pelo modelo de equilíbrio de estágios, 30 estágios foram suficientes para a coluna BB1. A Figura 40 A apresenta a análise do estágio de alimentação da coluna em função do consumo energético do refeedor, liberação energética do condensador e razão de refluxo. Houve um aumento de 8,4 % no consumo energético do refeedor da coluna BB1 no sistema de duplo efeito em comparação ao sistema de destilação convencional, isso é justificado pelo aumento da vazão de flegma líquida alimentada na coluna, com fração mássica de água inferior à do sistema convencional, conforme apontado na análise da coluna D.

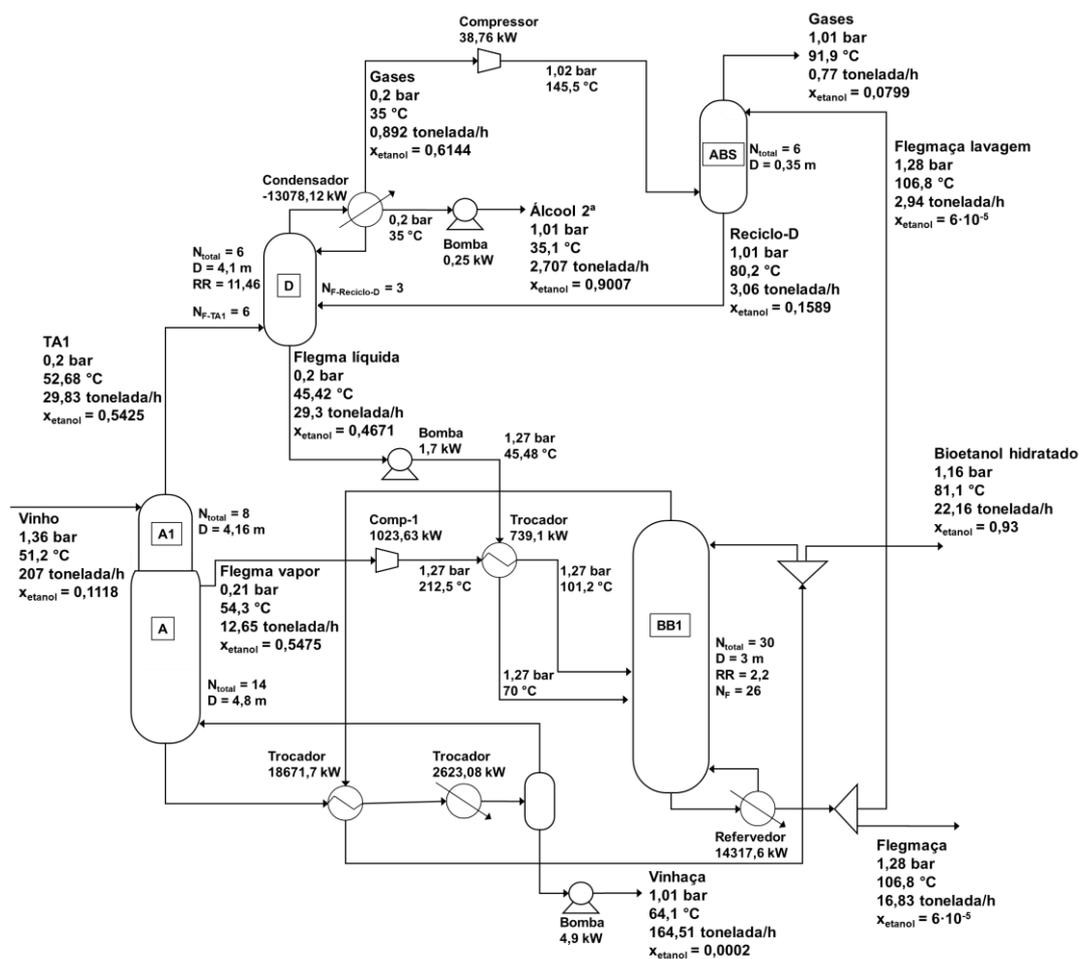
Figura 40 – Análise da coluna de destilação BB1 pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração no sistema de destilação duplo efeito.



Fonte: Autoria própria.

A alimentação da coluna BB1 a partir do estágio 27° implicou em fração mássica de etanol superior a 0,0002 na corrente de flegmaça, assim foram selecionados os pontos que respeitaram este valor máximo de fração mássica de etanol na corrente de flegmaça (Figura 40 A). Diante disso, a configuração de alimentação que minimiza o consumo energético no refeedor da coluna BB1 é com alimentação no 26° estágio, tendo uma razão de refluxo igual a 2,2, com a menor energia requerida no refeedor (14,31 MW). O diâmetro desta coluna foi de 3 metros e o perfil de fração mássica de etanol nas fases vapor e líquido ao longo dos estágios pode ser observado na Figura 40 B. A Figura 41 apresenta o diagrama de fluxo de processo do sistema de destilação duplo efeito para produção de bioetanol hidratado de primeira geração simulado pelo modelo de estágios de equilíbrio.

Figura 41 – Diagrama de fluxo de processo da configuração obtida para produção de bioetanol hidratado de primeira geração por meio do modelo de estágios de equilíbrio no sistema de destilação duplo efeito.



x_{etanol} representa a fração mássica de etanol na corrente

Fonte: Autoria própria.

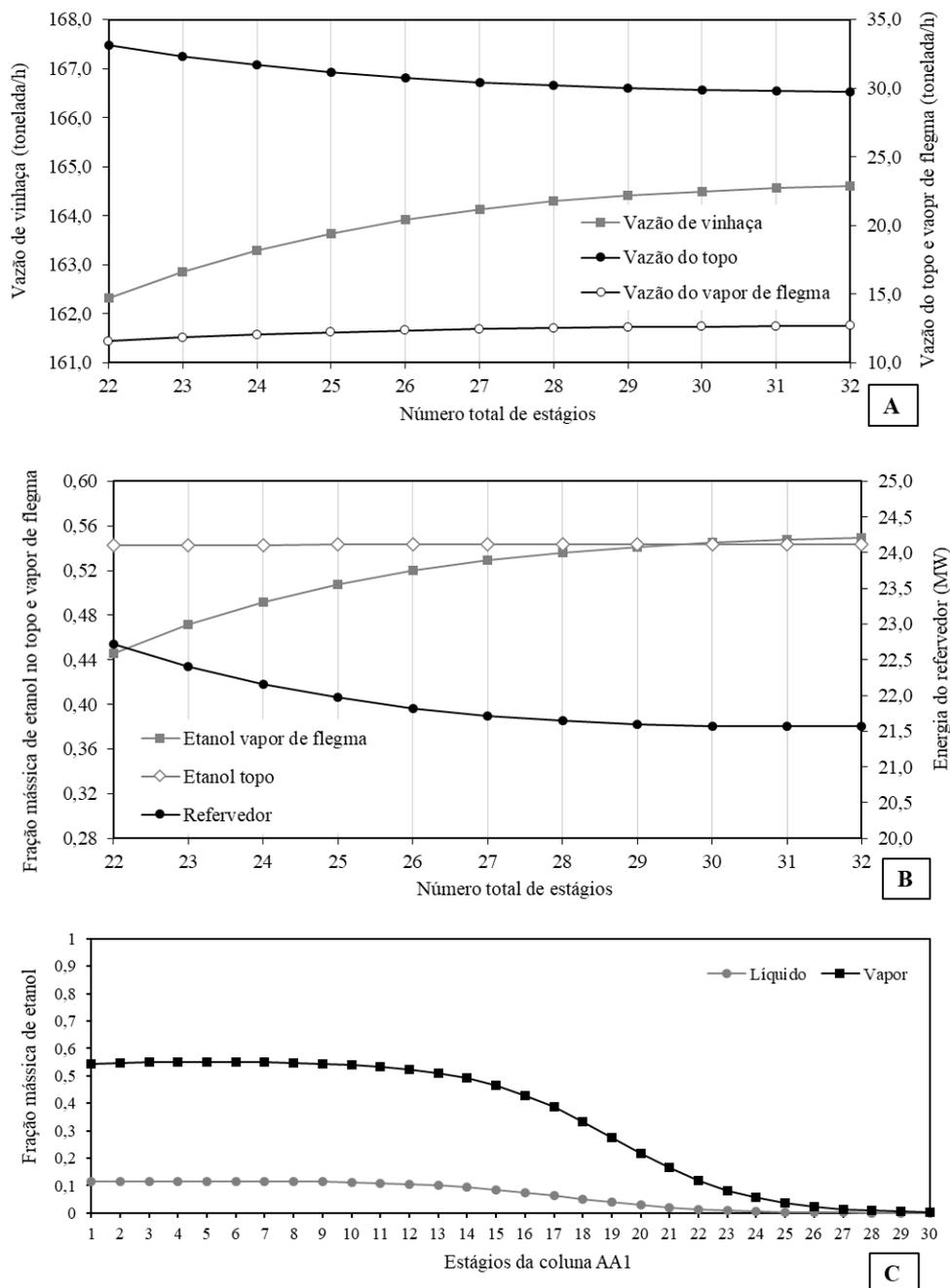
A integração energética do sistema possibilita uma economia de 18,6 MW entre o refeedor da coluna AA1 e o condensador da coluna BB1. Porém, um segundo trocador de calor ainda se faz necessário na coluna AA1 para suprir 2,6 MW de energia. No diagrama também é possível observar a presença de bombas e compressores requeridos para manter as condições de pressão do sistema duplo efeito, que juntas, somam o total energético de 1,06 MW. As correntes de processo apresentam o mesmo destino já descrito no sistema de destilação convencional, a corrente de vinhaça é utilizada para fertirrigação das lavouras. A flegmaça, além de ser utilizada na fertirrigação da plantação de cana, também é utilizada na lavagem dos gases, conforme apresentado nas análises, e para assepsia do sistema. Já a corrente de álcool de segunda é direcionada para a dorna volante, fazendo parte do vinho que alimenta o sistema.

5.1.3.2 Destilação duplo efeito pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração

A Figura 42 A apresenta as vazões de topo, vinhaça e vapor de flegma em função de diferentes configurações de número total de estágios da coluna AA1. Percebe-se que, ao se utilizar o modelo de estágios de não equilíbrio, são necessários mais estágios para se atingir a fração mássica de etanol de aproximadamente 0,54 na corrente de flegma vapor (Figura 42 B). Pelo modelo de equilíbrio, foi possível operar a coluna AA1 com 22 estágios de destilação. Porém, o modelo de estágios de não equilíbrio (Figura 42 B) requereu um número total de estágios de destilação superior a 28 para fornecer uma corrente de vapor de flegma com fração mássica de etanol de aproximadamente 0,54.

Percebe-se que o consumo energético do refeedor da coluna AA1 diminuiu com o aumento do número total de estágios até 30. A partir de 30 estágios, o aumento do número total de estágios não mostrou mais efeito na energia requerida no refeedor. Assim, selecionou-se a configuração com 30 estágios para a coluna AA1. O perfil de fração mássica de etanol nas fases vapor e líquido ao longo dos estágios da coluna AA1 é apresentado na Figura 42 C. Com relação ao diâmetro da coluna, obteve-se 4,4 metros para a seção A1 (1° ao 7° estágio) e 4,95 metros para a seção A (8° ao 29° estágio).

Figura 42 – Análise da coluna AA1 pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração no sistema de destilação de duplo efeito.

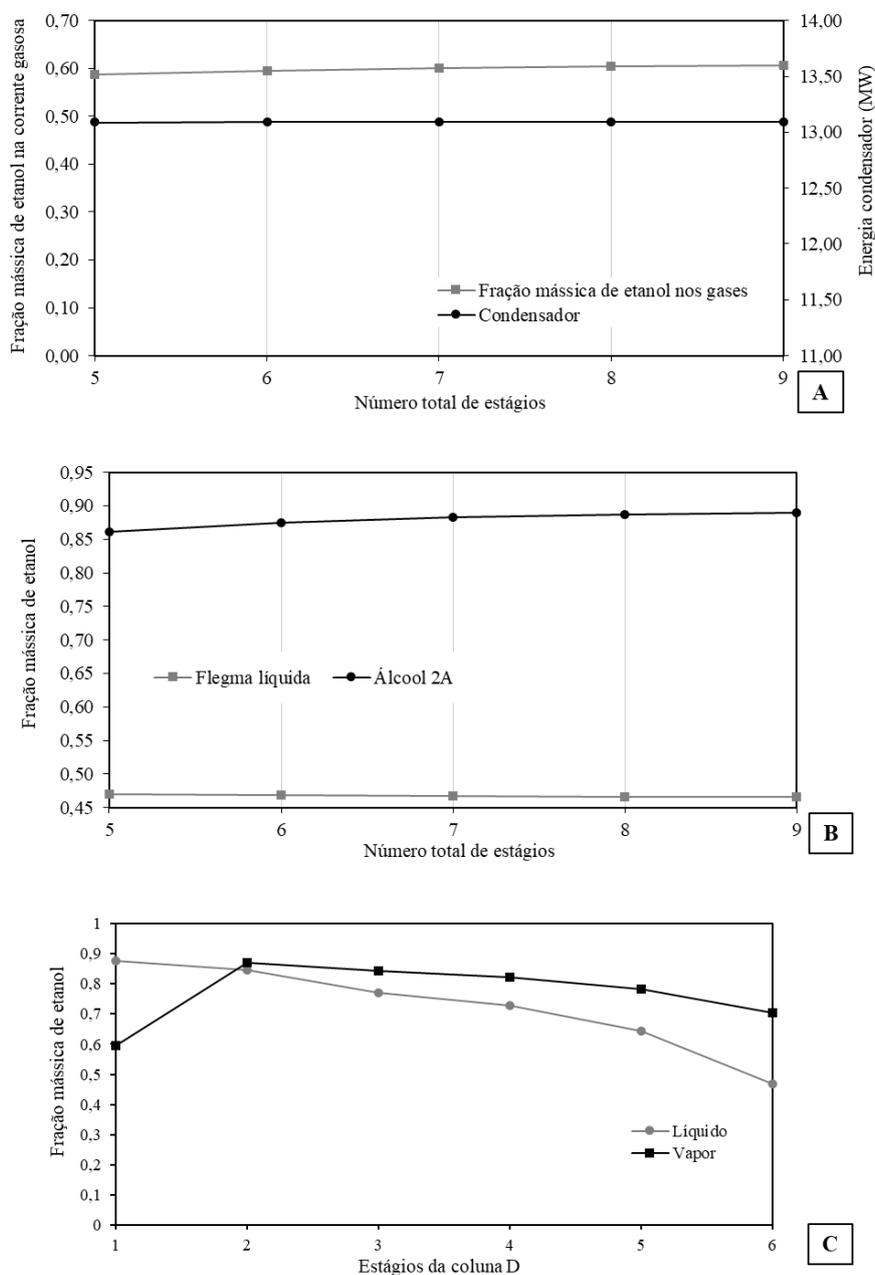


Fonte: Autoria própria.

Com relação à coluna D, houve pouca variação na energia liberada no condensador e na fração mássica de etanol das correntes com a alteração do número total de estágios de destilação da coluna (Figura 43 A). A fração mássica de etanol na corrente de gases do topo oscilou entre 0,58 e 0,61, enquanto a fração mássica de etanol na flegma líquida permaneceu entre 0,46 e 0,47 (Figura 43 B). Já a fração mássica de etanol na corrente de álcool de segunda aumentou de 0,86 para 0,89 com o aumento do

número total de estágios de 5 para 9. Assim, optou-se por manter o número total de estágios da coluna D igual a 6, assim como nos demais sistemas avaliados. O diâmetro estimado pelo modelo de não equilíbrio (4,26 metros) foi 5 % maior que o diâmetro estimado para esta coluna no modelo de equilíbrio de estágios. O perfil de fração mássica de etanol nas fases vapor e líquido ao longo dos estágios da coluna D pode ser observado na Figura 43 C.

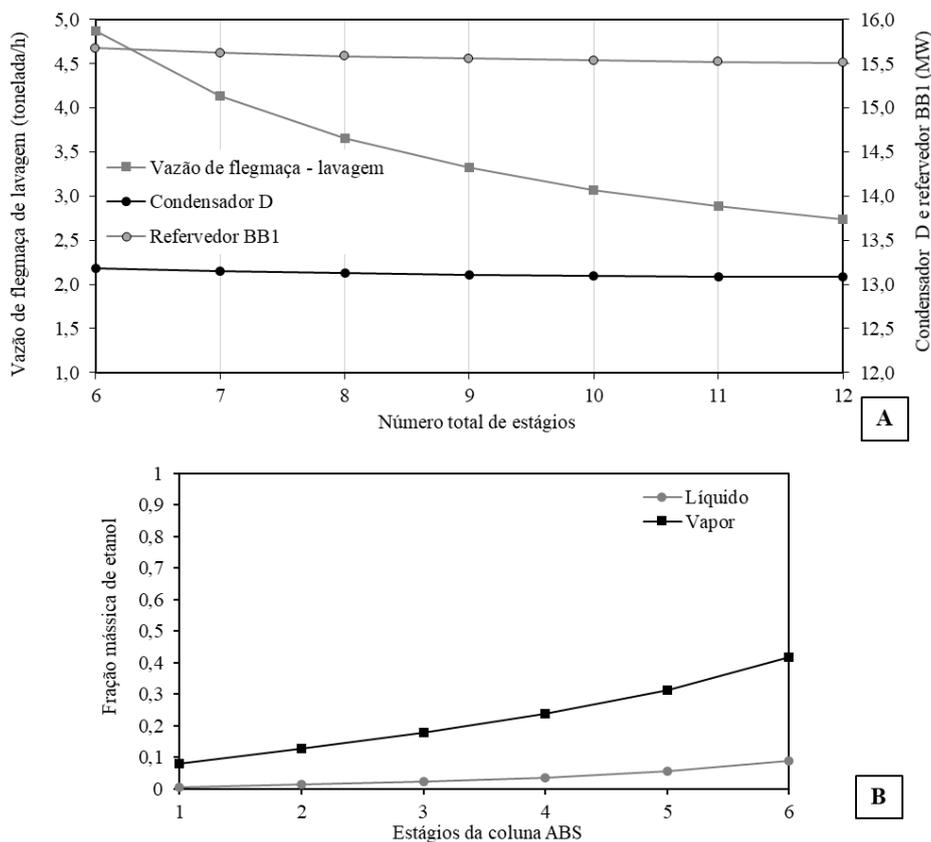
Figura 43 – Análise da coluna D pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração no sistema de destilação duplo efeito.



Fonte: Autoria própria.

Assim como observado na análise do sistema de duplo efeito pelo modelo de estágios de equilíbrio, o número total de estágios da coluna absorvedora e a vazão de flegmaça de lavagem requerida estão diretamente relacionados. A Figura 44 A apresenta a análise da coluna ABS pelo modelo de estágios de não equilíbrio com a especificação de fração mássica de etanol igual a 0,08 na corrente de saída de gases. Percebe-se que a vazão de flegmaça requerida aumentou em comparação com a análise realizada no sistema de equilíbrio de estágios. Para a coluna absorvedora, com número total de estágios igual a seis, foi requerida uma vazão 65 % maior de flegmaça aqui na análise pelo modelo de estágios de não equilíbrio em comparação com a análise no sistema de equilíbrio de estágios.

Figura 44 – Análise da coluna absorvedora pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração no sistema de destilação de duplo efeito.



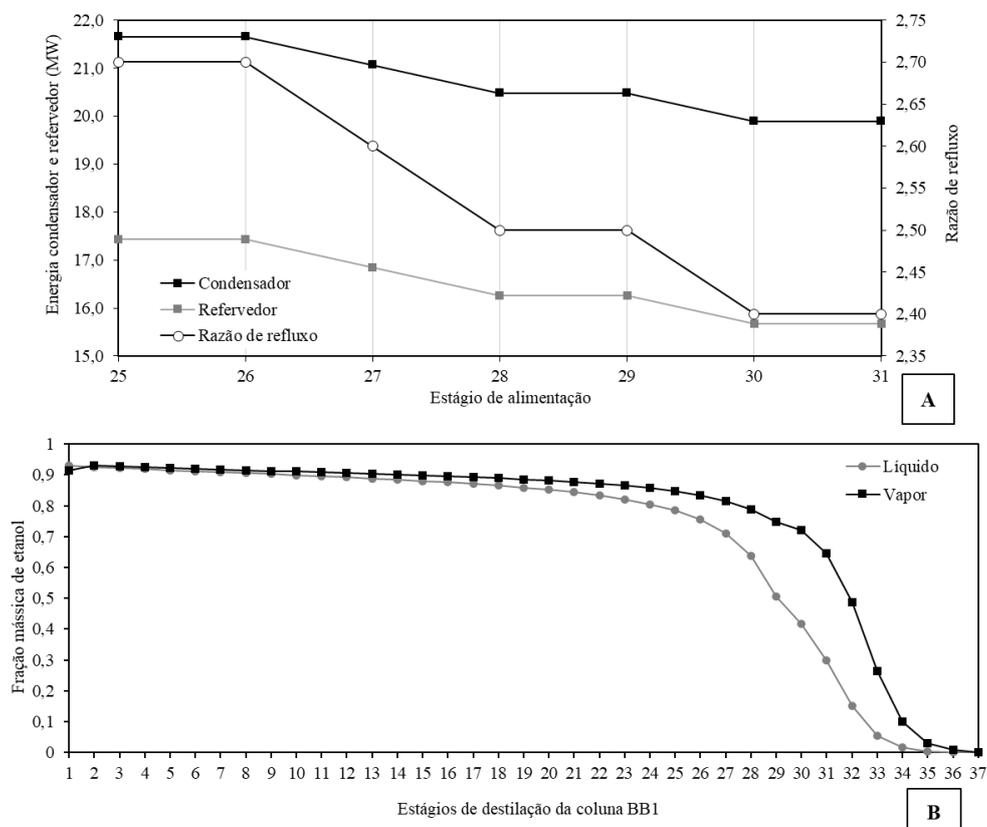
Fonte: Autoria própria.

