



# **SIMULAÇÃO DO USO DO LÍQUIDO IÔNICO 1-BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO-TETRAFLUOROBORATO PARA PRODUÇÃO DE BIOETANOL ANIDRO COM O ASPEN PLUS**

L. S. FELIX<sup>1</sup>, M. M. VIEIRA<sup>1</sup>, V.C.V. MEIRELES<sup>1</sup>, E. J. MELO<sup>2</sup> e J. I. S. SILVA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Instituto de Ciência e Tecnologia

<sup>2</sup> Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química  
E-mail para contato: lidsfelix@gmail.com

**RESUMO** – Os biocombustíveis apresentam-se no cenário global como uma fonte alternativa de energia para os combustíveis fósseis, se destacando pelo caráter renovável e baixos índices de emissão de partículas poluentes ao ambiente. A produção de bioetanol