Considerando-se que o aumento da vazão de flegmaça na coluna absorvedora implica em uma maior vazão de alimentação na coluna BB1 e que isso pode afetar seu consumo energético, a Figura 44 A também mostra o consumo energético desta coluna.

Observou-se que o aumento do número de estágios da coluna absorvedora e consequente diminuição da vazão de flegmaça requerida não implicou em variações significativas no consumo energético do refeedor da coluna BB1, apresentando uma variação de apenas 1 %. Desta forma, a coluna absorvedora foi selecionada com seis estágios, neste caso, requerendo um diâmetro de 0,39 metros, 11,4 % maior que o obtido no modelo de estágios de equilíbrio. A Figura 44 B mostra o perfil de fração mássica de etanol nas fases vapor e líquido ao longo dos estágios da coluna absorvedora.

Considerando-se a coluna BB1, utilizou-se 37 estágios, assim como no sistema de destilação convencional pelo modelo de estágios de não equilíbrio, pois esta coluna no sistema duplo efeito opera com as mesmas condições do sistema convencional e é capaz de fornecer o produto de bioetanol hidratado em fração mássica de etanol igual a 0,93. A análise da coluna BB1 em relação aos estágios de alimentação encontra-se na Figura 45 A.

Figura 45 – Análise da coluna de destilação BB1 pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração no sistema de destilação duplo efeito.



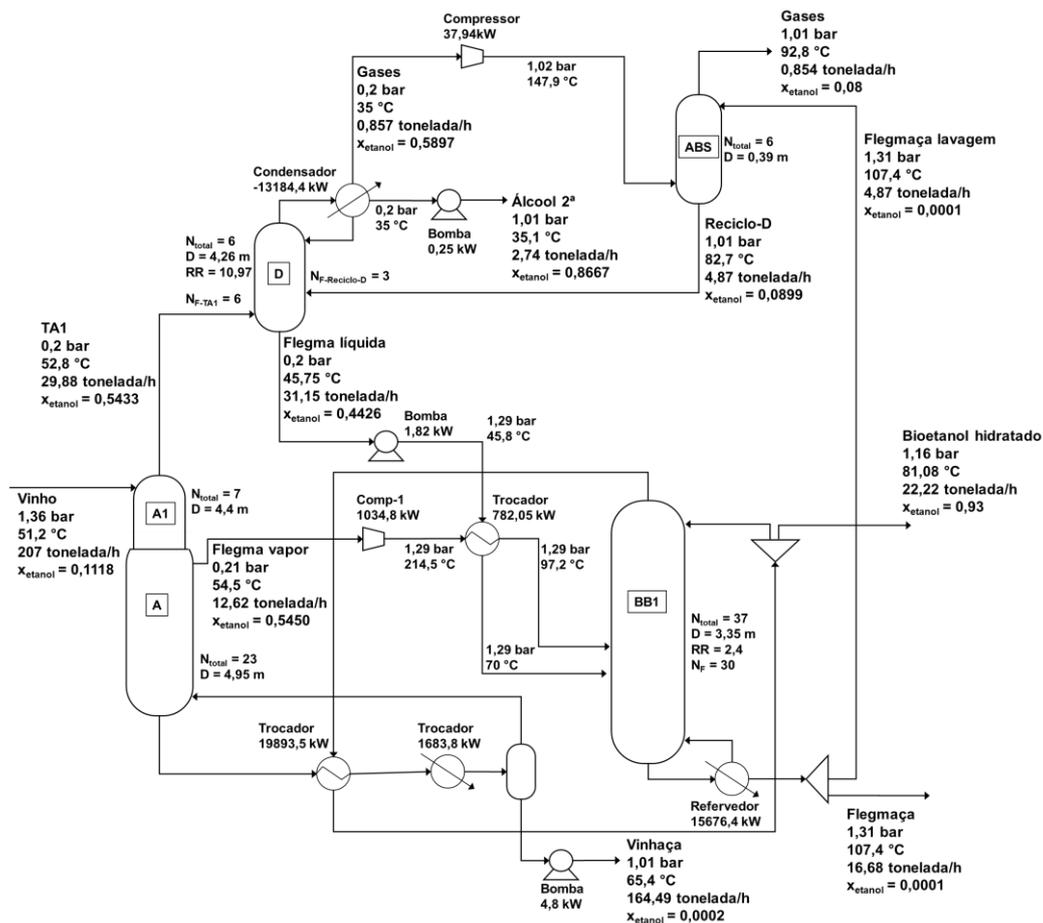
Fonte: Autoria própria.

Percebe-se que, ao se utilizar estágios de alimentação mais ao fundo da coluna, tem-se uma razão de refluxo requerida menor e, como consequência, diminui-se a energia requerida na coluna. Porém, estágios de alimentação inferiores ao 31° implicaram em uma fração mássica de etanol no fundo superior a 0,0002, o que não é desejado. Assim, considerando-se os pontos avaliados, a configuração com alimentação no 30° estágio foi a que forneceu o menor consumo energético no refeedor, respeitando o teor máximo de etanol na corrente de fundo da coluna BB1 e por isso esta configuração foi selecionada.

Obteve-se para a coluna BB1, o diâmetro de 3,35 metros, o mesmo diâmetro obtido no sistema de destilação convencional avaliado pelo modelo de estágios de não equilíbrio. Este diâmetro foi 11,6 % maior que o obtido para o sistema de destilação duplo efeito de bioetanol de primeira geração avaliado pelo modelo de estágios de equilíbrio. A Figura 45 B apresenta o perfil de fração mássica de etanol nas fases vapor e líquido ao longo dos estágios da coluna BB1.

O diagrama de fluxo de processo completo obtido para o sistema de destilação duplo efeito avaliado pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira geração encontra-se apresentado na Figura 46. O conjunto de bombas e compressores utilizados nas colunas AA1 e D resultaram em um consumo energético total de 1,08 MW, aproximadamente 1,8 % maior que o obtido na análise pelo modelo de estágios de equilíbrio. Isso é justificado pelas diferentes vazões de flegmaça de lavagem requeridas nestes sistemas. Com relação à integração energética entre o refeedor da coluna AA1 e o condensador da coluna BB1, gera-se uma economia de 19,89 MW. O fundo da coluna AA1 ainda requer 1,68 MW, fornecidos pelo segundo trocador de calor, a fim de manter a fração de vapor requerida para a coluna.

Figura 46 – Diagrama de fluxo de processo da configuração obtida para produção de bioetanol hidratado de primeira geração por meio do modelo de estágios de não equilíbrio no sistema de destilação duplo efeito.



x_{etanol} representa a fração mássica de etanol na corrente

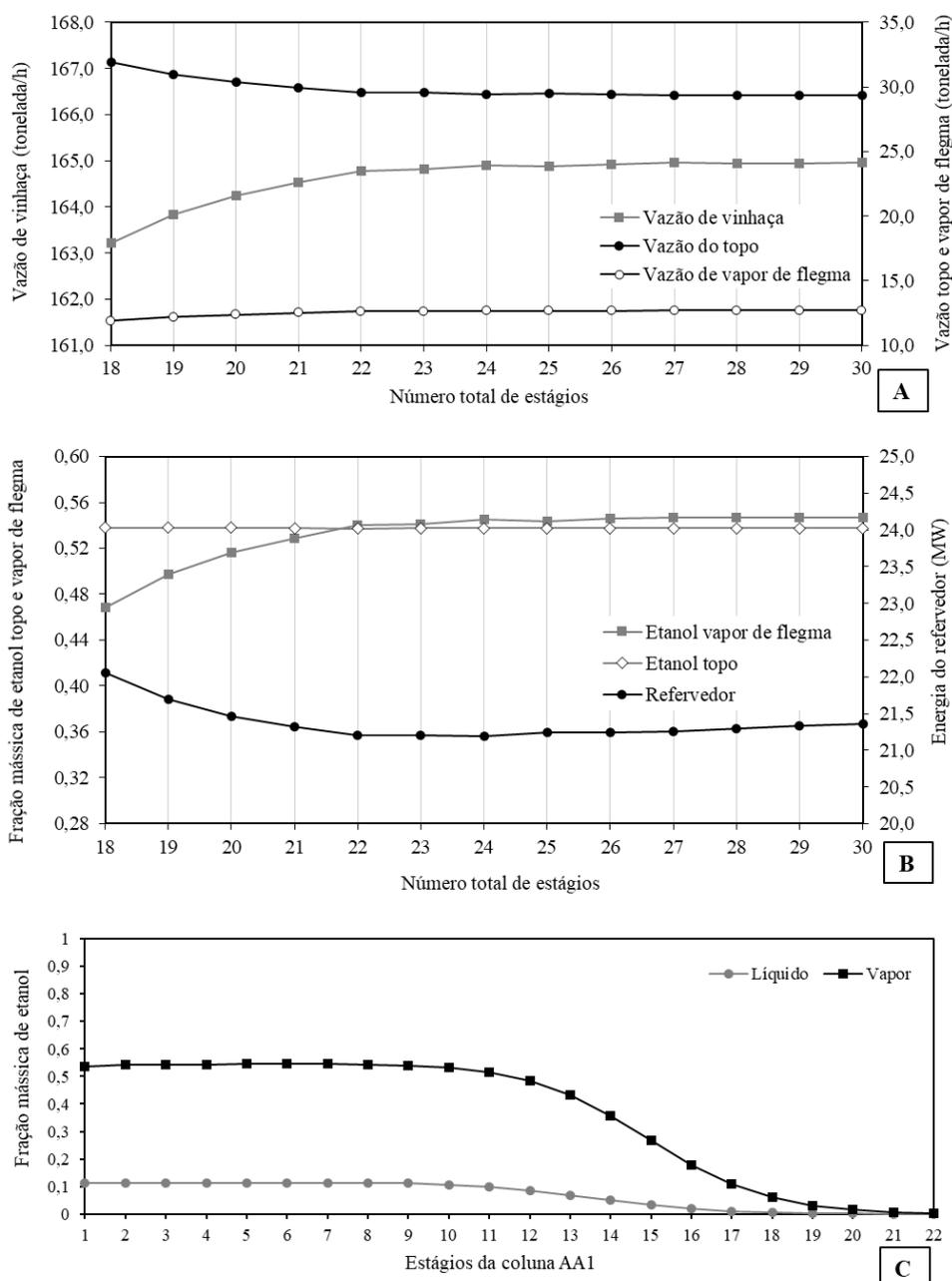
Fonte: Autoria própria.

5.1.3.3 Destilação duplo efeito pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração

A análise da coluna AA1 do sistema de destilação duplo efeito por meio do modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração encontra-se na Figura 47. A Figura 47 A apresenta a variação das vazões de vinhaça, corrente de topo e flegma vapor em diferentes configurações de número total de estágios de destilação. Percebe-se uma diminuição na vazão de topo e um aumento na vazão de vinhaça com o aumento do número total de estágios da coluna de 18 para 22. Assim como observado na análise do sistema de primeira geração pelo modelo de

estágios de equilíbrio, percebe-se que a configuração com 22 estágios favorece a operação da coluna com menor consumo energético (Figura 47 B). A partir de 22 estágios, o aumento do número total de estágios não apresentou efeito na diminuição da energia requerida no refeedor da coluna. A configuração com número total de estágios igual a 22 também resultou em um aumento de 15,2 % na fração mássica de etanol na corrente de vapor de flegma em comparação ao sistema com 18 estágios.

Figura 47 – Análise da coluna AA1 pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração no sistema de destilação de duplo efeito.



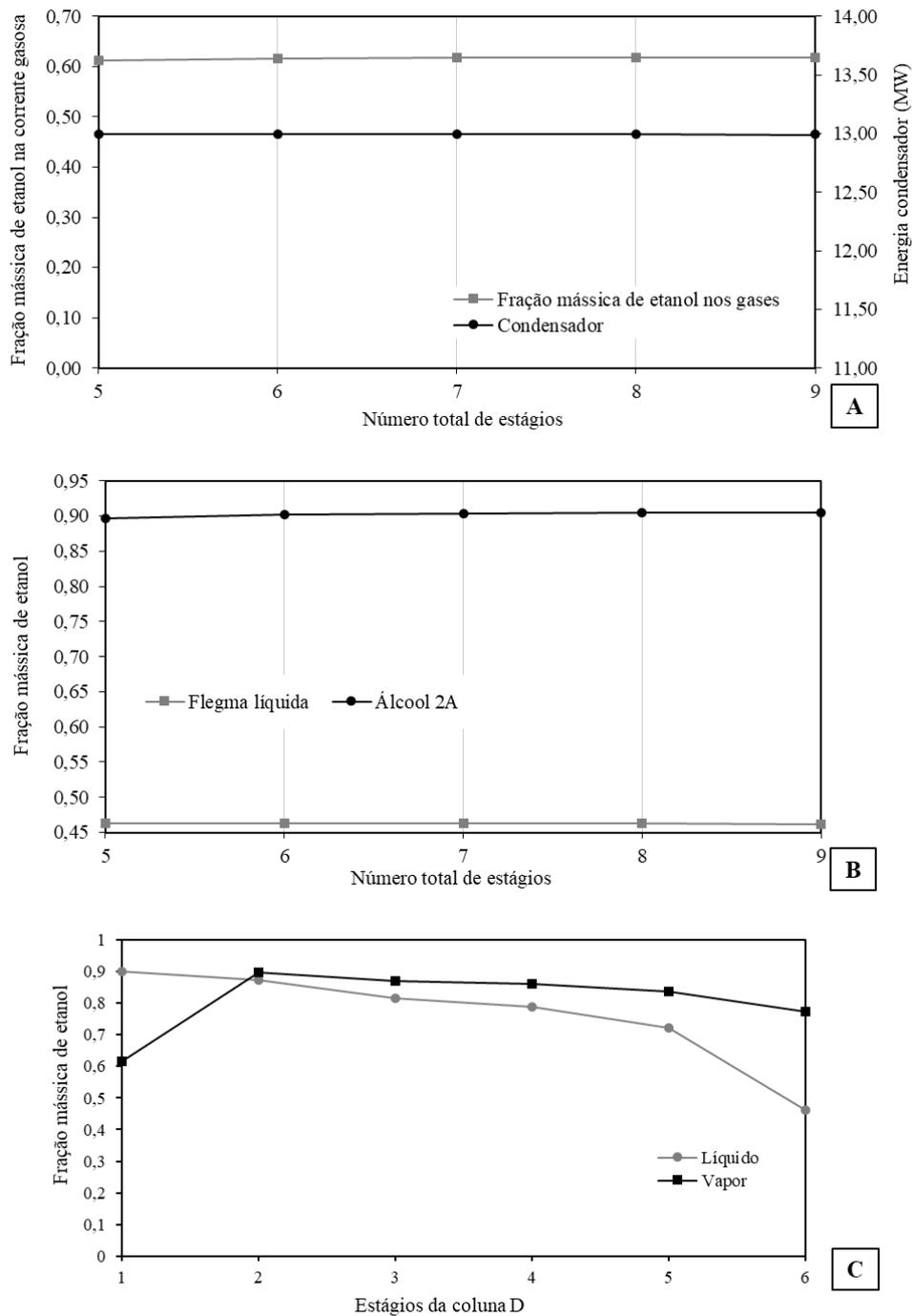
Fonte: Autoria própria.

Desta forma, a configuração com número total de estágios igual a 22 foi selecionada para a coluna AA1, e o perfil de fração mássica de etanol nas fases vapor e líquido ao longo dos estágios desta coluna pode ser observado na Figura 47 C. O diâmetro da coluna obtido foi de 4,2 metros para a seção A1 (do 1° ao 8° estágio) e de 4,8 metros para a seção A (do 9° ao 21° estágio). Ainda, conforme já explanado na análise do sistema de destilação duplo efeito para bioetanol primeira geração, o diâmetro das colunas AA1 e D no sistema duplo efeito é superior ao obtido para as colunas no sistema de destilação convencional devido à baixa pressão nas colunas (aproximadamente 0,2 bar), que afeta o dimensionamento dos equipamentos (PALACIOS-BERECHE et al., 2015).

Com relação à coluna D, não foi verificada variação energética no condensador com o aumento do número de estágios de destilação. O condensador requereu remoção de 12,99 MW para manter a temperatura do topo da coluna D em 35 °C (Figura 48 A). Assim como nas demais análises do sistema de destilação duplo efeito, a fração mássica de etanol na corrente de topo de saída de gases da coluna D ficou entre 0,61 e 0,62. A fração mássica de etanol na corrente de flegma líquida foi de aproximadamente 0,462 para as configurações avaliadas, enquanto a fração mássica de etanol na corrente de álcool de segunda apresentou um leve aumento de aproximadamente 1 % com o aumento do número de estágios da coluna de destilação D (Figura 48 B).

Desta forma, selecionou-se a configuração com seis estágios, a fim de manter a linearidade com as demais análises realizadas. O perfil de fração mássica de etanol nas fases vapor e líquido ao longo da coluna D encontra-se na Figura 48 C. Esta coluna teve o diâmetro estimado de 4,03 metros, muito próximo ao obtido pela análise de equilíbrio no sistema de destilação duplo efeito para produção de bioetanol de primeira geração (4,05 metros).

Figura 48 – Análise da coluna D pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração no sistema de destilação duplo efeito.

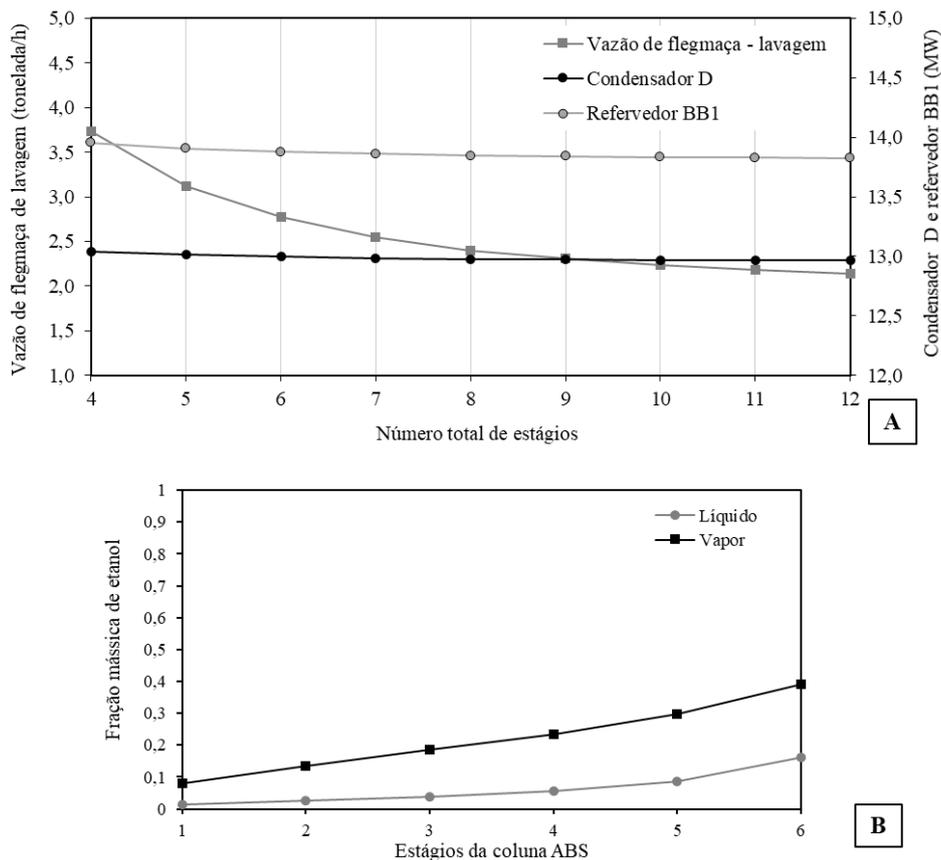


Fonte: Autoria própria.

A coluna absorvedora tem sua análise apresentada na Figura 49 A. Percebe-se que, ao se aumentar o número total de estágios da coluna ABS de 4 para 12, houve uma diminuição de 42,7 % na vazão de flegmaça requerida, porém essa diminuição da vazão não impactou a energia requerida no refeedor da coluna BB1, que apresentou uma variação inferior a 1 %. Diante disso, assim como nos demais sistemas, a coluna

absorvedora foi selecionada com seis estágios. O perfil de fração mássica de etanol nas fases vapor e líquido ao longo dos estágios da coluna absorvedora pode ser observado na Figura 49 B. Ainda, o diâmetro requerido para esta coluna foi o mesmo obtido no sistema de primeira geração de bioetanol, 0,35 metros.

Figura 49 – Análise da coluna absorvedora pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração no sistema de destilação de duplo efeito.

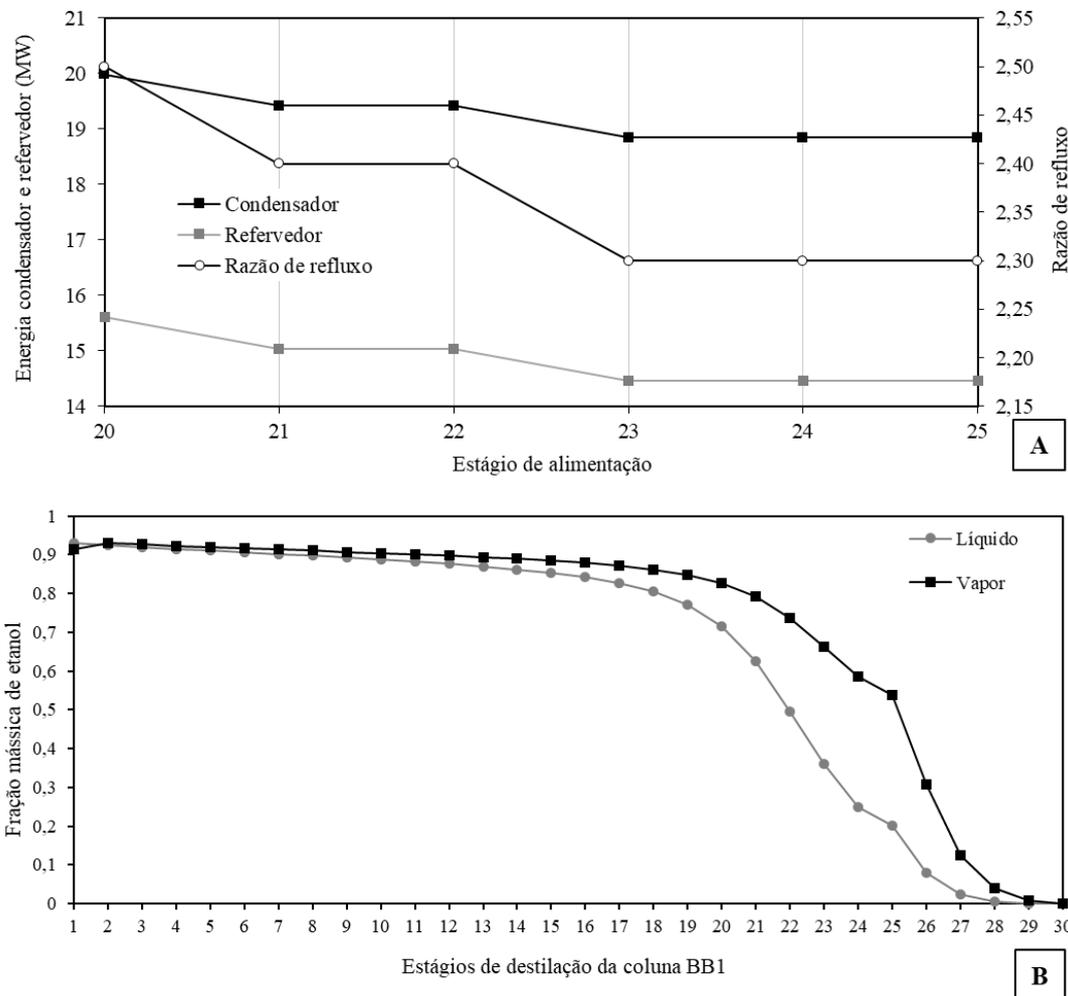


Fonte: Autoria própria.

A coluna BB1 foi avaliada com 30 estágios, assim como nos demais sistemas simulados pelo modelo de estágios de equilíbrio. A Figura 50 A apresenta a variação de energia no liberada no condensador e requerida no refervedor e respectiva razão de refluxo para cada configuração de estágio de alimentação avaliada. As configurações avaliadas em estágios de alimentação após o 25° apresentaram fração mássica de etanol superior a 0,0002 na corrente de flegmaça e, por isso, não foram selecionadas. Assim, a configuração com alimentação no 25° estágio foi selecionada, pois foi a que forneceu o menor consumo energético para a coluna BB1. A Figura 50 B apresenta o perfil de

fração mássica de etanol nas fases vapor e líquido ao longo dos estágios de destilação da coluna BB1. Para esta coluna obteve-se o diâmetro de 3 metros.

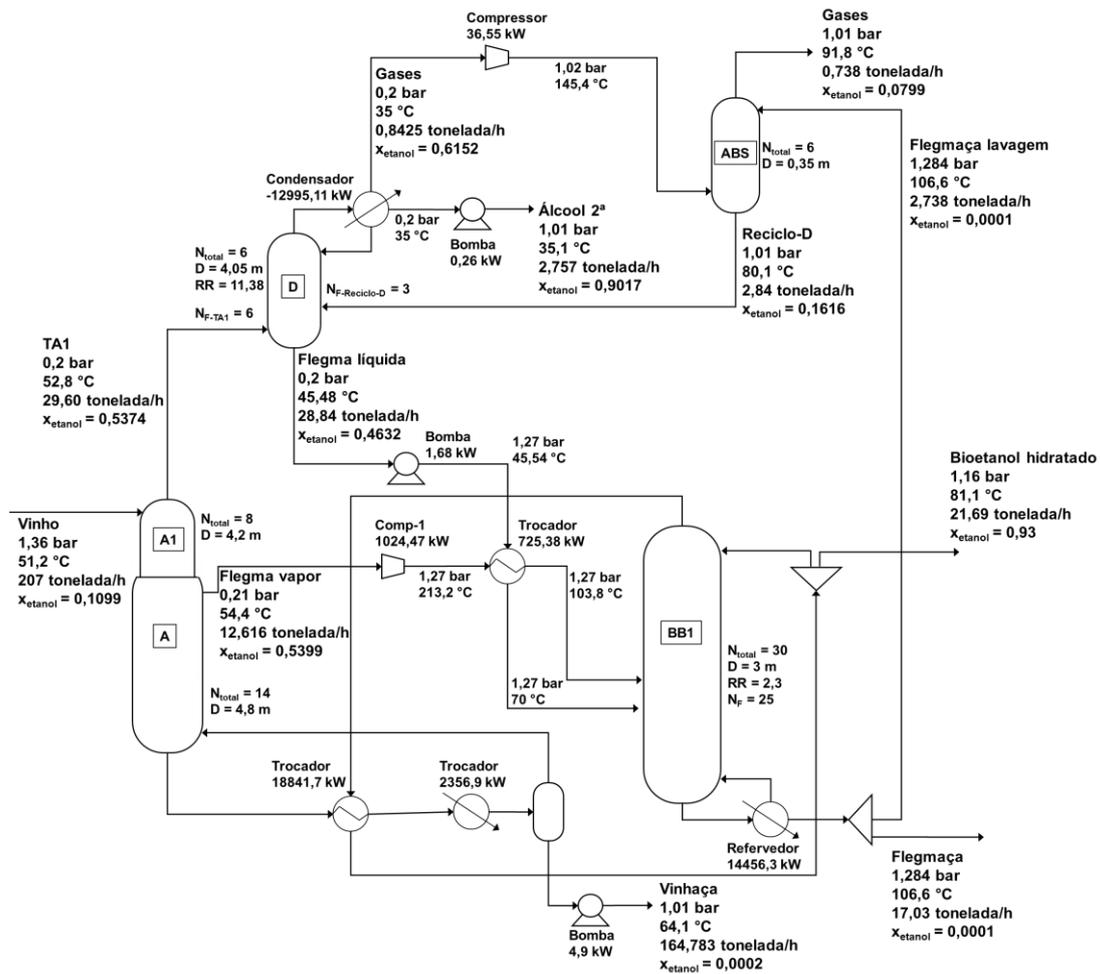
Figura 50 – Análise da coluna de destilação BB1 pelo modelo de estágios de equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração no sistema de destilação duplo efeito.



Fonte: Autoria própria.

O diagrama de fluxo de processo completo para o sistema de produção de bioetanol hidratado de segunda geração na configuração de duplo efeito avaliado pelo modelo de equilíbrio de estágios encontra-se na Figura 51. A integração energética entre o condensador da coluna BB1 e o refeedor da coluna AA1, gera uma economia de 18,84 MW no processo. O segundo trocador de calor empregado para completar a necessidade energética do fundo da coluna AA1 fornece 2,35 MW. Ainda, a energia requerida pelos compressores e bombas utilizados para ajustar a pressão do sistema resulta em um total de 1,06 MW.

Figura 51 – Diagrama de fluxo de processo da configuração obtida para produção de bioetanol hidratado de segunda geração por meio do modelo de estágios de equilíbrio no sistema de destilação duplo efeito.



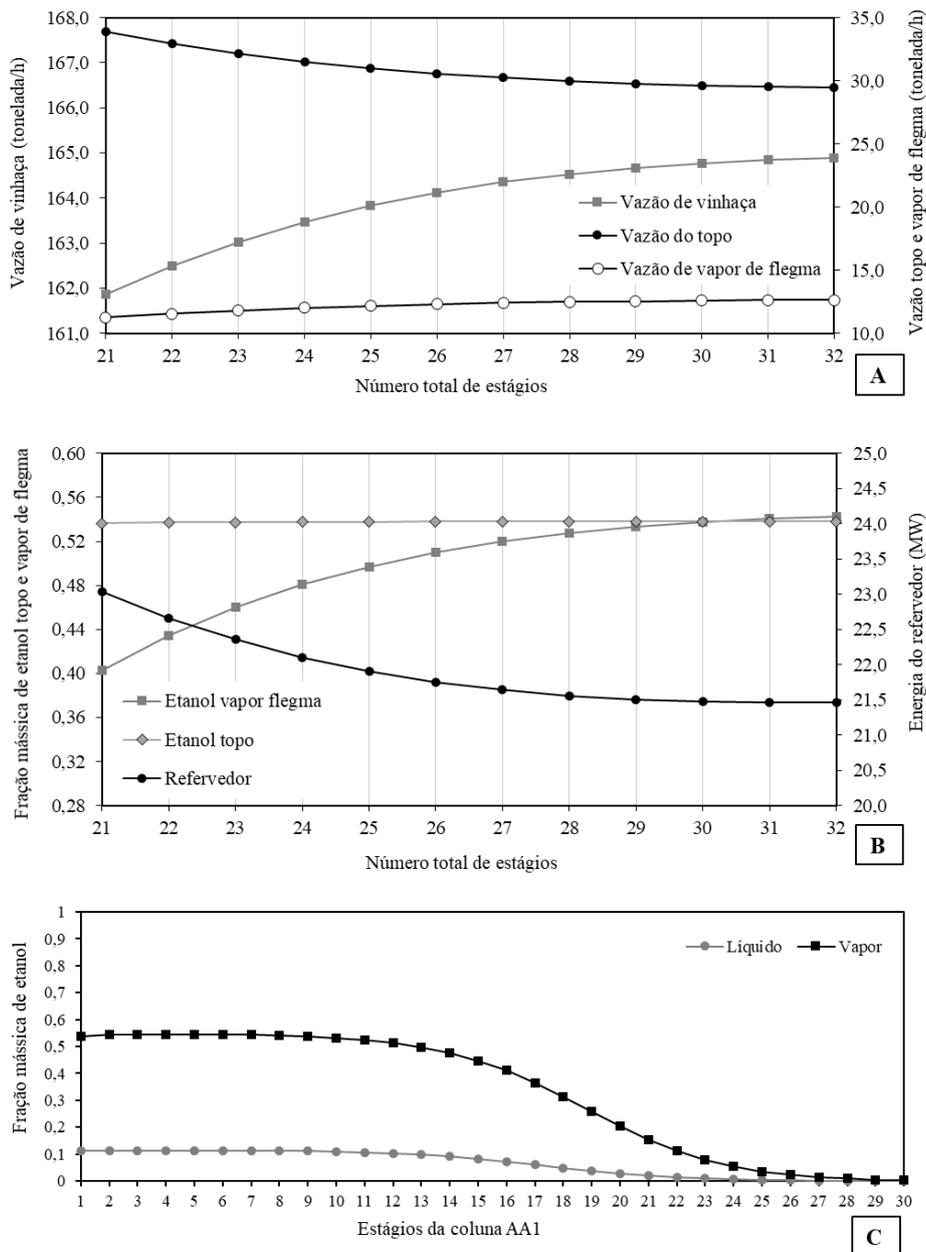
x_{etanol} representa a fração mássica de etanol na corrente

Fonte: Autoria própria.

5.1.3.4 Destilação duplo efeito pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração

Com relação à análise da coluna AA1, percebe-se que o aumento do número total de estágios de 21 para 30 implica em um aumento da vazão de vinhaça (Figura 52 A) e uma diminuição da vazão da corrente de topo. Como consequência disso, é obtida uma corrente de vapor de flegma mais concentrada em etanol. Percebe-se que o aumento do número total de estágios de 21 para 30 resultou em um aumento de 30 % da fração mássica de etanol na corrente de flegma vapor (Figura 52 B).

Figura 52 – Análise da coluna AA1 pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração no sistema de destilação de duplo efeito.



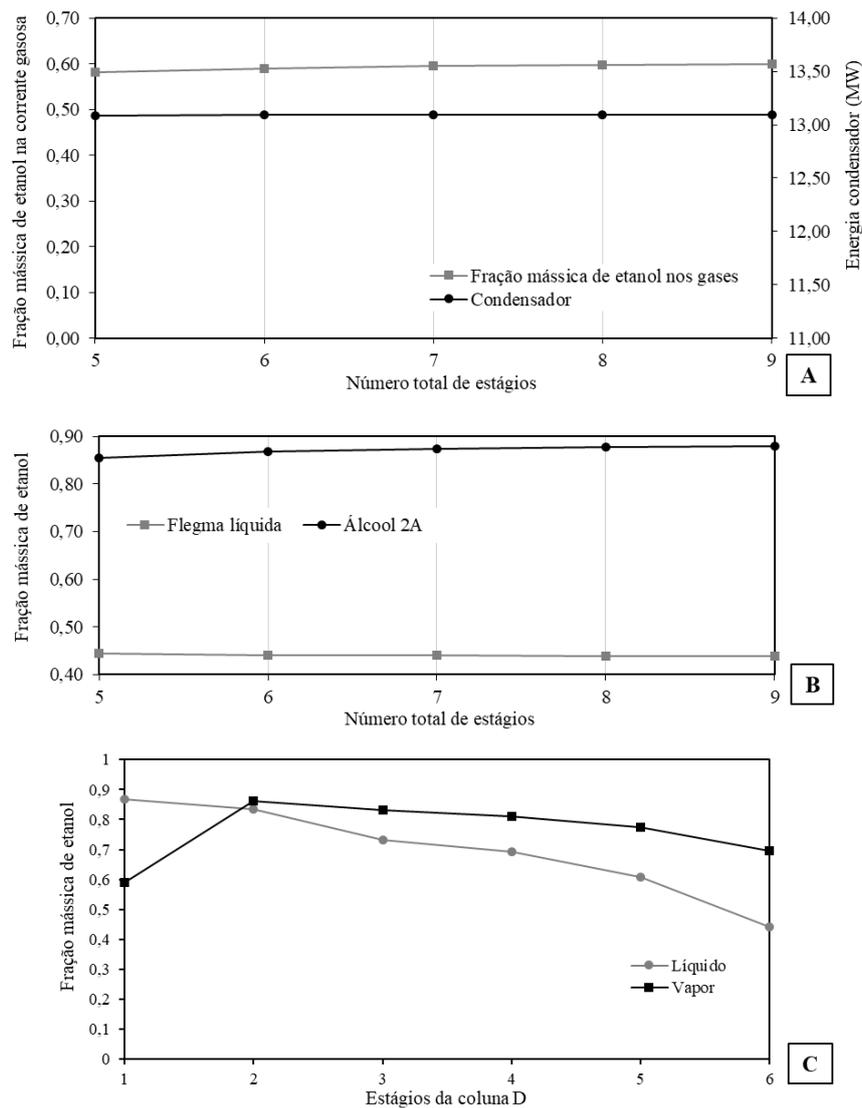
Fonte: Autoria própria.

A energia requerida no refeedor também diminuiu aproximadamente 7 % com o aumento do número total de estágios de 21 para 30 na coluna AA1. A partir de 30 estágios, o aumento do número total de estágios da coluna AA1 não gerou impactos significativos na energia requerida no refeedor, apresentando uma variação de apenas 0,06 %. Assim, a coluna AA1 foi seleccionada com 30 estágios, sendo a seção A1, do primeiro ao sétimo estágio, com diâmetro de 4,4 metros e a seção A, do oitavo ao vigésimo nono estágio com o diâmetro de 4,95 metros. O perfil de fração mássica de

etanol nas fases vapor e líquido ao longo dos estágios da coluna AA1 pode ser observado na Figura 52 C.

Considerando-se a análise da coluna D, a energia liberada no condensador foi de aproximadamente 13,09 MW para todas as configurações de número total de estágios avaliadas (Figura 53 A).

Figura 53 – Análise da coluna D pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração no sistema de destilação duplo efeito.



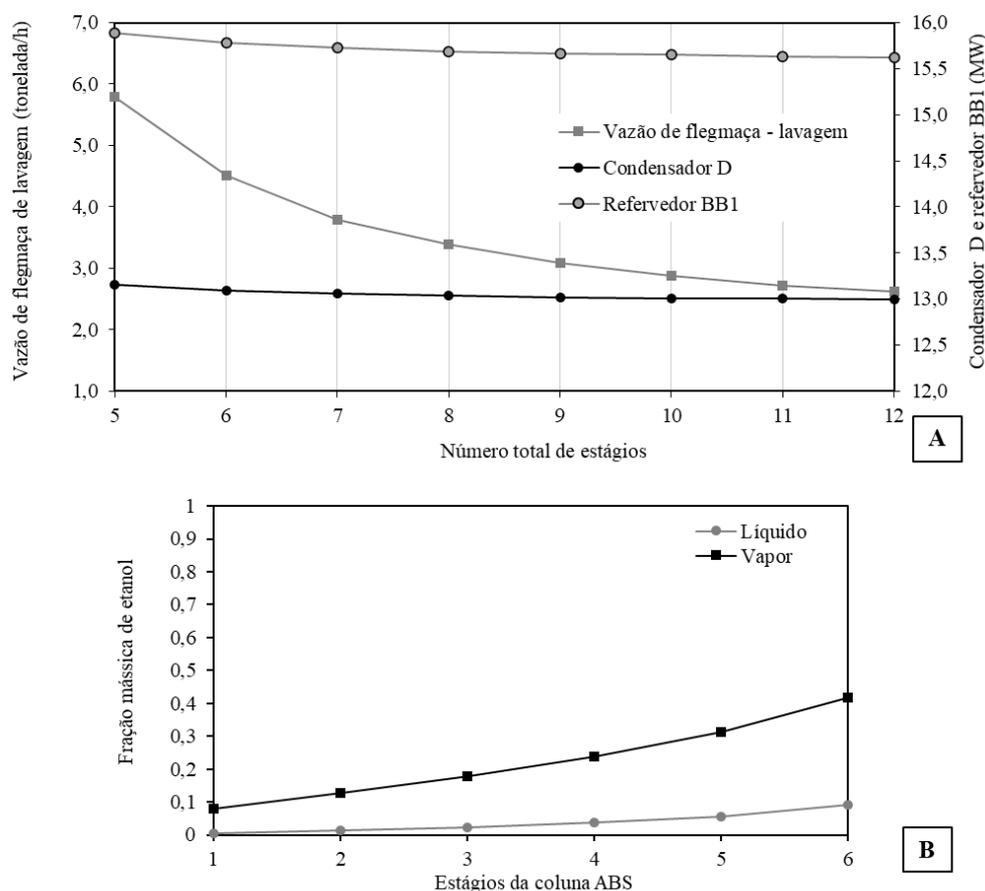
Fonte: Autoria própria.

Além disso, o aumento do número de estágios de destilação da coluna D de 5 para 9 implicou em um aumento de 2,8 % na fração mássica de etanol da corrente de gases que segue para a coluna absorvedora e uma diminuição de 1,3 % na fração mássica de etanol na corrente de flegma líquida, o que é um fator negativo de se operar

com colunas maiores (Figura 53 B). Diante disso, a coluna D foi mantida com seis estágios, assim como nos demais sistemas propostos. O diâmetro obtido foi de 4,25 metros e o perfil de fração mássica de etanol pode ser observado na Figura 53 C.

Considerando-se as diferentes configurações avaliadas para a coluna absorvedora, o aumento do número total de estágios desta coluna resultou em uma diminuição da vazão de flegmaça requerida para lavagem dos gases (Figura 54 A). Com relação ao impacto energético nas demais colunas do sistema, ao comparar-se as configurações de 5 e 9 estágios da coluna ABS, percebe-se uma pequena diminuição de 1,2 % na energia liberada no condensador da coluna D e de 1,6 % na energia requerida no retervedor da coluna BB1. A coluna absorvedora foi mantida com seis estágios e seu diâmetro foi de 0,39 metros. O perfil de fração mássica de etanol ao longo dos estágios encontra-se na Figura 54 B.

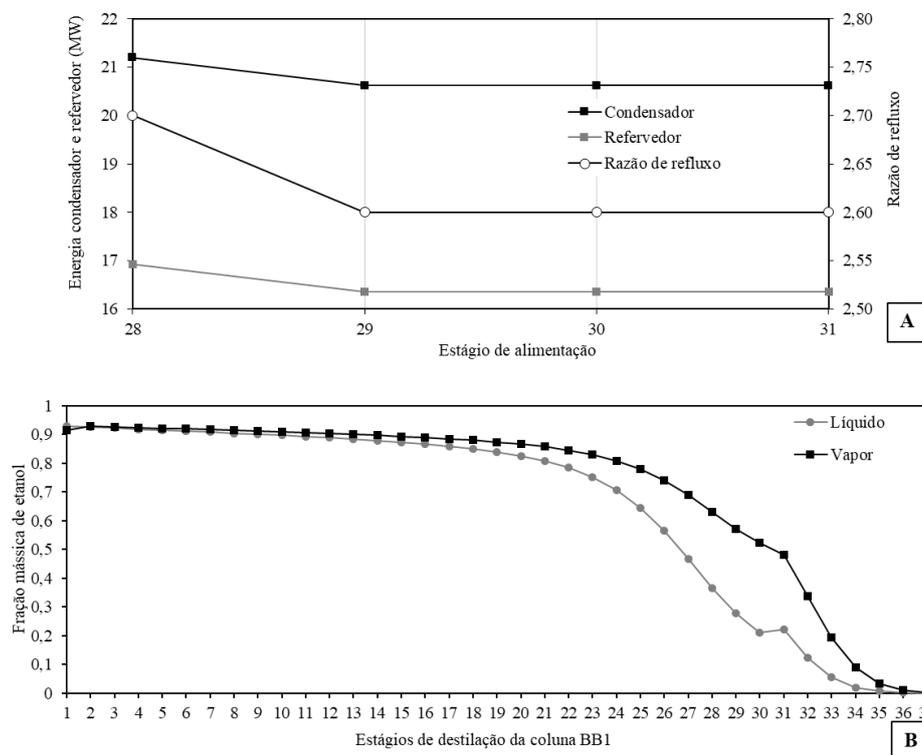
Figura 54 – Análise da coluna absorvedora pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração no sistema de destilação de duplo efeito.



Fonte: Autoria própria.

A Coluna BB1 foi avaliada com 37 estágios, assim como nos demais sistemas no modelo de estágios de não equilíbrio, visando a produção de bioetanol hidratado em fração mássica igual a 0,93 (Figura 55 A). Assim, foram avaliadas as configurações de estágio de alimentação e razão de refluxo que possibilitam a produção de bioetanol nesta concentração e que também fornecem fração mássica de etanol na corrente de flegmaça inferior a 0,0002.

Figura 55 – Análise da coluna de destilação BB1 pelo modelo de estágios de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de segunda geração no sistema de destilação duplo efeito.

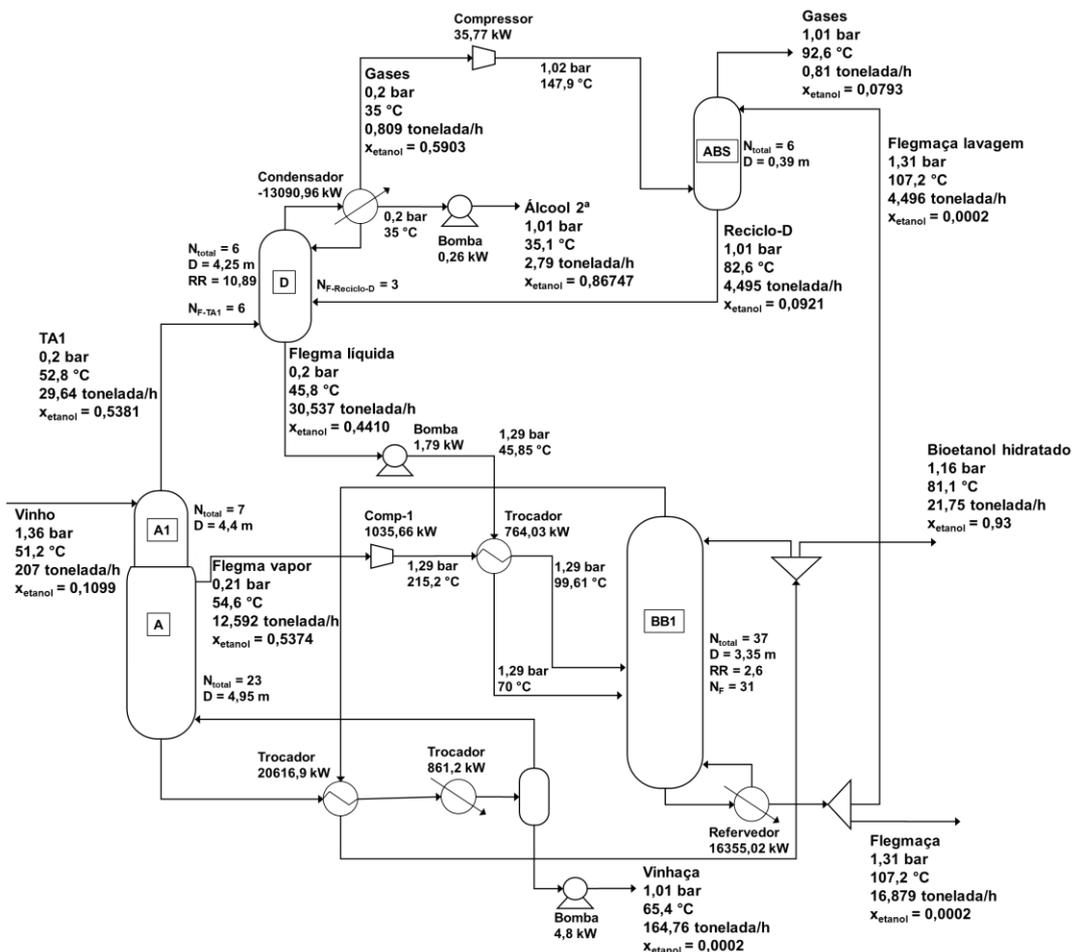


Fonte: Autoria própria.

Utilizando-se o modelo de estágios de não equilíbrio, a coluna BB1 apresentou menor flexibilidade para variações de posição de alimentação e razão de refluxo. Posições de alimentação superiores ao 28º estágio não foram energeticamente favoráveis para a coluna. Além disso, as posições de alimentação a partir do 32º estágio requereram maior energia para manter a fração mássica de etanol na flegmaça inferior a 0,0002. Assim, a configuração com alimentação no 31º estágio com razão de refluxo igual a 2,6 foi a que apresentou menor consumo energético no refeedor (16,35 MW) e, por isso, foi selecionada.

Comparando-se com o mesmo sistema avaliado pelo modelo de estágios de equilíbrio, houve um aumento de 13,1 % no consumo energético do refeedor e de 9,4 % na liberação energética do condensador da coluna BB1. Este aumento está diretamente relacionado à maior razão de refluxo requerida aqui para o modelo de estágios de não equilíbrio. A coluna BB1 teve o diâmetro de 3,35 metros e o perfil de fração mássica de etanol ao longo dos estágios da coluna pode ser observado na Figura 55 B. O fluxograma de processo completo do sistema de destilação duplo efeito para produção de bioetanol hidratado de segunda geração avaliado pelo modelo de estágios de não equilíbrio encontra-se na Figura 56.

Figura 56 – Diagrama de fluxo de processo da configuração obtida para produção de bioetanol hidratado de segunda geração por meio do modelo de estágios de não equilíbrio no sistema de destilação duplo efeito.



x_{etanol} representa a fração mássica de etanol na corrente

Fonte: Autoria própria.

A soma da energia requerida pelos compressores e bombas resultou em 1,08 MW. Assim, o sistema de geração de vácuo apresentou a mesma necessidade energética que no de primeira geração de bioetanol avaliado pelo modelo de estágios de não equilíbrio. A integração energética entre o condensador da coluna BB1 e o refulvador da coluna AA1 possibilitou uma economia de 20,61 MW no sistema. Ainda, o segundo trocador de calor utilizado no fundo da coluna AA1 forneceu 0,86 MW, suprimindo a demanda energética da coluna.

5.1.3.5 Conclusão e contribuições das análises de destilação duplo efeito pelo modelo de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio para produção de bioetanol hidratado de primeira e de segunda gerações

A Tabela 16 mostra os principais parâmetros do processo para cada uma das análises da destilação duplo efeito para produção de bioetanol hidratado. Comparando-se os sistemas de produção de bioetanol hidratado de primeira geração com o de segunda geração, não houve diferenças no número total de estágios de destilação das colunas em cada respectivo modelo de estágios. Porém, ao se comparar as avaliações realizadas pelo modelo de estágios de equilíbrio com o modelo de estágios de não equilíbrio, verifica-se que há diferenças no número total de estágios das colunas. Percebe-se que, para ambas as gerações de bioetanol, pelo modelo de estágios de não equilíbrio a coluna AA1 teve o número total de estágios 36,3 % maior que pelo modelo de equilíbrio de estágios. Além disso, considerando-se a soma da energia dos dois trocadores utilizados no fundo da coluna AA1, a energia total requerida para ambas as gerações de bioetanol foi aproximadamente 1,3 % maior nas análises pelo modelo de estágios de não equilíbrio em comparação com o modelo de equilíbrio de estágios. Isso é justificado, pois o modelo de estágios de não equilíbrio fornece uma predição mais realista com relação ao dimensionamento das colunas e energia requerida no processo de destilação.

Ainda, nas análises pelo modelo de estágios de não equilíbrio, a energia liberada no topo da coluna BB1 foi maior e, por isso, houve uma maior troca de energia entre as correntes de topo da coluna BB1 e de fundo da coluna AA1 no trocador integrado. Assim, a energia necessária no trocador 2 foi menor nas análises pelo modelo de

estágios de não equilíbrio. No caso do bioetanol de primeira geração, a energia no trocador integrado foi 6,5 % maior para o modelo de estágios de não equilíbrio em comparação ao modelo de equilíbrio de estágios. Já para o bioetanol de segunda geração, essa diferença foi de 9,4 %.

A coluna D e a coluna absorvedora não apresentaram variações no número total de estágios utilizados. Para ambas as gerações de bioetanol a energia liberada no condensador da coluna D foi aproximadamente 0,8 % maior nas análises do modelo de estágio de não equilíbrio em comparação com o modelo de equilíbrio de estágios. Considerando-se a coluna absorvedora, percebe-se um aumento da vazão de flegmaça requerida para lavagem dos gases nas simulações avaliadas pelo modelo de estágios de não equilíbrio. A simulação de bioetanol hidratado de primeira geração teve vazão de 65,4 % maior na análise do modelo de estágios de não equilíbrio em comparação ao modelo de equilíbrio de estágios. Já a simulação de bioetanol hidratado de segunda geração apresentou vazão 64,2 % maior para o modelo de estágios de não equilíbrio em comparação com a simulação pelo modelo de equilíbrio de estágios.

Tabela 16 – Comparação entre os modelos de estágio de equilíbrio e de não equilíbrio para produção de bioetanol de primeira e de segunda gerações pela destilação duplo efeito

Modelo/ Geração	Coluna AA1		BB1 - AA1	Coluna D		Coluna ABS		Coluna BB1			Vácuo	Etanol hidratado (kg/h)	Demanda energética (MJ/kg etanol hidratado)
	N _t	Troc. 2 (MW)	Troc. Int. (MW)	N _t	Cond. (MW)	N _t	Fleg. lavagem (kg/h)	N _t	Refer. (MW)	RR	Bomb. e compres. (MW)		
EQ/1G	22	2,62	18,67	6	-13,07	6	2945,3	30	14,31	2,2	1,07	22165,72	2,92
EQ/2G	22	2,35	18,84	6	-12,99	6	2738,8	30	14,45	2,3	1,07	21691,42	2,97
RB/1G	30	1,68	19,89	6	-13,18	6	4871,8	37	15,68	2,4	1,08	22223,33	2,99
RB/2G	30	0,86	20,61	6	-13,09	6	4496,7	37	16,35	2,6	1,08	21753,99	3,03

N_t - Número total de estágios da coluna; Troc. 2 – Trocador de calor 2; Troc. Int. – Trocador de calor com integração entre correntes de fundo da coluna AA1 e topo da coluna BB1; Cond. – Condensador; Refer. – Refervedor; RR – Razão de refluxo; Bomb e compres. – Bombas e compressores

O número de estágios total da coluna BB1 foi 23,3 % maior na simulação pelo modelo de estágios de não equilíbrio em comparação com o modelo de equilíbrio de estágios tanto para a primeira quanto para a segunda geração de bioetanol. Para o bioetanol de primeira geração, a razão de refluxo e a energia requerida no refervedor foram, em média, 9,3 % maior no modelo de estágios de não equilíbrio em comparação com o modelo de equilíbrio de estágios. Já para o bioetanol de segunda geração, a

energia do revededor e a razão de refluxo foram, em média, 13,1 % maior no caso do modelo de estágios de não equilíbrio em comparação com o modelo de estágios de equilíbrio.

A demanda energética, nesse caso, é definida como a soma das energias requeridas no trocador do fundo da coluna AA1 (Troc. 2), revededor da coluna BB1, bombas e compressores dividida pela quantidade de bioetanol hidratado produzido. Ressalta-se que essa demanda energética considera apenas a energia não suprida pela integração energética. Para ambas as gerações de bioetanol, a demanda energética do sistema simulado pelo modelo de estágios de não equilíbrio foi aproximadamente 2,1 % superior ao respectivo sistema simulado pelo modelo de estágios de equilíbrio. Ainda, considerando-se o modelo de estágios de equilíbrio, o sistema de bioetanol de segunda geração teve demanda energética 1,44 % maior que o sistema de bioetanol de primeira geração. Já pelo modelo de estágios de não equilíbrio, o sistema de bioetanol de segunda geração teve demanda energética 1,34 % superior à obtida para o sistema de bioetanol de primeira geração.

Assim, pode se concluir que o sistema de destilação duplo efeito para produção de bioetanol hidratado de segunda geração possui demanda energética um pouco maior que o sistema de primeira geração de bioetanol nas simulações de ambos os modelos de estágios de equilíbrio e não equilíbrio, porém é uma diferença pouco significativa, em média 1,4 %. Isso pode estar relacionado à composição do vinho de primeira e segunda gerações, já que no caso do bioetanol de segunda geração há a presença de componentes como furfural e hidroximetilfurfural no vinho que alimenta o sistema. Ainda, as simulações realizadas pelo modelo de estágios de não equilíbrio apresentaram maior demanda energética nas colunas que as avaliações pelo modelo de estágios de equilíbrio, em média 2,1 %.

5.1.4 Conclusão geral das análises de destilação convencional e duplo efeito para produção de bioetanol hidratado de primeira e segunda gerações

Considerando-se a demandas energéticas observadas no sistema de destilação convencional e duplo efeito, percebe-se que o sistema de destilação duplo efeito requer aproximadamente a metade da energia necessária para o sistema de destilação

convencional. Desta forma, a destilação duplo efeito apresenta economia de energia em comparação com o sistema convencional. Porém, conforme foi observado nas análises, e também no estudo de Palacios-Bereche (2015), o sistema a vácuo da destilação duplo efeito implica em diâmetros de coluna superiores aos da destilação convencional. Neste estudo, foi observado, que as colunas a vácuo do sistema duplo efeito (AA1 e D) requerem em média, diâmetros 70 % superiores aos do sistema convencional. Isso pode implicar em maior custo de capital dos equipamentos para o sistema duplo efeito. Outro ponto interessante a se observar é que a saída de álcool de segunda da coluna D apresenta uma vazão aproximadamente 500 kg/h menor no sistema de destilação duplo efeito em comparação ao sistema de destilação convencional. Como consequência disso, há um aumento da vazão de produto de topo na coluna BB1 para o sistema de destilação duplo efeito quando comparado ao sistema de destilação convencional. Ressalta-se que esta corrente de álcool de segunda, apesar de não ter seu reciclo indicado nas simulações deste estudo, retorna para a dorna volante em uma corrente de reciclo, de forma que ela não é um produto final no processo.

Além disso, o sistema duplo efeito também requereu a presença de uma coluna absorvedora para a recuperação do etanol presente na corrente de saída dos gases devido à baixa pressão da coluna D. No sistema convencional esta coluna absorvedora não é necessária. Assim, percebe-se que apesar de o sistema duplo efeito apresentar economia de energia, significativa, o que pode implicar em uma redução do seu custo operacional, há um aumento da dimensão das colunas que pode aumentar o custo de equipamentos. Para se verificar qual destes processos apresenta maior vantagem econômica, sugere-se a avaliação futura do custo total anualizado destes dois processos.

5.2 BIOETANOL ANIDRO

5.2.1 Destilação extrativa

Nesta seção são apresentadas as análises realizadas com os solventes etilenoglicol e ChCl:Ureia (1:2) no sistema de destilação extrativa para produção de bioetanol anidro. As análises encontram-se divididas em seções, e consistem na análise

comparativa de solventes e otimização do processo com ChCl:Ureia (1:2). O sistema com ChCl:Ureia (1:2) foi otimizado para ambos os modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio. Ainda, uma análise econômica em função do TAC é apresentada e ao final, os resultados obtidos são comparados com estudos da literatura. Esta seção cumpre o quarto e quinto objetivos desta pesquisa.

5.2.1.1 Análise comparativa entre os solventes etilenoglicol e ChCl:Ureia (1:2)

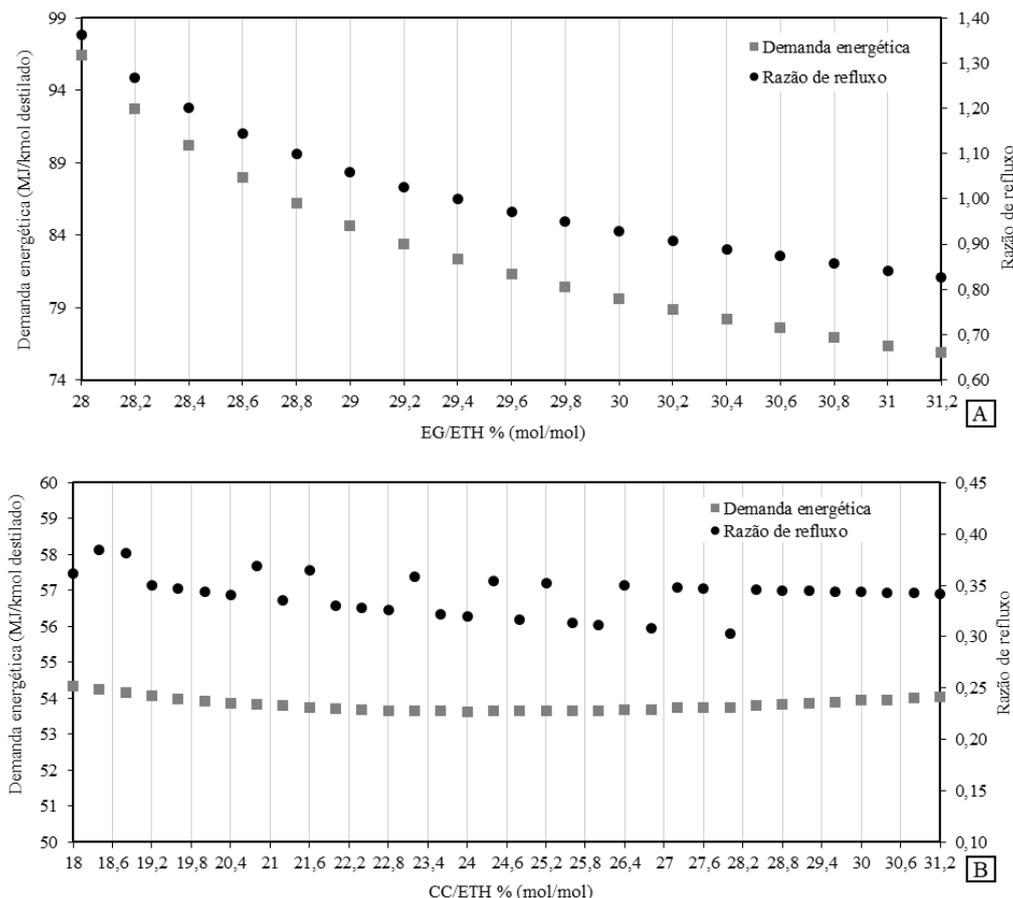
Nesta análise foram avaliadas diferentes vazões de solvente em uma coluna de 35 estágios à pressão atmosférica. Para cada vazão de solvente avaliada foi realizada uma análise de sensibilidade que variou a razão de refluxo, o estágio de alimentação do bioetanol hidratado e o estágio de alimentação do solvente, conforme os intervalos apontados na metodologia. Assim, para cada vazão de solvente foram selecionados os resultados das análises de sensibilidade que apresentaram a menor demanda energética (energia refeedor dividida pela quantidade de etanol anidro produzida) (Figura 57). Ressalta-se que a alimentação de etanol hidratado foi de 100 kmol/h, de forma que a razão (solvente/etanol) apresentada no eixo das abscissas da Figura 57 refere-se diretamente à vazão de solvente utilizada.

No processo com etilenoglicol, as configurações com o menor consumo energético tiveram a posição de alimentação de etilenoglicol no 4º estágio, enquanto o estágio de alimentação da corrente de bioetanol hidratado variou entre os estágios 28º e 29º, dependendo da vazão de solvente utilizada. A coluna operando com etilenoglicol produziu bioetanol anidro apenas com vazão de solvente acima de 28 kmol/h na alimentação (Figura 57 A). Considerando-se o perfil de vazão de etilenoglicol de 28 a 31,2 kmol/h na alimentação, este aumento da vazão de solvente resultou em uma diminuição da razão de refluxo de 1,36 para 0,83 e uma consequente diminuição da demanda energética de 21,3 %.

Considerando-se as análises com ChCl:Ureia (1:2), as configurações com o menor consumo energético tiveram o estágio de alimentação do bioetanol hidratado entre o 11º e o 24º, e o estágio de alimentação do solvente entre o 2º e o 9º estágio, dependendo da vazão de solvente considerada. O processo com ChCl:Ureia (1:2) apresentou maior flexibilidade em relação à vazão molar do solvente, podendo produzir bioetanol anidro mesmo com 18 kmol/h de solvente na alimentação (Figura 57 B). Para

o ChCl:Ureia (1:2), o aumento da vazão de solvente de 18 para 31,2 kmol/h implicou em uma diminuição da demanda de energia de apenas 0,54 %, isso porque a razão de refluxo requerida também apresentou uma pequena variação, entre 0,3 e 0,38.

Figura 57 – Avaliação comparativa da destilação extrativa para produção de bioetanol anidro com utilização dos solventes etilenoglicol e ChCl:Ureia (1:2)



Fonte: Autoria própria

ETH é a corrente de alimentação de bioetanol hidratado; EG é a corrente de alimentação de etilenoglicol; CC é a corrente de alimentação de ChCl:Ureia (1:2).

O processo com ChCl:Ureia (1:2) exigiu uma quantidade menor de solvente e razão de refluxo do que o processo com etilenoglicol. Conseqüentemente, o sistema com ChCl:Ureia (1:2) apresentou uma demanda de energia menor do que o etilenoglicol. Além disso, comparando-se os resultados de energia obtidos com ChCl:Ureia (1:2) e etilenoglicol para a faixa de vazão de solvente de 28 a 31,2 kmol/h, a qual foi avaliada para ambos os solventes, o ChCl:Ureia (1:2) apresenta demanda energética de 28 a 44 % menor do que o etilenoglicol. Considerando-se os dados da

Figura 57, as demandas de energia dos processos na maior e na menor vazão de solvente avaliadas foram comparadas com outros estudos (Tabela 17).

Tabela 17 – Comparação com a literatura para a demanda energética da destilação extrativa com etilenoglicol e ChCl:Ureia (1:2) como solventes.

Solvente	Razão de refluxo	Número de estágios de destilação	S/F	Demanda energética (MJ/kmol destilado)	Fonte
Etilenoglicol	1,10	30	0,244	102,38	a
	1,36	35	0,280	96,41	Este estudo
	0,83	35	0,312	75,87	Este estudo
ChCl:Ureia (1:2)	0,52	25	0,125	71,59	a
	0,17	18	0,305	54,32	b
	0,36	35	0,180	54,34	Este estudo
	0,34	35	0,312	54,05	Este estudo

Fontes: a – Dongmin e Yanhong (2018); b – Pan et al. (2019) e Shang et al. (2019).

S/F - (kmol solvente/kmol etanol hidratado na alimentação).

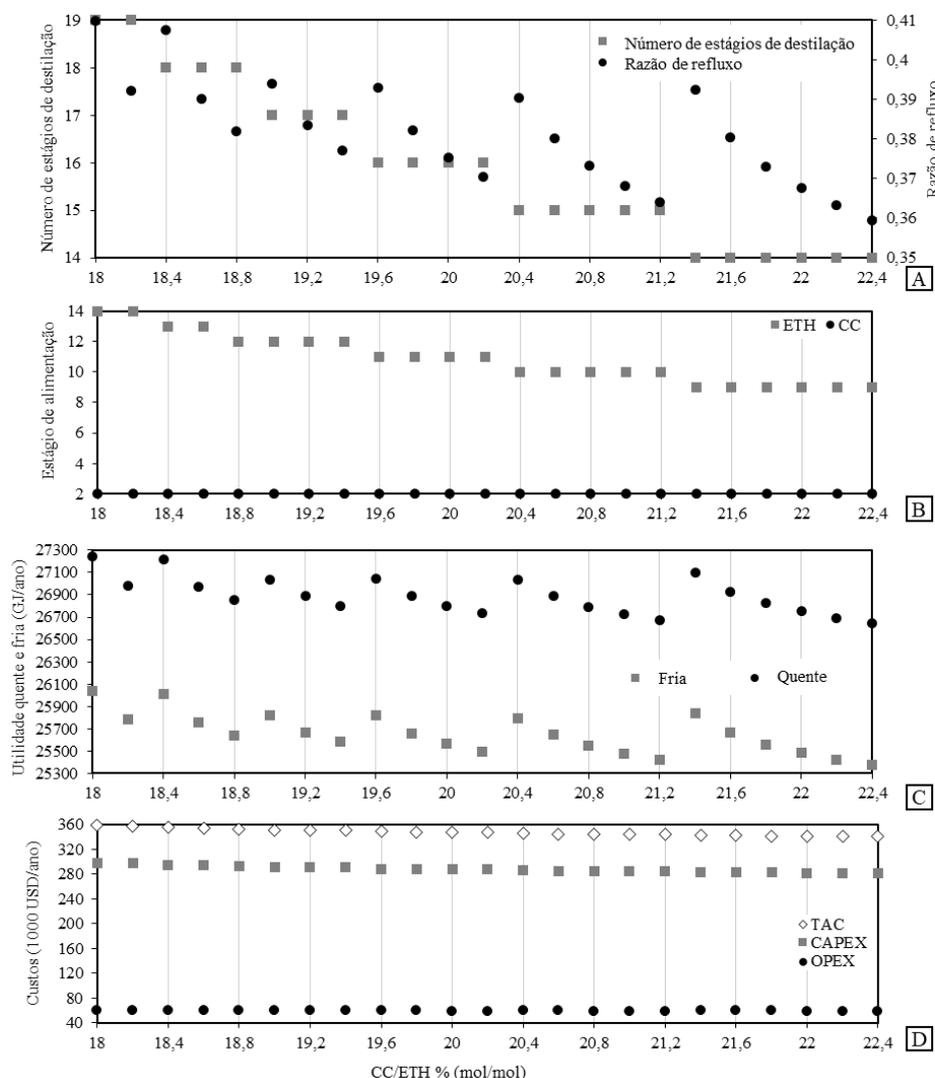
Dongmin e Yanhong (2018) usaram a destilação a vácuo, o que possibilitou o uso de uma vazão molar inferior de solvente. Em seu estudo, a pressão superior de sua coluna extrativa é de 0,8 atm para o sistema com etilenoglicol e de 0,6 atm para o sistema com ChCl:Ureia (1:2). Em nosso estudo, a operação com etilenoglicol apresentou demanda energética inferior à do estudo de Dongmin e Yanhong (2018) com este mesmo solvente. Considerando os resultados deste estudo e de Shang et al. (2019) e Pan et al. (2019), a destilação extrativa com ChCl:Ureia (1:2) mostrou economia em termos de energia no refeedor e na vazão molar do solvente quando comparada ao etilenoglicol. Os resultados estão de acordo com o estudo de Dongmin e Yanhong (2018), que obtiveram uma redução de 14,61 % no custo total anual de uma planta operando com ChCl:Ureia (1:2) em comparação com a extrativa destilação operando com etilenoglicol.

5.2.1.2 Avaliação de otimização do sistema de produção de bioetanol anidro com ChCl:Ureia (1:2) como solvente pelo modelo de estágios de equilíbrio

Considerando-se o processo completo com destilação extrativa e seção de recuperação de solvente, os resultados da análise de sensibilidade para o modelo de estágio de equilíbrio com o menor TAC para cada vazão molar de ChCl:Ureia (1:2)

avaliada foram selecionados e esses resultados são mostrados na Figura 58. A razão de refluxo e o número total de estágios de destilação necessários aumentaram quando a vazão do solvente diminuiu (Figura 58 A). A razão de refluxo variou de 0,359 a 0,409.

Figura 58 – Resultados otimizados do sistema de produção de etanol anidro que minimizou o TAC usando o modelo de estágios de equilíbrio para cada vazão molar de ChCl:Ureia (1:2) avaliada



Fonte: Autoria própria.

ETH é a corrente de alimentação de bioetanol hidratado; CC é a corrente de alimentação de ChCl:Ureia (1:2).

O número total de estágios de destilação igual e inferior a 12 não foi capaz de produzir bioetanol anidro, mesmo com 22,4 kmol/h de ChCl:Ureia (1:2). Além disso, o número total de estágios de destilação necessários atingiu um ótimo de TAC mínimo com 14 estágios para as vazões de 21,4 a 22,4 kmol/h de ChCl:Ureia (1:2). O estágio de alimentação ideal de ChCl:Ureia (1:2) foi o 2º estágio de destilação, esta posição diminuiu o consumo de energia em comparação com outras configurações de estágio de

alimentação. O estágio de alimentação do bioetanol hidratado variou com as configurações de número total de estágio, estando entre o 9º e o 14º estágio, conforme pode ser observado na Figura 58 B.

Em termos de utilidade vapor, a energia necessária variou de 26645 a 27240 GJ por ano e considerando a água de resfriamento, a energia necessária variou de 25373 a 26041 GJ por ano (Figura 58 C). Além disso, até mesmo nas análises com maior teor de solvente, não houve impacto no volume do vaso flash da seção de recuperação e na utilidade do sistema de vácuo (diâmetro de flash de 1,2 metros e comprimento de 3 metros). Ainda, nos casos com maior teor de solvente, o aumento da taxa de aquecimento necessária na seção de recuperação do solvente não foi tão significativo quanto a economia obtida na seção de destilação extrativa.

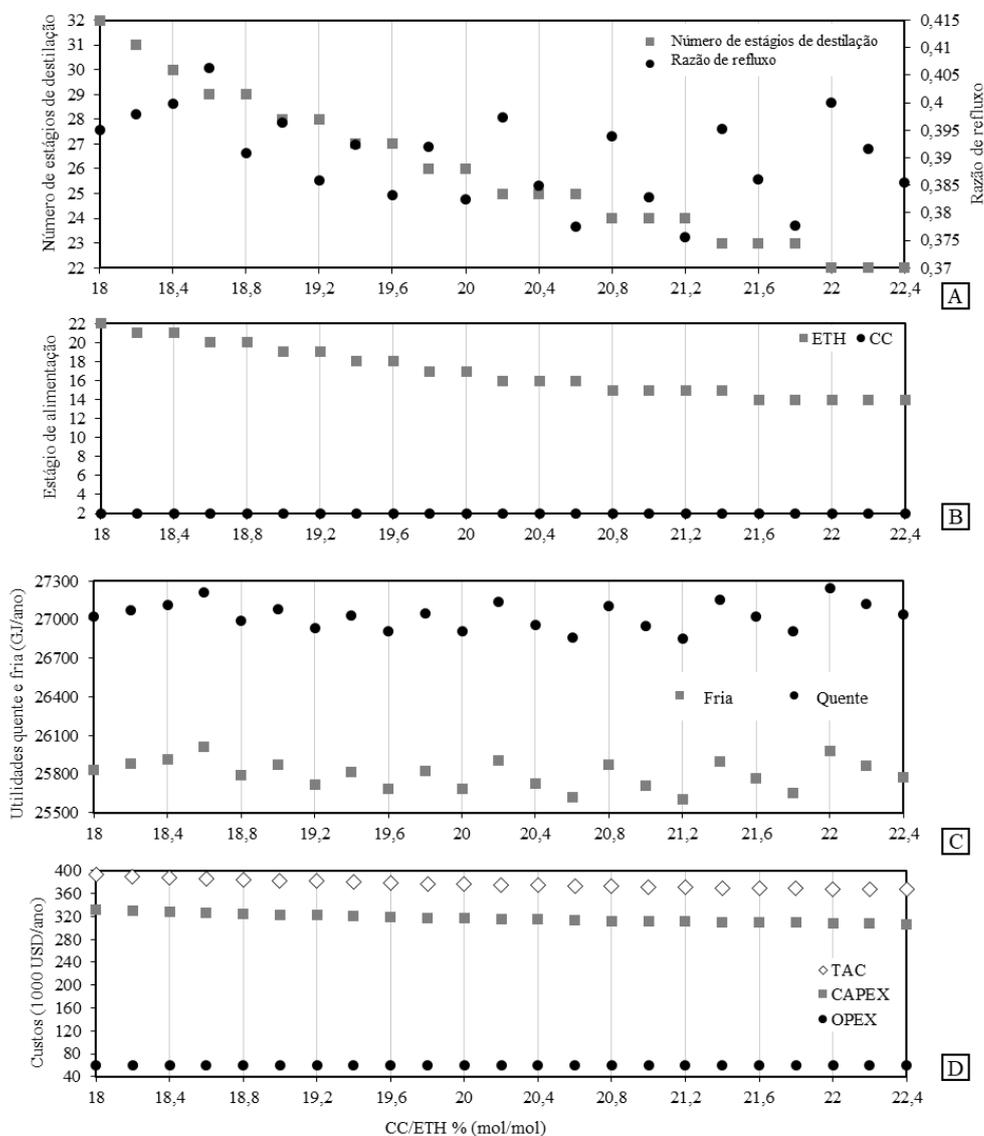
A partir desta análise, pode-se concluir que a operação do sistema com vazão de ChCl:Ureia (1:2) igual a 22,4 kmol/h (coluna com 14 estágios) apresentou um TAC 4,9 % menor que com a vazão de 18 kmol/h (coluna com 19 estágios). De forma geral, esses resultados mostram o efeito positivo de vazões de solvente mais altas em termos de economia de energia e TAC. Ainda, considerando-se as seções de destilação extrativa e de recuperação de solvente, a destilação extrativa correspondeu a uma média de 80,46 % do custo com utilidades (OPEX) do sistema. Considerando-se o período de retorno de três anos, com o modelo de estágio de equilíbrio, o custo com equipamentos (CAPEX) foi responsável por aproximadamente 83 % do custo anual total (TAC) (Figura 58 D).

5.2.1.3 Avaliação de otimização do sistema de produção de bioetanol anidro com ChCl:Ureia (1:2) como solvente pelo modelo de estágios de não equilíbrio

Para o modelo de estágios de não equilíbrio, os resultados da análise de sensibilidade com o menor TAC para cada vazão molar de solvente são exibidos na Figura 59. Nos pontos que minimizaram o TAC, o número total de estágios de destilação variou de 22 a 32, e a razão de refluxo de 0,375 a 0,406 (Figura 59 A). Para o modelo de estágios de não equilíbrio, o número total de estágios de destilação necessários atingiu um ótimo de TAC mínimo em 22 estágios com vazão de 22 a 22,4 kmol/h de ChCl:Ureia (1:2).

Ao contrário do modelo de estágio de equilíbrio, as colunas com 20 estágios de destilação, ou menos, não foram capazes de produzir bioetanol anidro, mesmo com 22,4 kmol/h de ChCl:Ureia (1:2). Assim como nas análises do modelo de estágio de equilíbrio, o estágio de alimentação da corrente de solvente foi o 2º estágio de destilação para todos os pontos que minimizaram o TAC (Figura 59 B). No entanto, o estágio de alimentação da corrente de bioetanol hidratado das configurações com menor TAC variou do 14º ao 22º estágio, dependendo do número total de estágios de cada configuração, conforme indicado na Figura 59 B.

Figura 59 – Resultados otimizados do sistema de produção de etanol anidro que minimizou o TAC usando o modelo de estágio de não equilíbrio para cada vazão molar de ChCl:Ureia (1:2) avaliada



Fonte: autoria própria

ETH é a corrente de alimentação de bioetanol hidratado; CC é a corrente de alimentação de ChCl:Ureia (1:2).

Em relação à utilidade de vapor, a energia necessária variou de 26853 a 27241 GJ por ano e, considerando a água de resfriamento, a energia necessária variou de 25608 a 26014 GJ por ano (Figura 59 C). Considerando-se o consumo energético do refervedor da coluna de destilação extrativa, o modelo de estágios de não equilíbrio exigiu uma média energética 0,9 % maior do que o modelo de estágio de equilíbrio.

A Figura 59 D mostra o CAPEX e OPEX das análises pelo modelo de estágios de não equilíbrio. Considerando o período de retorno de três anos, o CAPEX representou em média 84,1 % do TAC, enquanto o OPEX teve baixa influência no TAC. A destilação extrativa respondeu por aproximadamente 80,7 % do OPEX. Além disso, a utilidade de vapor representou em média 83,7 % do OPEX. Assim, pode-se concluir que o custo com equipamentos é o fator de maior impacto no custo anual total do sistema, e que considerando-se os gastos energéticos, a seção de destilação extrativa corresponde aos maiores custos com utilidades. No próximo tópico a comparação entre os modelos é mais detalhada.

5.2.1.4 Avaliação do TAC e comparação entre os modelos de equilíbrio e de não equilíbrio para a destilação extrativa com ChCl:Ureia (1:2)

Comparando-se as Figuras 58 A e 59 A, percebe-se que o número total de estágios necessários para o processo avaliado pelo modelo de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio são diferentes. Considerando cada vazão de solvente avaliada para ambos os modelos, o modelo de não equilíbrio precisou, em média, de um número de estágios de destilação 62 % maior que o modelo de estágios de equilíbrio. Isso está de acordo com o trabalho de Krishnamurthy e Taylor (1985b, 1985c) que fizeram um estudo sobre estes modelos e observaram que o número total de estágios aumentou 53 % nas colunas usando o modelo de não equilíbrio em comparação com o modelo de estágios de equilíbrio em uma avaliação de outro sistema multicomponente. Eles também notaram que a inclusão ou exclusão dos coeficientes de difusão tem um impacto de 15 % no número total de estágios. Além disso, Weiss e Alrt (1987) estudaram os efeitos da transferência de massa na destilação extrativa de uma mistura azeotrópica de acetona e metanol com o solvente 1,2-propilenoglicol e observaram que, em altas taxas de alimentação de solvente, a viscosidade aumenta e se torna um fator limitante para a

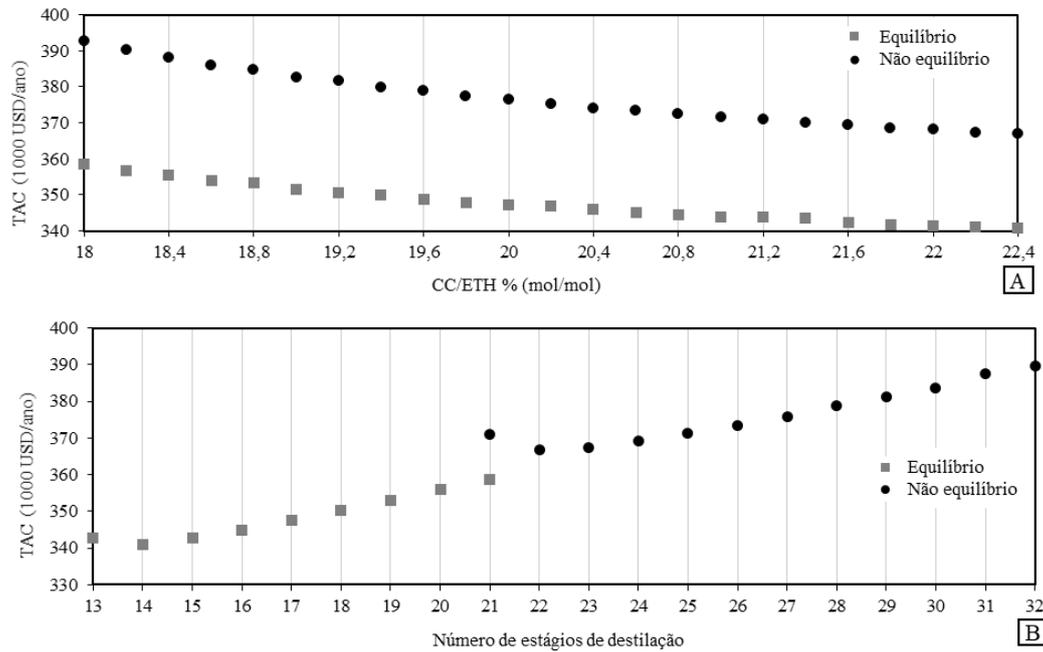
transferência de massa. Esses fatores também podem ter contribuído para a diferença no tamanho das colunas previstas com o modelo de estágio de não equilíbrio.

A Figura 60 A mostra o TAC das configurações otimizadas para os modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio em função da vazão molar de solvente alimentado no sistema. O aumento do teor de solvente implica na minimização do TAC para ambos os modelos. Para o modelo de estágios de equilíbrio, o TAC do sistema operando com 18 kmol/h de solvente (19 estágios de destilação) foi 5,2 % maior que o TAC de do ponto com 22,4 kmol/h de solvente (14 estágios de destilação). Para o modelo de estágios de não equilíbrio, o TAC do sistema operando com 18 kmol/h de solvente (32 estágios de destilação) foi 7 % maior do que o TAC de 22,4 kmol/h de solvente (22 estágios de destilação). Ressalta-se que todas as configurações foram otimizadas em função da minimização do TAC, levando-se em conta o estágio de alimentação, vazão de solvente e razão de refluxo.

Considerando-se ambos os modelos, para vazões de solvente avaliadas acima de 21,4 kmol/h, o TAC apresentou uma ligeira redução de 0,8 % com o aumento da vazão do solvente até 22,4 kmol/h. Comparando-se a mesma vazão molar de solvente, o TAC calculado na análise de estágios de não equilíbrio foi 8,4 % maior em comparação ao modelo de estágio de equilíbrio, o que representa uma diferença média de aproximadamente 29,2 mil dólares por ano. Essa diferença entre os resultados do modelo foi causada principalmente pelo CAPEX, que foi em média 10 % maior para o modelo de estágios de não equilíbrio em comparação com o modelo de estágio de equilíbrio considerando-se a mesma vazão de solvente. Em relação às configurações otimizadas, essa diferença pode ser justificada porque o modelo de estágios de não equilíbrio traz resultados mais realistas (ECKERT e VANĚK, 2001).

A Figura 60 B mostra o TAC em função do número total de estágios de destilação da seção extrativa. Para o modelo de estágios de equilíbrio, o TAC é minimizado na configuração de 14 estágios de destilação, pois, neste ponto, a redução para 13 estágios de destilação aumentou o TAC em 0,56 % para 22,4 kmol/h de solvente. Essa diferença foi causada principalmente pelo OPEX, que aumentou 2,9 % para a operação com 13 estágios de destilação em comparação com 14 estágios de destilação.

Figura 60 – TAC das configurações otimizadas de destilação com ChCl:Ureia (1:2) avaliadas pelos modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio para cada vazão molar de ChCl:Ureia (1:2) e número total de estágios

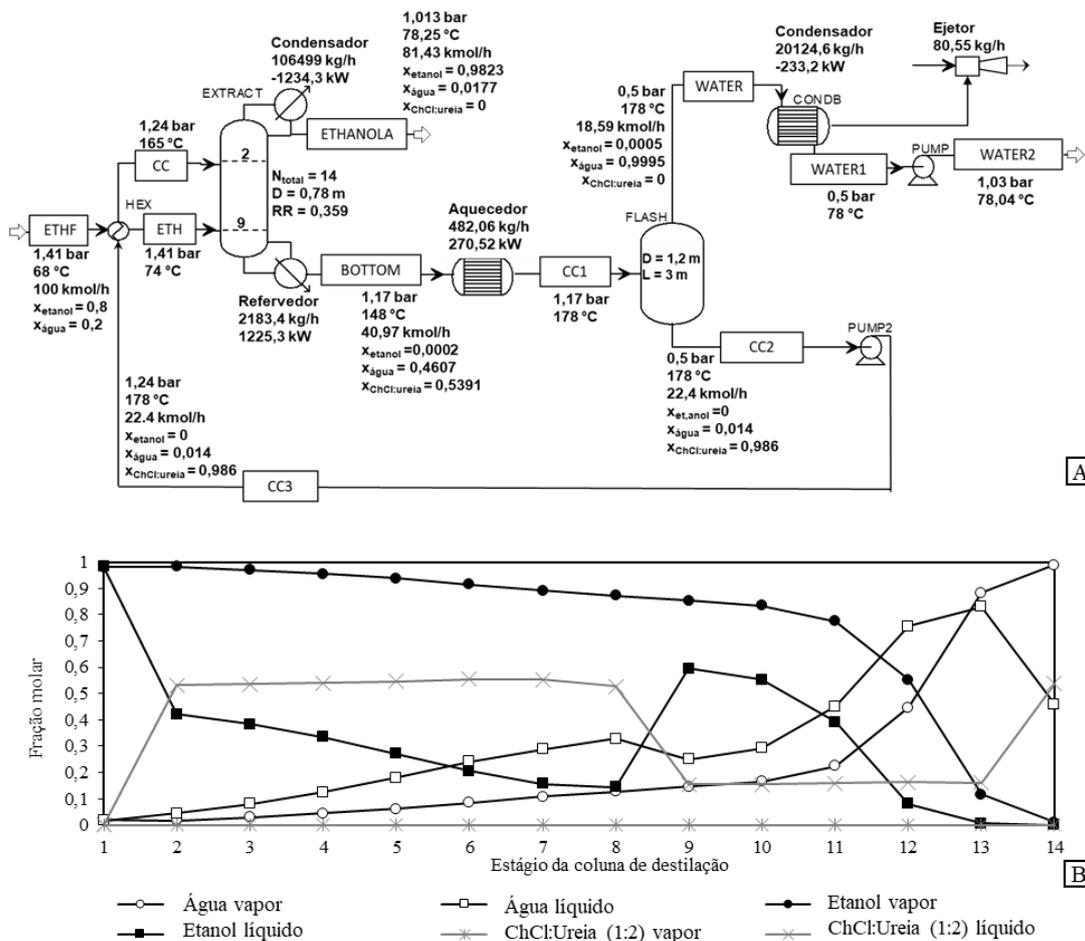


Fonte: autoria própria

ETH é a corrente de alimentação de bioetanol hidratado; CC é a corrente de alimentação de ChCl:Ureia (1:2).

O diagrama de fluxo de processo completo do processo otimizado com o modelo de estágio de equilíbrio e os perfis de concentração da coluna de destilação são exibidos na Figura 61 A e B, respectivamente.

Figura 61 – Diagrama de fluxo do processo da configuração otimizada pelo modelo de estágios de equilíbrio e perfil de composição na coluna de destilação extrativa

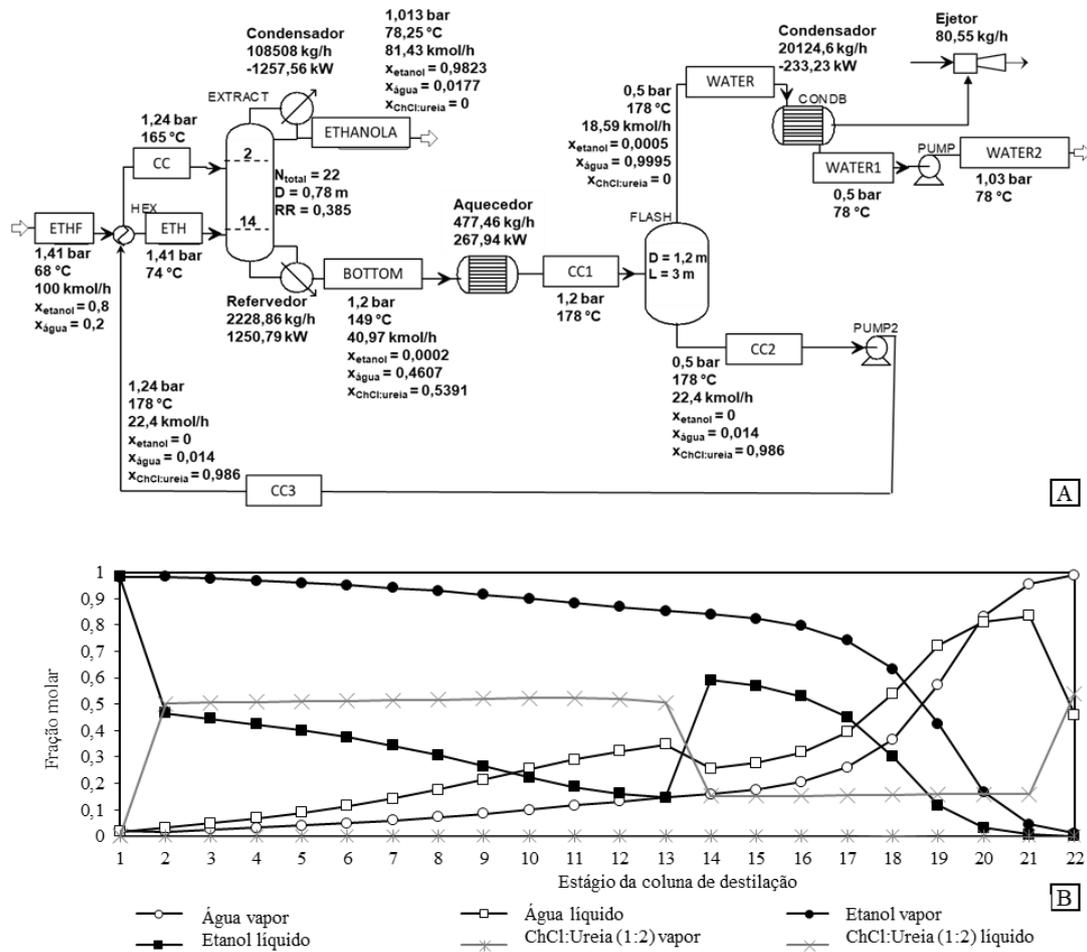


Fonte: autoria própria

x é a fração molar de cada componente.

Considerando-se o modelo de estágios de não equilíbrio, o TAC é minimizado na configuração de 22 estágios de destilação, pois, neste ponto, a redução para 21 estágios de destilação aumentou o TAC em 1,1 % para 22,4 kmol/h de solvente. Assim como no modelo de estágios de equilíbrio, essa diferença foi causada principalmente pelo OPEX, que neste caso aumentou 3,9 % para a operação com 21 estágios de destilação em comparação com 22 estágios de destilação. Os dados detalhados para a configuração otimizada do pelo modelo de estágios de não equilíbrio com 22,4 kmol/h de solvente são mostradas no diagrama de fluxo do processo (Figura 62 A) e os perfis de composição da coluna de destilação são mostrados na Figura 62 B.

Figura 62 – Diagrama de fluxo do processo da configuração otimizada pelo modelo de estágios de não equilíbrio e perfil de composição na coluna de destilação extrativa



Fonte: autoria própria

x é a fração molar de cada componente.

As configurações com menores TAC obtidos para o modelo de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio foram comparadas com a literatura (Tabela 18). Para uma avaliação precisa, os OPEX dos estudos da literatura foram recalculados considerando o preço da utilidade deste estudo. Além disso, o CAPEX de todos os estudos foi recalculado usando as equações deste estudo e atualizado o índice de custo para o ano de 2019 e o TAC foi calculado com um período de retorno de três anos.

Tabela 18 – Comparação do TAC de sistemas para produzir bioetanol anidro com diferentes solventes

Fonte	Solvente	Modelo	Coluna de destilação extrativa						Recuperação do solvente			OPEX (10 ⁶ USD/ ano)	CAPEX (10 ⁶ USD)	TAC (10 ⁶ USD/ ano)	Custo específico (USD/ kmol destilado)
			S/F	N _T	RR	D (m)	x _{etanol, F}	x _{etanol, T}	Equipamento/ ou L (m)	N _{total}	D (m)				
Este estudo	ChCl:Ureia (1:2)	RB	0,224	22	0,38	0,78	0,80	0,9823	Flash/3 m	1,20	-	0,06	0,92	0,36	0,939
Este estudo	ChCl:Ureia (1:2)	EQ	0,224	14	0,36	0,78	0,80	0,9823	Flash/3 m	1,20	-	0,06	0,84	0,34	0,872
a	ChCl:Ureia (1:2)	EQ	0,305	18	0,17	0,69	0,80	0,9950	Flash/1,38 m	0,69	-	0,05	0,61	0,25	0,659
b	ChCl:Ureia (1:2)	EQ	0,125	25	0,51	0,67	0,37	0,9978	Coluna/6 estágios	1,00	0,04	0,06	0,98	0,39	2,080
b	Etilenoglicol	EQ	0,244	30	1,10	0,72	0,37	0,9975	Coluna/8 estágios	0,68	0,20	0,08	1,12	0,45	2,411
c	GC3:1	EQ	0,300	22	0,30	1,00	0,85	0,9994	Flash	2,20	-	0,06	0,97	0,38	0,939
d	[Emim][BF ₄]	EQ	0,320	40	1,00	0,98	0,85	0,9993	Flash	1,6	-	0,08	1,18	0,47	1,167

Fontes: a – Pan et al. (2019) e Shang et al. (2019); b – Dongmin e Yanhong (2018); c – Ma et al. (2017); d – Zhu et al. (2016)

EQ - Modelo de estágio de equilíbrio; RB - Modelo de estágios de não equilíbrio; GC3:1 – Glycolic acid-choline chloride 3:1; [Emim][BF₄] - 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate; S/F (kmol solvente na alimentação/kmol etanol hidratado na alimentação); N_T - número total de estágios de destilação; RR - relação de refluxo; D - Diâmetro; L - Comprimento; x_{etanol, F} - Fração molar de etanol na corrente de alimentação; x_{etanol, T} - Fração molar de etanol na corrente de destilado.

Todos os dados da literatura da Tabela 18 foram obtidos com o modelo de estágios de equilíbrio. O custo específico apresentado na Tabela 18 refere-se ao custo total anual em dólar dividido pela quantidade de mols de bioetanol anidro produzida no período. Observa-se que o processo utilizando ChCl:Ureia (1:2) como solvente simulado com o modelo de estágio de equilíbrio teve um custo específico menor do que os sistemas utilizando etilenoglicol, GC3:1 e [Emim][BF₄]. Embora o sistema otimizado utilizando o modelo de estágios de equilíbrio neste estudo tenha um custo específico maior do que a configuração de Shang et al. (2019) e Pan et al. (2019), nosso estudo usa significativamente menos solvente, o que pode ser um parâmetro operacional importante quando se considera a recuperação e reciclagem de solvente.

Utilizando o modelo de estágios de não equilíbrio, nosso sistema teve custo específico igual ao obtido por Ma et al. (2017) com GC3:1 e inferior ao obtido por Dongmin e Yanhong (2018) com etilenoglicol e ChCl:Ureia (1:2) e por Zhu et al. (2016) com [Emim][BF₄]. No entanto, ao comparar os resultados do modelo de estágio de equilíbrio deste estudo com os de Shang et al. (2019), Pan et al. (2019) e Dongmin e Yanhong (2018) para ChCl: Ureia (1:2), percebe-se que o custo não depende apenas do solvente escolhido, mas também das condições operacionais e da fração molar de etanol na corrente de produto.

Considerando, a coluna de destilação extrativa com ChCl:Ureia (1:2) como solvente, Dongmin e Yanhong (2018) usaram um vácuo de 0,607 bar. Porém, ao analisar os resultados obtidos sob pressão atmosférica neste estudo e nos trabalhos de Shang et al. (2019) e Pan et al. (2019), assim como a temperatura no refeedor (149 °C), que está abaixo da temperatura de degradação do ChCl:Ureia (1:2), não há indicação de que operar sob vácuo na coluna de destilação extrativa seja justificado para atingir a especificação do etanol pretendida em nosso estudo.

Com relação à recuperação de solvente, Dongmin e Yanhong (2018) usaram uma coluna de destilação. No entanto, Gjineci et al. (2016) estudaram experimentalmente a recuperação do ChCl:Ureia (1:2) da água e observaram que a evaporação da água em vácuo é suficiente para recuperar o solvente. Isso indica que um único estágio de equilíbrio pode ser usado, pois esses componentes apresentam uma grande diferença na volatilidade. Em termos de pressão operacional, Dongmin e Yanhong (2018) usaram uma pressão de vácuo de 0,607 bar na seção de recuperação de ChCl:Ureia (1:2) com o objetivo de reduzir o TAC, mas a seção de recuperação de solvente levou a uma temperatura do refeedor (219 °C) acima da temperatura de

degradação do ChCl:Ureia (1:2). Na seção de recuperação de solvente, Shang et al. (2019) utilizaram uma pressão de vácuo de 0,0036 bar no vaso flash, tal condição deve aumentar significativamente o tamanho do vaso flash. Enquanto isso, em nosso estudo essa separação foi alcançada a uma pressão de 0,5 bar, ainda mantendo alta fração de ChCl:Ureia (1:2) e a temperatura abaixo de sua temperatura de degradação.

5.2.1.5 Conclusão e contribuições das análises de destilação extrativa com os solventes ChCl:Ureia (1:2) e etilenoglicol

De forma geral, percebe-se que o processo de destilação extrativa para produção de bioetanol anidro utilizando o solvente ChCl:Ureia (1:2) apresentou-se competitivo economicamente quando comparado aos solventes etilenoglicol, GC3:1 e [Emim][BF₄] para produção de etanol anidro. Ainda, este estudo mostra que quando o processo de destilação é avaliado pelo modelo de estágios de não equilíbrio, há um aumento direto no número total de estágios requeridos para a coluna trazendo uma melhor predição das condições de operação do processo.

Ressalta-se também que, embora o modelo de estágios de não equilíbrio possa ter incertezas relacionadas à extrapolação de propriedades do ChCl:Ureia (1:2) para temperaturas mais altas e coeficientes de transferência de massa, indisponíveis a partir de dados experimentais, os coeficientes de difusividade estimados pelo modelo foram consistentes com a literatura. Para o par água e etanol a 78,5 ° C e fração molar de etanol de 0,98, o coeficiente de difusão binário calculado foi $3,69 \pm 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Dados experimentais de Tyn e Calus (1975) nessa condição foram de $3,33 \pm 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Embora trabalhos futuros devam determinar esses parâmetros experimentalmente, bem como experimentos em escala piloto e de recuperação de solvente, este estudo oferece uma primeira aproximação do comportamento real do sistema.

5.2.2 Comparação entre o uso de peneira molecular e destilação extrativa

Fonseca (2011) analisou o uso de peneira molecular para desidratação de bioetanol por meio de variação de pressão (PSA), em ciclos de adsorção,

despressurização, purga e pressurização no simulador Aspen Adsorption™. Neste processo, o adsorvente utilizado foi a zeólita 3 A e o leito utilizado teve as dimensões de 7,3 metros de altura e 2,4 metros de diâmetro, o qual, de acordo com Fonseca (2011), é uma escala comercial. O tempo de cada ciclo de dois leitos foi de 11,5 minutos e o estado estacionário foi atingido em 383 ciclos que duraram 73,4 horas e aproximadamente 6 horas de tempo real de simulação considerando uma alimentação com fração molar de água igual a 0,182. Neste estudo de Fonseca (2011), a fração mássica de etanol obtida no produto foi de 0,994 (equivalente a 0,986 em fração molar de etanol). Assim, observa-se que o processo é capaz de atingir o nível de purificação dentro do esperado para o bioetanol anidro. Entretanto, neste processo, a recuperação do etanol alimentado foi de apenas 92,9 %, com produtividade de 46,83 litros/hora/kg adsorvente.

Geralmente, a produção comercial de etanol anidro com peneira molecular acontece em dois leitos, enquanto um está adsorvendo o outro encontra-se em regeneração (JEONG et al., 2012). Jeong et al. (2012) avaliaram experimentalmente a purificação de etanol a nível anidro pelo processo PSA em uma planta piloto considerando configurações com diferentes números de leitos, incluindo dois e três leitos com o adsorvente zeólita 3 A. Sua análise com dois leitos e alimentação de 100 litros/hora (fração mássica de etanol de 0,924) possibilitou a produção de etanol com fração mássica de 0,9987 e recuperação de 56,5 % do etanol alimentado em uma vazão média de produto de 47 litros/hora. Já a configuração com três leitos com a mesma condição de alimentação possibilitou a produção de etanol em fração mássica de 0,9997 com recuperação de 71,4 % do etanol alimentado e produção de 62,1 litros/hora.

Considerando-se bioadsorventes, Tajallipour et al. (2013) avaliaram o processo PSA para produção de bioetanol anidro utilizando como adsorvente a biomassa de canola, um subproduto da indústria de extração do óleo de canola. Em seu estudo experimental foi possível obter bioetanol em fração mássica igual a 0,99 com recuperação de 70 % do etanol, em média.

Assim, considerando-se os estudos de Fonseca (2011) e de Jeong et al. (2012) e Tajallipour et al. (2013), percebe-se que as perdas de etanol são o principal fator negativo para o processo PSA. Kaminski et al. (2008) também destacaram que a desidratação do etanol em peneiras moleculares requer o reciclo de grandes quantidades de etanol para o processo a fim de se evitar perdas. Enquanto isso, no processo de destilação extrativa avaliado com CHCl_3 :Ureia (1:2) e com etilenoglicol, a recuperação

de 99,98 % do etanol alimentado pode ser alcançada, a fim de evitar a perda de produto. Por outro lado, a principal vantagem do uso de peneira molecular em comparação à destilação extrativa, é que na adsorção por peneira molecular não é necessário adicionar um solvente, como na destilação extrativa, sendo um processo capaz de garantir pureza em partes por milhão.

Desta forma, pode-se concluir que o processo de adsorção por peneira molecular é indicado para se produzir bioetanol anidro em alta pureza, sem resquício de outros componentes. Já o processo de destilação extrativa é amplamente utilizado para produção de bioetanol anidro para ser utilizado como biocombustível, caso em que frações baixas de outros componentes não impactam o produto, desde que cumpra o teor de etanol requerido.

6 CONCLUSÃO

Com relação à produção de bioetanol hidratado, este estudo abordou os processos de destilação convencional e duplo efeito. As análises foram conduzidas pelo modelo de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio, observou-se que as simulações avaliadas pelo modelo de estágios de não equilíbrio necessitaram de colunas com maior número total de estágios e com maior demanda energética. Ainda, os processos de separação alimentados com vinho proveniente da segunda geração requereram maior quantidade de calor do que o de primeira geração, porém não foram diferenças muito significativas, dadas as composições de vinho utilizadas neste estudo. Os resultados também mostraram que o processo de destilação duplo efeito proporciona economia de energia em comparação ao processo de destilação convencional. Porém, devido à utilização de vácuo nas colunas, o processo de destilação duplo efeito requer equipamentos com dimensões de diâmetro maiores que o sistema convencional de destilação. Assim, a destilação duplo efeito apresenta vantagens em relação à economia de energia e desvantagens com relação ao custo de equipamentos.

A produção de bioetanol anidro foi avaliada pelo processo de destilação extrativa com os solventes etilenoglicol e ChCl:Ureia (1:2). Observou-se que a destilação extrativa com ChCl:Ureia (1:2) como solvente exigiu menos energia em comparação ao mesmo processo com etilenoglicol. Além disso, considerando-se uma coluna de destilação de 35 estágios, o processo operando com ChCl:Ureia (1:2) precisou de menor quantidade de solvente do que o processo com etilenoglicol.

Ainda na destilação extrativa com ChCl:Ureia (1:2), o modelo de estágios de não equilíbrio implicou em uma configuração otimizada com TAC 7,65 % maior do que o sistema otimizado com o modelo de estágios de equilíbrio. Considerando-se ambos os modelos, a seção de destilação extrativa respondeu pela maior parcela do OPEX em comparação com a seção de recuperação, e o CAPEX respondeu por uma média de 83 % do TAC. Em comparação com estudos de outros solventes, a configuração otimizada de ChCl:Ureia (1:2) exibe um TAC competitivo. Comparando-se o número de estágios de destilação para ambos os modelos para uma mesma vazão de ChCl:Ureia (1:2), as simulações pelo modelo de estágios de não equilíbrio exigiram colunas em média 62 % maiores em número de estágios de destilação. Considerando-se os desafios na modelagem de processos com solventes eutéticos profundos, e a falta de dados experimentais mais detalhados, esses resultados mostram a relevância da aplicação de

modelos mais detalhados para o projeto de processos de destilação extrativa usando solventes alternativos.

Por fim, a comparação entre os processos de destilação extrativa e adsorção em peneira molecular para produção de bioetanol anidro mostrou que a destilação extrativa é capaz de fornecer recuperação do produto mais elevada. Considerando-se configurações convencionais de leito para a peneira molecular e de dimensão de coluna para a destilação extrativa, o sistema de adsorção por peneira molecular se mostrou limitado com relação à recuperação do etanol, já que requer reciclo de grande quantidade de matéria para evitar perdas por baixa recuperação do produto. Por outro lado, a adsorção tem a vantagem de não requerer a utilização de um solvente, o que é importante para aplicações em que o etanol precisa estar completamente livre de impurezas, assim, percebe-se que ambos os processos possuem aplicações importantes, dependendo-se do produto que se tem como objetivo.

Com relação às publicações relacionadas a esta pesquisa, tem-se dois trabalhos em eventos científicos e dois artigos científicos submetidos em revistas internacionais. O trabalho intitulado “Anhydrous bioethanol purification using extractive distillation with a deep eutectic solvent by means of rate-based model simulation” foi apresentado oralmente de forma virtual no evento científico BBEST 2020 - Brazilian Bioenergy Science & Technology Conference ocorrido de 30 de novembro de 2020 a 2 de dezembro de 2020. Também tivemos o aceite de um trabalho submetido ao evento COBEQ – 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Química intitulado “Simulação de destilação extrativa de bioetanol usando o DES cloreto de colina com ureia 1:2”, este evento está previsto para acontecer no mês de outubro de 2021.

O artigo científico completo relacionado a esta pesquisa, intitulado “Extractive distillation to produce anhydrous bioethanol with choline chloride with urea (1:2) as a solvent: a comparative evaluation of the equilibrium and the rate-based models” encontra-se em etapa de revisão de uma revista científica internacional. Também foi elaborado o trabalho intitulado “Chemical Engineering teaching in COVID-19 times: successfully adapting a Capstone Design Course to a remote format” que, no momento também se encontra submetido em uma revista internacional, na etapa de revisão.

Como sugestão para trabalhos futuros, verificou-se a necessidade de a literatura informar dados experimentais do processo de destilação extrativa com o solvente ChCl:Ureia (1:2) para produção de bioetanol anidro, considerando-se a etapa de destilação e de recuperação do solvente. Além disso, destaca-se a mesma necessidade de

cálculos experimentais das propriedades como viscosidade da mistura ternária para maior faixa de temperatura, tensão superficial e avaliação dos coeficientes de transferência de massa. Ainda, com relação ao processo de produção de bioetanol hidratado, sugere-se uma avaliação considerando-se uma composição de vinho oriundo da primeira e segunda gerações mais completa, com impurezas e frações molares dos componentes em menor quantidade para se verificar possíveis efeitos no sistema. Além disso, também se destaca a importância de a literatura trazer dados experimentais dos processos, para que se possa ter uma planta virtual consolidada, muito útil para análises de otimização, *retrofit* e *revamp*, usando o modelo de estágios de não equilíbrio, que depende diretamente de propriedades da mistura multicomponente.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, Q.; BINDER, L. Synthesis and characterization of choline chloride based binary mixtures. *ECS Trans.* v. 33, p. 49–59, 2010. DOI: 10.1149/1.3484761

ABBOTT, A. P.; CAPPER, G.; DAVIES, D. L.; RASHEED, R. K.; TAMBYRAJAH, V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chem. Commun.* p. 70–71, 2003. DOI: 10.1039/b210714

ABUD, A. K. D. S.; SILVA, C. E. D. F. Chapter 21 - Bioethanol in Brazil: Status, Challenges and Perspectives to Improve the Production. *Bioethanol Production from Food Crops - Sustainable Sources, Interventions, and Challenges*, p. 417-443, 2019. DOI: 10.1016/B978-0-12-813766-6.00021-7

ACHKAR, T. EL.; FOURMENTIN, S.; GREIGE-GERGES, H. Deep eutectic solvents: An overview on their interactions with water and biochemical compounds. *J. Mol. Liq.* v. 288, 111028, 2019. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111028

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP N° 758, de 23.11.2018. 2018. Disponível em: <http://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/52003440/do1-2018-11-27-resolucao-n-758-de-23-de-novembro-de-2018-52003305>. Acesso em 11 set., 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP N° 19, de 15.4.2015. 2015. Disponível em: <<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2015/abril&item=ranp-19-2015>>. Acesso em 05 set., 2019.

AL-ASHEH, S.; BANAT, F.; AL-LAGTAH, N. Separation of ethanol–Water mixtures using molecular sieves and biobased adsorbents. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 82, n. 7, p. 855-864, 2004.

ALBARELLI, J. Q.; SANTOS, D. T.; MEIRELES, A. A. Thermo-economic evaluation of a new approach to extract sugarcane wax integrated to a first and second generation

biorefinery. *Biomass and Bioenergy*, v. 119, p. 69-74, 2018. DOI: 10.1016/j.biombioe.2018.09.018

ALKHATIB, I. I. I.; BAHAMON, D.; LLOVELL, F.; ABU-ZAHRA, M. R. M.; VEGA, L. F. Perspectives and guidelines on thermodynamic modelling of deep eutectic solvents. *Journal of Molecular Liquids*, v. 298, p. 112183, 2020. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112183

ALVES, M. Simulação do processo de destilação extrativa usando líquido iônico e o modelo de não equilíbrio na desidratação do etanol. 2014. 17 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

ALZATE, C. A. C.; TORO, O. J. S. Energy consumption analysis of integrated flowsheets for production of fuel ethanol from lignocellulosic biomass. *Energy*, v. 31 p. 2447–2459, 2006. DOI: 10.1016/j.energy.2005.10.020

ANTUNES, F.A.F.; CHANDEL, A.K.; BRUMANO, L.P.; HILARES, R. T.; PERES, G.F.D.; AYABE, L.E.S.; SORATO, V.S.; SANTOS, J.R.; SANTOS, J.C.; SILVA, S. S. D. A novel process intensification strategy for second-generation ethanol production from sugarcane bagasse in fluidized bed reactor. *Renewable Energy*, v. 124, p. 189-196, 2018. DOI: 10.1016/j.renene.2017.06.004

ASPEN PLUS DATABASE. Binary Parameter Databanks APV100 VLE-IG.

ASTM D4806-16a, Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

BASTIDAS, P. A.; GIL, I. D.; RODRÍGUEZ, G. Comparison of the main ethanol dehydration technologies through process simulation. 20th Eur Symp Comput Aided Process Eng, p. 1-4, 2010.

BATISTA, F. R. M. Estudo do processo de destilação alcoólica contínua: Simulação de plantas industriais de produção de álcool hidratado, álcool neutro e cachaça. 2008.

200 f. Dissertação (mestrado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

BATISTA, F. R. M.; FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; BESSA, L. C. B. A.; MEIRELLES, A. J. A. Computational simulation applied to the investigation of industrial plants for bioethanol distillation. *Computers and Chemical Engineering*, v. 46, p. 1-16, 2012. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2012.06.004

BAUR, R.; HIGLER, A. P.; TAYLOR, R.; KRISHNA, R. Comparison of equilibrium stage and nonequilibrium stage models for reactive distillation. *Chemical Engineering Journal*, v. 76, p. 33–47, 2000. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(99\)00114-X](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(99)00114-X)

BECHARA, R.; GOMEZ, A.; SAINT-ANTOIN, V.; SCHWEITZER, M. S.; MARÉCHAL, F.; ENSINAS, A. Review of design works for the conversion of sugarcane to first and second-generation ethanol and electricity. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 91, p. 152-164, 2018. DOI: 10.1016/j.rser.2018.02.020

BERNIER-OVIEDO, D. J.; RINCÓN-MORENO, J. A.; SOLANILLA-DUQUÉ, J. F.; MUÑOZ-HERNÁNDEZ, J. A.; VÁQUIRO-HERRERA, H. A. Comparison of two pretreatments methods to produce second-generation bioethanol resulting from sugarcane bagasse. *Industrial Crops & Products*, v. 122, p. 414–421, 2018. DOI: 10.1016/j.indcrop.2018.06.012

BESSA, L. C. B. A. Integração térmica de colunas de destilação alcoólica multicomponente. 2012. 218 f. Dissertação (mestrado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

BLACK, C.; DITSLER, D. E. Dehydration of Aqueous Ethanol Mixtures by Extractive Distillation, in: *Extractive and Azeotropic Distillation. Advances in Chemistry Advances in Chemistry*; American Chemical Society, Washington, p. 1–15, 1974. DOI: 10.1021/ba-1972-0115.ch001

BONOMI, A. Etanol de segunda geração poderá ser economicamente viável a partir de 2025. Agência FAPESP, 2017. Disponível em: < <https://agencia.fapesp.br/etanol-de-segunda-geracao-podera-ser-economicamente-viavel-a-partir-de-2025/26272/> >. Acesso em 06 jan. 2021.

BOURAIYOU, A.; NECAIBIA, A.; BOUTASSETA, N.; MEKHILEF, S.; DABOU, R.; ZIANE, A.; SAHOUANE, N.; ATTOUI, I.; MOSTEFAOUI, M.; TOUABA, O. Status of renewable energy potential and utilization in Algeria. *Journal of Cleaner Production*, p. 1-16, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.119011

CHAN, Y. H.; CHEAH, K. W.; HOW, B. S.; LOY, A. C. M.; SHAHBAZ, M.; SINGH, H. K. G.; YUSUF, N. R.; SHUHAILI, A. F. A.; YUSUP, S.; GHANI, W. A. W. A. K.; RAMBLI, J.; KANSHA, Y.; LAM, H. L.; HONG, B. H.; NGAN, S. L. An overview of biomass thermochemical conversion technologies in Malaysia. *Science of the Total Environment*, v. 680, p. 105–123, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.04.211

CHAN, H.; FAIR, J. R. Prediction of Point Efficiencies on Sieve Trays . 1 . Binary Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 23, n. 4, p. 814–819, 1984. DOI: 10.1021/i200027a032

CHEMAT, F.; ANJUM, H.; SHARIFF, A. M.; KUMAR, P.; MURUGESAN, T. Thermal and physical properties of (Choline chloride + urea + l-arginine) deep eutectic solvents. *J. Mol. Liq.* v. 218, p. 301–308, 2016. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.02.062

CHEN, W.; SHENG, C.; LIU, Y.; CHEN, W.; HUANG, W.; CHANG, S.; CHANG W. Optimizing the efficiency of anhydrous ethanol purification via regenerable molecular sieve. *Applied Energy*. v. 135, p. 483–489, 2014. DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.08.112

CHRISTOFOLETTI, C. A.; ESCHER, J. P.; CORREIA, J. E.; MARINHO, J. F. U.; FONTANETTI, C. S. Sugarcane vinasse: Environmental implications of its use. *Waste Management*, v. 33, n. 12, p. 2752-2761, 2013. DOI: 10.1016/j.wasman.2013.09.005

CONAB. Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar - Quarto levantamento safra 2018/19. v. 5, n. 4, 2019.

CONSELHO INTERMINISTERIAL DO AÇÚCAR E DO ÁLCOOL. Resolução CIMA Nº 1, de 04.03.2015. 2015. Disponível em: <<https://www.jusbrasil.com.br/diarios/87237712/dou-secao-1-06-03-2015-pg-17>>. Acesso em 02 nov., 2019.

CORTES-RODRÍGUEZ, E. F.; FUKUSHIMA, N. A.; PALACIOS-BERECHE, R.; ENSINAS, A. V.; NEBRA, S. A. Vinasse concentration and juice evaporation system integrated to the conventional ethanol production process from sugarcane - heat integration and impacts in cogeneration system. *Renewable Energy*, v. 115, p. 474-488, 2018. DOI: 10.1016/J.RENENE.2017.08.036

D'AGOSTINO, C.; GLADDEN, L. F.; MANTLE, M. D.; ABBOTT, A. P.; AHMED, E. I.; AL-MURSHEDI, A. Y. M.; HARRIS, R. C. Molecular and ionic diffusion in aqueous-deep eutectic solvent mixtures: Probing inter-molecular interactions using PFG NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.* v. 17, p. 15297–15304, 2015. DOI: 10.1039/c5cp01493j

DAI, C.; LEI, Z.; XI, X.; ZHU, J.; CHEN, B. Extractive distillation with a mixture of organic solvent and ionic liquid as entrainer. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 40, p. 15786–15791, 2014. DOI: 10.1021/ie502487n

DAI, S.B.; LEE, H.Y.; CHEN, C.L. Design and Economic Evaluation for the Production of Ethyl Lactate via Reactive Distillation Combined with Various Separation Configurations. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 58, n. 15, p. 6121–6132, 2019. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b03343

DANTAS, E. R. S.; BONHIVERS, J.-C.; MACIEL FILHO, R.; MARIANO, A. P. Biochemical conversion of sugarcane bagasse into the alcohol fuel mixture of isopropanol-butanol-ethanol (IBE): is it economically competitive with cellulosic ethanol? *Bioresource Technology*, v. 314, p. 123712, 2020. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.123712

DECRETO N° 76.593. Legislação Informatizada - Decreto n° 76.593, de 14 de Novembro de 1975. Disponível em: <<https://www2.camara.leg.br/legin/fed/decret/1970-1979/decreto-76593-14-novembro-1975-425253-publicacaooriginal-1-pe.html>>. Acesso em 05 nov. 2019.

DECRETO-LEI Nº 737. Legislação Informatizada - DECRETO-LEI Nº 737, DE 23 DE SETEMBRO DE 1938 - Publicação Original. 1938. Disponível em: <<https://www2.camara.leg.br/legin/fed/decllei/1930-1939/decreto-lei-737-23-setembro-1938-350748-publicacaooriginal-1-pe.html>>. Acesso em 05 nov. 2019.

DIAS, M. O. S.; LIMA, D. R.; MARIANO, A. P. Chapter 10 - Techno-Economic Analysis of Cogeneration of Heat and Electricity and Second-Generation Ethanol Production from Sugarcane. *Advances in Sugarcane Biorefinery*. p. 197-212, 2018. DOI: 10.1016/B978-0-12-804534-3.00010-0

DIAS, M. O. D. S.; MACIEL FILHO, R.; MANTELATTO, P. E.; CAVALETT, O.; ROSSELL, C. E. V.; BONOMI, A.; LEAL, M. R. L. V. Sugarcane processing for ethanol and sugar in Brazil. *Environmental Development*. v. 15, p. 35–51, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envdev.2015.03.004>

DIAS, M. O. S. Desenvolvimento e otimização de processos de produção de etanol de primeira e segunda geração e eletricidade a partir da cana-de-açúcar. 2011. 277 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

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. 2008. 282 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

DONG, Y., DAI, C., LEI, Z. Extractive distillation of methylal/methanol mixture using ethylene glycol as entrainer. *Fluid Phase Equilib.* v. 462, p. 172–180, 2018. DOI: 10.1016/j.fluid.2018.01.038

DONGMIN, H.; YANHONG, C. Combining the preconcentration column and recovery column for the extractive distillation of ethanol dehydration with low transition temperature mixtures as entrainers. *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* v. 131, p. 203–214, 2018. DOI: 10.1016/j.cep.2018.08.00

DOUGLAS, J. M. *Conceptual Design of Chemical Processes*, McGraw-Hill Book Company, 1988.

ECKERT, E.; VANĚK, T. Some aspects of rate-based modelling and simulation of three-phase distillation columns. *Comput. Chem. Eng.* v. 25, p. 603–612, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0098-1354\(01\)00640-8](https://doi.org/10.1016/S0098-1354(01)00640-8)

EN 15376:2014. Automotive fuels — Ethanol as a blending component for petrol — Requirements and test methods, 2014.

EUROPEAN RENEWABLE ETHANOL. Overview of biofuel policies and markets across the EU-28. 2018. Disponível em: <<https://epure.org/media/1369/overview-of-the-biofuel-policies-and-markets-across-the-eu-28-final.pdf>>. Acesso em 07 set. 2019.

FONSECA, N. A. A. Simulação do processo de adsorção psa para separação da mistura etanol – água. 2011. 141 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

FURLAN, F. F.; COSTA, C. B. B.; FONSECA, G. C.; SOARES, R. P.; SECCHI, A. R.; CRUZ, A. J. G.; GIORDANO, R. C. Assessing the production of first and second generation bioethanol from sugarcane through the integration of global optimization and process detailed modeling. *Computers and Chemical Engineering*, v. 43, p. 1–9, 2012. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2012.04.002

FURTER, W. F. Production of Fuel-Grade Ethanol by Extractive Distillation Employing the Salt Effect, p. 1–21, 1993. DOI: 10.1080/15422119308544975

GARCÍA-HERREROS, P.; GÓMEZ, J. M.; GIL, I. D.; RODRÍGUEZ, G. Optimization of the design and operation of an extractive distillation system for the production of fuel grade ethanol using glycerol as entrainer. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 7, p. 3977–3985, 2011. DOI: 10.1021/ie101845j

GARCÍA-VELÁSQUEZ, C. A.; CARDONA, C. A., Comparison of the biochemical and thermochemical routes for bioenergy production: A techno-economic (TEA), energetic and environmental assessment. *Energy*, v. 172, p. 232-242. 2019. DOI: 10.1016/j.energy.2019.01.073

GJINECI, N.; BOLI, E.; TZANI, A.; DETSI, A.; VOUTSAS, E. Separation of the ethanol/water azeotropic mixture using ionic liquids and deep eutectic solvents. *Fluid Phase Equilib.* v. 424, p. 1–7, 2016. DOI: 10.1016/j.fluid.2015.07.048

GERBAUD, V.; RODRIGUEZ-DONIS, I.; HEGELY, L.; LANG, P.; DENES, F.; YOU, X. Q. Review of extractive distillation. Process design, operation, optimization and control. *Chem. Eng. Res. Des.* v. 141, p. 229–271, 2019. DOI: 10.1016/j.cherd.2018.09.020

GMEHLING, J.; KLEIBER, M.; KOLBE, B.; RAREY, J. *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*. Wiley-VCH, 2019.

GÓRAK, A.; OLUJÍČ, Ž. *Distillation: Equipment and Processes*. Elsevier Inc, 2014.

GÓRAK, A.; SORENSEN, E. *Distillation: Fundamentals and Principles*. Elsevier Inc, 2014.

GUPTA, A.; VERMA, J. P. Sustainable bio-ethanol production from agro-residues: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 41, p. 550–567, 2015. DOI: 10.1016/j.rser.2014.08.032

HANCHATE, N.; KULSHRESHTHA, P.; MATHPATI, C. S. Optimization, scale-up and cost estimation of dehydration of ethanol using temperature swing adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, p. 1-10, 2019. DOI: 10.1016/j.jece.2019.102938

HUANG, H. J.; RAMASWAMY, S.; TSCHIRNER, U. W.; RAMARAO, B. V. A review of separation technologies in current and future biorefineries. *Sep. Purif. Technol.* v. 62, p. 1–21, 2008. DOI: 10.1016/j.seppur.2007.12.01

IMPEXTRACO. KOLVIT® Colina de alta pureza, garantida por IC (cromatografia iônica). Disponível em: <<https://www.impextraco.com/pt/produtos/melhor-desempenho/xtra-performance-xp-vitamins/kolvit>>. Acesso em 09 julho de 2021.

JENKINS, S. 2019 Chemical Engineering Plant Cost Index Annual Average. 2020. Disponível em: <https://www.chemengonline.com/2019-chemical-engineering-plant-cost-index-annual-average/>. Acesso em: 7 ago. 2020.

JEONG, J.; JEON, H.; KO, K.; CHUNG, B.; CHOI, G. Production of anhydrous ethanol using various PSA (Pressure Swing Adsorption) processes in pilot plant. *Renewable Energy*, v. 42, p. 41-45, 2012. DOI: 10.1016/j.renene.2011.09.027

JI, X.; XIE, Y.; ZHANG, Y.; LU, X. CO₂ capture/separation using choline chloride-based ionic liquids. 13th International Conference on Properties and Phase Equilibria for Products and Process Design, (May), p. 1–13, 2013.

JUNQUEIRA, T. L. Simulação de colunas de destilação convencional, extrativa e azeotrópica no processo de produção de bioetanol através da modelagem de não equilíbrio e da modelagem de estágios de equilíbrio com eficiência. 2010. f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

KAMIHAMA, N.; MATSUDA, H.; KURIHARA, K.; TOCHIGI, K.; OBA, S. Isobaric vapor-liquid equilibria for ethanol + water + ethylene glycol and its constituent three binary systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 57, n. 2, p. 339–344, 2012. DOI: 10.1021/je2008704

KAMINSKI, W.; MARSZALEK, J.; CIOLKOWSKA, A. Renewable energy source—Dehydrated ethanol. *Chemical Engineering Journal*, v. 135, p. 95–102, 2008. DOI: 10.1016/j.cej.2007.03.017

KARIMI, K.; CHISTI, Y. Bioethanol Production and Technologies, *Encyclopedia of Sustainable Technologies*, Publisher: Elsevier, p. 273-284, 2017. DOI: 10.1016/B978-0-12-409548-9.10111-3

KARVONEN, M.; KLEMOLA, K. Identifying bioethanol technology generations from the patent data. *World Patent Information*. v. 57, p. 25-34, 2019. DOI: 10.1016/j.wpi.2019.03.004

KRISHNAMURTHY, R.; TAYLOR, R. A nonequilibrium stage model of multicomponent separation processes. Part I: Model description and method of solution. *AIChE J.* v. 31, p. 449–456, 1985a. DOI: 10.1002/aic.690310312

KRISHNAMURTHY, R.; TAYLOR, R. A nonequilibrium stage model of multicomponent separation processes. Part III: The Influence of Unequal Component-

Efficiencies in Process Design Problems. *AIChE J.* v. 31, p. 1973–1985. 1985b. DOI: 10.1002/aic.690311207

KRISHNAMURTHY, R.; TAYLOR, R. A nonequilibrium stage model of multicomponent separation processes. Part II: Comparison with experiment. *AIChE J.* v. 31, p. 456–465, 1985c. DOI: 10.1002/aic.690310313

KUMAR, S.; SINGH, N., PRASAD, R. Anhydrous ethanol: A renewable source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, p. 1830–1844, 2010. DOI: 10.1016/j.rser.2010.03.015

LEE, J. Y.; LADISCH, M. R. Polysaccharides as adsorbents: an update on fundamental properties and commercial prospects, *Biochem Eng*, v. 28, p. 492–498, 1987. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1987.tb23844.x>

LEE, C.; MCCAMMON, J. A. The structure of liquid water at an extended hydrophobic surface. *J Chem Phys*, v. 80, p. 4448–4455, 1984. DOI: 10.1063/1.447226

LEI, Z.; DAI, C.; ZHU, J.; CHEN, B. 2014. Extractive Distillation with Ionic Liquids: A Review. *AIChE J.* v. 60, p. 3312–3329, 2014. DOI: 10.1002/aic.14537

LEI, Z.; LI, C.; CHEN, B. Extractive Distillation : A Review. *Sep. Purif. Rev.* v. 32, p. 121–213, 2003. DOI: 10.1081/SPM-120026627

LOPES, M. L.; PAULILLO, S. C. D. L.; GODOY, A.; CHERUBIN, R. A.; LORENZI, M. S.; GIOMETTI, F. H. C.; BERNARDINO, C. D.; NETO, H. B. D.; AMORIM, H. V. D. Ethanol production in Brazil: a bridge between science and industry. *Brazilian Journal of Microbiology*, v. 47, p. 64-76, 2016. DOI: 10.1016/j.bjm.2016.10.003

LOY, Y. Y.; LEE; X. L.; RANGAIAH, G. P. Bioethanol recovery and purification using extractive dividing-wall column and pressure swing adsorption: An economic comparison after heat integration and optimization. *Separation and Purification Technology*, v. 149, p. 413-427, 2015. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.06.007

LUYBEN, W.L. *Distillation Design and Control Using Aspen™ Simulation*, 2nd ed., AICHE WILEY, 2013.

MA, S.; HOU, Y.; SUN, Y.; LI, J.; LI, Y.; SUN, L. Simulation and experiment for ethanol dehydration using low transition temperature mixtures (LTTMs) as entrainers. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* v. 121, p. 71–80, 2017. DOI: 10.1016/j.cep.2017.08.009

MACIEL FILHO, R., 2014. An integrated process for total bioethanol production and zero CO₂ emission. In: *Proceedings of the Fapesp Bioenergy Program*. Disponível em: <http://media.fapesp.br/bv/uploads/publicacoes/pasta_bioen_jun2012_124.pdf>. Acesso em 15 abr. 2021.

MARIANO, J. Futuro brilhante do etanol celulósico está ameaçado. Novacana, 2016. Disponível em: <<https://www.novacana.com/n/etanol/2-geracao-celulose/futuro-brilhante-etanol-celulosico-ameacado-010316>>. Acesso em 06 jan. 2021.

MAYER, F. D.; FERIS, L. A.; MARCILIO, N. R.; HOFFMANN, R. Why small-scale fuel ethanol production in Brazil does not take off? *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 43, p. 687–701, 2015. DOI: 10.1016/j.rser.2014.11.076

MERSMANN, A.; KIND, M.; STICHLMAIR, J. *Thermal Separation Technology - Principles, Methods, Process Design*. Springer, 2011. DOI: 10.1007/978-3-642-12525-6

MIRZA, N. R.; NICHOLAS, N. J.; WU, Y., KENTISH, S., STEVENS, G. W. Estimation of Normal Boiling Temperatures, Critical Properties, and Acentric Factors of Deep Eutectic Solvents. *J. Chem. Eng. Data*, v. 60, p. 1844–1854, 2015. DOI: 10.1021/acs.jced.5b00046

MOTTA, I. L., MIRANDA, N. T., MACIEL, F. R., MACIEL, M. R. W. Biomass gasification in fluidized beds: A review of biomass moisture content and operating pressure effects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 94, p. 998–1023, 2018. DOI: 10.1016/j.rser.2018.06.042

NASIRPOUR, N.; MOHAMMADPOURFARD, M.; HERIS, S. Z. Ionic liquids: Promising compounds for sustainable chemical processes and applications. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 160, p. 264–300, 2020. DOI: 10.1016/j.cherd.2020.06.006

OLIVEIRA, C. M.; CRUZ, A. J. G.; COSTA, C. B. B. Improving second generation bioethanol production in sugarcane biorefineries through energy integration. *Applied Thermal Engineering*, v. 109, p. 819-827, 2016. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2014.11.016

PACHECO-BASULTO, J. Á.; HERNÁNDEZ-MCCONVILLE, D.; BARROSO-MUÑOZ, F. O.; HERNÁNDEZ, S.; SEGOVIA-HERNÁNDEZ, J. G.; CASTRO-MONTOYA, A. J.; BONILLA-PETRICIOLET, A.. Purification of bioethanol using extractive batch distillation: Simulation and experimental studies. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* v. 61, p. 30–35, 2012. DOI: 10.1016/j.cep.2012.06.015

PALACIOS-BERECHE, R.; ENSINAS, A. V.; MODESTO, M.; NEBRA, S. A. Double-effect distillation and thermal integration applied to the ethanol production process. *Energy*, v. 82, p. 1–12, 2015. DOI: 10.1016/j.energy.2015.01.062

PALACIOS-BERECHE, R.; ENSINAS, A.; NEBRA, S. A. Energy Consumption in Ethanol Production by Enzymatic Hydrolysis - The Integration with the Conventional Process Using Pinch Analysis. v. 24, p. 1189-1194, 2011. DOI: 10.3303/CET1124199

PAN, Q.; SHANG, X.; LI, J.; MA, S.; LI, L.; SUN, I. Energy-efficient separation process and control scheme for extractive distillation of ethanol-water using deep eutectic solvent. *Separation and Purification Technology*, v. 219, p. 113-126, 2019. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.03.022

PEITER, F. S.; HANKINS, N. P.; PIRES, E. C. Evaluation of concentration technologies in the design of biorefineries for the recovery of resources from vinasse. *Water Research*, v. 157, p. 483-497, 2019. DOI: 10.1016/j.watres.2019.04.003

PENG, Y.; LU, X.; LIU, B.; ZHU, J. Separation of azeotropic mixtures (ethanol and water) enhanced by deep eutectic solvents. *Fluid Phase Equilib.* v. 448, p. 128–134, 2017. DOI: 10.1016/j.fluid.2017.03.010

PESCARINI, M. H. Desenvolvimento do algoritmo para a simulação de colunas de destilação multicomponente em estado estacionário utilizando a modelagem de estágios de não equilíbrio. 1996. 257 f. Tese (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

PESCARINI, M. H. Desenvolvimento do modelo dinâmico de estágios de não equilíbrio e simulação de colunas de destilação convencional e extrativa. 1999. 394 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

PICCOLO, C.; BEZZO, F. A techno-economic comparison between two technologies for bioethanol production from lignocellulose. *Biomass and Bioenergy*, v. 33, n. 3, p. 478-491, 2009. DOI: 10.1016/j.biombioe.2008.08.008

PLA-FRANCO, J.; LLADOSA, E.; LORAS, S.; MONTÓN, J. B. Phase equilibria for the ternary systems ethanol, water+ ethylene glycol or + glycerol at 101.3kPa. *Fluid Phase Equilibria*, v. 341, p. 54–60, 2013. DOI: 10.1016/j.fluid.2012.12.022

PRADHAN, S.; KANNAN, A. Simulation and analysis of extractive distillation process in a valve tray column using the rate based model. *Korean J. Chem. Eng.*, v. 22, n. 3, p. 441-451, 2005. DOI: 10.1007/BF02719424

QUIJADA-MALDONADO, E.; AELMANS, T. A. M.; MEINDERSMA, G. W.; DE HAAN, A. B. Pilot plant validation of a rate-based extractive distillation model for water-ethanol separation with the ionic liquid [emim][DCA] as solvent. *Chem. Eng. J.* v. 223, p. 287–297, 2013. DOI: 10.1016/j.cej.2013.02.111

RAHMAN, M. M.; VELAYUTHAM, E. Renewable and non-renewable energy consumption-economic growth nexus: New evidence from South Asia. *Renewable Energy*, v. 147, p. 399-408, 2020. DOI: 10.1016/j.renene.2019.09.007

RAMÍREZ-MÁRQUEZ, C.; SEGOVIA-HERNÁNDEZ, J. G.; HERNÁNDEZ, S.; ERRICO, M.; RONG, B. G. Dynamic behavior of alternative separation processes for ethanol dehydration by extractive distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 52, p. 17554–17561, 2013. <https://doi.org/10.1021/ie402834p>

RAMOS, W. B.; FIGUEIRÊDO, M. F.; BRITO, K. D.; CIANNELLA, S.; VASCONCELOS, L. G. S.; BRITO, R. P. Effect of Solvent Content and Heat Integration on the Controllability of Extractive Distillation Process for Anhydrous Ethanol Production. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 55, p. 11315–11328, 2016. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b03515

RAVAGNANI, M. A. S. S.; REIS, M. H. M.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL M. R. W. Anhydrous ethanol production by extractive distillation: a solvent case study. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 88, p. 67–73, 2010. DOI: 0.1016/j.psep.2009.11.005

RODRÍGUEZ, N. R.; GONZÁLEZ, A. S. B.; TIJSEN, P. M. A.; KROON, M. C. Low transition temperature mixtures (LTTMs) as novel entrainers in extractive distillation. *Fluid Phase Equilibria*, v. 385, p. 72–78, 2015. DOI: 10.1016/j.fluid.2014.10.044

RODRIGUEZ, N. R.; BRUINHORST, A. V. D.; KOLLAU, L. J. B. M.; KROON, M. C.; BINNEMANS, K. Degradation of Deep-Eutectic Solvents Based on Choline Chloride and Carboxylic Acids. *ACS Sustain. Chem. Eng.* v. 7, p. 11521–11528, 2019. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b01378

RUESGAS-RAMÓN, M.; FIGUEROA-ESPINOZA, M. C.; DURAND, E. Application of Deep Eutectic Solvents (DES) for Phenolic Compounds Extraction: Overview, Challenges, and Opportunities. *J. Agric. Food Chem.* v. 65, p. 3591–3601, 2017. DOI: 10.1021/acs.jafc.7b01054

SAMANEZ, C. P.; FERREIRA, L. D. R.; NASCIMENTO, C. C. D. Avaliação da opção de troca de combustível no carro brasileiro flex: um estudo por região geográfica usando teoria de opções reais e simulação estocástica. *Production*, v. 24, n. 3, p. 628–643, 2014. DOI: 10.1590/S0103-65132013005000081

SAVI, L. K.; CARPINÉ, D.; WASZCZYNSKYJ, N.; RIBANI, R. H.; HAMINIUK, C. W. I. Influence of temperature, water content and type of organic acid on the formation, stability and properties of functional natural deep eutectic solvents. *Fluid Phase Equilib.* v. 488, p. 40–47, 2019. DOI: 10.1016/j.fluid.2019.01.025

SEIDER, W. D.; SEADER, J. D.; LEWIN, D. R.; WIDAGDO, S. *Product and Process Design Principles - Synthesis, Analysis and Evaluation*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., 2009.

SEILER, M.; JORK, C.; KAVARNOU, A.; ARLT, W. HIRSCH, R. Separation of azeotropic mixtures using hyperbranched polymers or ionic liquids. *AIChE Journal*, v. 50, n. 10, p. 2439–2454, 2004. DOI: 10.1002/aic.10249

SHAH, D.; MJALLI, F. S. Effect of water on the thermo-physical properties of Reline: An experimental and molecular simulation based approach. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, n. 43, p. 23900–23907, 2014. DOI: 10.1039/c4cp02600d

SHAHBAZ, K.; MJALLI, F. S.; HASHIM, M. A.; ALNASHEF, I. M. Using deep eutectic solvents based on methyl triphenyl phosphonium bromide for the removal of glycerol from palm-oil-based biodiesel. *Energy Fuels*, p. 25, p. 2671–2678, 2011. DOI: 10.1021/ef2004943

SHAHBAZ, K. MJALLI, F. S.; HASHIM, M. A.; ALNASHEF, I. M. Prediction of the surface tension of deep eutectic solvents. *Fluid Phase Equilib.* v. 319, p. 48–54, 2012. DOI: 10.1016/j.fluid.2012.01.025

SHAHBAZ, K.; BAGH, F. S. G.; MJALLI, F. S.; ALNASHEF, I. M. HASHIM, M. A. Prediction of refractive index and density of deep eutectic solvents using atomic contributions. *Fluid Phase Equilib.* v. 354, p. 304–311, 2013. DOI: 10.1016/j.fluid.2013.06.050

SHAHBAZ, K.; MJALLI, F. S.; VAKILI-NEZHAAD, G.; ALNASHEF, I. M.; ASADOV, A.; FARID, M. M. Thermogravimetric measurement of deep eutectic solvents vapor pressure. *Journal of Molecular Liquids*, v. 222, p. 61-66, 2016. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.06.106

SHANG, X.; MA, S.; PAN, Q.; LI, J.; SUN, Y.; JI, K.; SUN, L. Process analysis of extractive distillation for the separation of ethanol–water using deep eutectic solvent as entrainer. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 148, p. 298–311, 2019. DOI: 10.1016/j.cherd.2019.06.014

SILVA, R. O.; TORRES, C. M.; ROCHA, L. B.; LIMA, O. C.M.; COUTU, A.; JIMÉNEZ, L.; JORGE, L. M. M. Multi-objective optimization of an industrial ethanol distillation system for vinasse reduction - A case study. *Journal of Cleaner Production*, v. 10, p. 956-963, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.02.179

SILVA, W. C.; ARAÚJO, E. C.C.; CALMANOVICI, C. E.; BERNARDO, A.; GIULIETTI, M. Environmental assessment of a standard distillery using aspen plus®: Simulation and renewability analysis. *Journal of Cleaner Production*, v. 162, p. 1442-1454, 2017. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.06.106

SILVA, R. O.; TISKI, V. C. DEFENDI, R. O.; ROCHA, L. B.; LIMA, O. C. M.; JIMÉNEZ, L.; JORGE, L. M. M. Integrated analysis of an evaporation and distillation bioethanol industrial system using direct and indirect heating. In: 12th International Symposium on Process Systems Engineering and 25th European Symposium on Computer Aided Process Engineering. Copenhagen, Denmark. Computer Aided Chemical Engineering, v. 37, 2015, p. 443-448, 2015. DOI: 10.1016/B978-0-444-63578-5.50069-4

ŠKULCOVÁ, A.; MAJOVÁ, V.; DUBAJ, T.; JABLONSKÝ, M. Physical properties and thermal behavior of novel ternary green solvents. *J. Mol. Liq.* 287, 2019. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.110991

TAJALLIPOUR, M.; NIU, C.; DALAI, A. Ethanol Dehydration in a Pressure Swing Adsorption Process Using Canola Meal. *Energy Fuels*, v. 27, p. 6655–6664, 2013. DOI: 10.1021/ef400897e

TAN, I. S.; LAM, M. K.; FOO, H. C. Y.; LIM, S.; LEE, K. T. Advances of Macroalgae Biomass for the Third Generation of Bioethanol Production. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019. DOI: 10.1016/j.cjche.2019.05.012

TAYLOR, R.; KRISHNA, R. Multicomponent mass transfer. New York: Wiley, 1993.

TURTON, R.; SHAEIWITZ, J. A.; BHATTACHARYYA, D.; WHITING, W.B. Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes, 5th ed., Pearson Education, Inc, 2018.

TYN, M. T.; CALUS, W. F. Temperature and Concentration Dependence of Mutual Diffusion Coefficients of Some Binary Liquid Systems. *Journal of Chemical Engineering Data*, v. 20, n. 3, p. 310–316, 1975. DOI: 10.1021/je60066a009

VALDERRAMA, J. O.; ROBLES, P. A. Critical properties, normal boiling temperatures, and acentric factors of fifty ionic liquids. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 46, n. 4, p. 1338–1344, 2007. DOI: 10.1021/ie0603058

VALDERRAMA, J. O.; SANGA, W. W. Critical Properties and Vapor Pressure of Twenty Imidazolium based Ionic Liquids used in Extraction Bioprocesses. 2nd

International Symposium on Biothermodynamics February 2008, Frankfurt-Germany, (February), p. 1–9, 2008.

WALAS, S. M. *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. MA: Butterworth Publishers, Stoneham, USA, 1985.

WANG, Q.; WANG, W.; TAN, X.; ZAHOOR; CHEN, X.; GUO, Y.; YU, Q.; YUAN, Z.; ZHUANG, X. Low-temperature sodium hydroxide pretreatment for ethanol production from sugarcane bagasse without washing process. *Bioresource Technology*, v. 291, p. 1-7, 2019, 1218442019, DOI: 10.1016/j.biortech.2019.121844

WEISS, S.; ALRT, R. On the Modelling of Mass Transfer in Extractive Distillation. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* v. 21, p. 107–113, 1987. DOI: 10.1016/0255-2701(87)80013-2

WESTGATE, P. J.; LADISCH, M. R. Sorption of organics and water on starch. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 32, p. 1676-1680, 1993. DOI: 10.1021/ie00020a020

XIE, Y.; DONG, H.; ZHANG, S.; LU, X.; JI, X. Effect of water on the density, viscosity, and CO₂ solubility in choline chloride/urea. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 59, n. 11, p. 3344–3352, 2014. DOI: 10.1021/je500320c

YADAV, A.; PANDEY, S. Densities and viscosities of (choline chloride + urea) deep eutectic solvent and its aqueous mixtures in the temperature range 293.15 K to 363.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 59, n. 7, p. 2221–2229, 2014. DOI: 10.1021/je5001796

YEH, A. I.; BERG, L. The Dehydration of Ethanol by Extractive Distillation. *Chem. Eng. Commun.* v. 113, p. 147–153, 1992. DOI: 10.1080/00986449208936009

YUAN, H.; CHEN, Z.; ZHOU, Z.; YANG, Y.; BREAR, M. J.; ANDERSON, J. E. Formulating gasoline surrogate for emulating octane blending properties with ethanol. *Fuel*, v. 261, p. 1-12, 2020. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116243

ZEREN, F. AKKUŞ, H. T. The relationship between renewable energy consumption and trade openness: New evidence from emerging economies. *Renewable Energy*, v. 147, p. 322-329, 2020. DOI: 10.1016/j.renene.2019.09.006

ZHANG, L.; WANG, X.; ZHU, X.; SHEN, D. Experimental measurement and modeling of vapor-liquid equilibrium for the ternary systems water + ethanol + ethylene glycol, water + 2-propanol + ethylene glycol, and water + 1-propanol + ethylene glycol, *J. Chem. Eng. Data*, v. 61, p. 2596–2604, 2016. DOI: 10.1021/acs.jced.6b00264.

ZHANG, Y.; JI, X.; LU, X. Choline-based deep eutectic solvents for CO₂ separation: Review and thermodynamic analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 97, p. 436–455, 2018. DOI: 10.1016/j.rser.2018.08.007

ZHU, Z.; RI, Y.; LI, M.; JIA, H.; WANG, Y.; WANG, Y. Extractive distillation for ethanol dehydration using imidazolium-based ionic liquids as solvents. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* v. 109, p. 190–198, 2016. DOI: 10.1016/j.cep.2016.09.009

ZUIDERWEG, F. J. Sieve trays: A view on the state of the art. *Chemical Engineering Science*, v. 37, n. 10, p. 1441–1464, 1982. DOI: 10.1016/0009-2509(82)80001-8

8 APÊNDICE A - INSERÇÃO DO NOVO COMPONENTE NO SIMULADOR

Por se tratar de um novo solvente, o cloreto de colina com ureia (1:2) não se encontra na base de dados do simulador Aspen Plus®. Desta forma, foi necessário inserir no programa todas as propriedades físico-químicas e termodinâmicas do solvente. Assim, este apêndice tem como objetivo apresentar um tutorial para a inserção das propriedades deste componente no simulador de processos.

Existem propriedades dependentes da temperatura como: viscosidade, capacidade calorífica, volume molar, tensão superficial, entalpia de vaporização e pressão de vapor; e propriedades independentes da temperatura como: massa molar, temperatura de ebulição, temperatura crítica, pressão crítica, volume crítico, fator acêntrico e fator de compressibilidade. As propriedades independentes da temperatura são inseridas diretamente no simulador. Já as propriedades que dependem da temperatura podem ser equacionadas através de regressões de dados experimentais.

Para se obter a listagem completa de propriedades e suas descrições, pode-se entrar no ambiente “*Help*” do simulador e buscar por “*Pure Component Databank Parameters*”. Assim, podem ser inseridas todas as propriedades disponíveis para o componente e para a mistura avaliada.

A fim de se obter todas as propriedades requeridas para a simulação, foi necessário realizar uma busca bibliográfica. Encontrados os dados experimentais de autores que já estimaram as propriedades do componente, pode-se inseri-las no simulador. Para isso, primeiro deve-se entrar no ambiente “*Properties*” e criar um nome para o novo componente. Destaca-se que todo esse processo de inserção é realizado no ambiente “*Properties*”.

Para se inserir as propriedades que não dependem da temperatura, deve-se ir até a seção “*Methods*”, selecionar a opção “*Parameters*” e depois entrar na seção “*Pure components*”. Dentro desta seção, deve-se criar um conjunto de propriedades através da opção “*New*”. Então, selecionando-se a opção “*Scalar*” será possível inserir todas as propriedades escalares do componente.

Para se inserir as propriedades dependentes da temperatura, deve-se seguir o mesmo caminho apresentado para as propriedades escalares, ou seja, dentro do ambiente “*Properties*”, seleciona-se “*Methods*”, seguido de “*Parameters*” e “*Pure components*” e finalmente “*New*”. Entretanto, neste caso deve-se selecionar a opção “*T-dependent correlation*”. Selecionada a opção, deve-se escolher a propriedade a ser

inserida. Neste caso é necessário refazer este processo para cada uma das propriedades dependentes da temperatura, pois elas não ficam em um mesmo conjunto como as propriedades escalares.

Nos casos em que se possui dados experimentais, os parâmetros das equações de propriedades dependentes da temperatura podem ser regredidos dentro do próprio simulador através do método “*regression*”. No caso de propriedades em que não há dados experimentais disponíveis na literatura, pode-se utilizar a função “*estimation*” do simulador, esta utiliza outras propriedades do componente para estimar a propriedade faltante.

Ainda, destaca-se que no simulador há diversos modelos de equacionamento que podem ser escolhidos para representar uma mesma propriedade. Por isso, é importante se atentar aos parâmetros THRSWT e TRNWT. Estes são identificadores que designam o modelo selecionado para cada propriedade e se encontram dentro desta seção “*Pure Components*”. Além deles, dentro da seção “*Methods*”, em “*Selected Methods*” deve-se verificar, para o modelo termodinâmico selecionado, se os parâmetros lá indicados correspondem às equações utilizadas para as propriedades.

As propriedades da mistura como viscosidade, tensão superficial, densidade, capacidade calorífica e condutividade térmica do líquido devem ser inseridas dentro da opção “*Binary Interaction*” presente na seção “*Parameters*” dentro de “*Methods*”. Também é possível aproximar as propriedades da mistura através do simulador e para que elas sejam exibidas junto com os resultados de cada corrente, é necessário solicitar sua exibição. Isso é feito pelo caminho “*Properties*” seguido de “*Property Sets*”. Ao entrar nesta seção, deve-se clicar em “*New*” e criar um nome para a propriedade a ser solicitada. Depois disso, deve-se clicar em “*Search*” para encontrar a propriedade que se deseja. Ainda, na aba “*Qualifies*” é importante escolher o estado físico da matéria que se deseja considerar para a propriedade.

Depois de realizar este processo, para que estas propriedades sejam exibidas para as correntes desejadas, é necessário entrar no ambiente “*Simulation*” e seguir os passos apresentados a seguir. Primeiro deve-se selecionar a corrente desejada e entrar na sua respectiva seção “*Results*”. Neste ambiente, deve-se clicar na opção “*add properties*”. Ao entrar no ambiente de adição de propriedades, deve-se buscar pela propriedade de interesse. Pode-se pesquisar pelo nome que foi criado para a propriedade já definida na seção “*Properties*” anteriormente. Depois de selecionada a propriedade, ela passará a ser exibida nos resultados após a simulação ser resolvida.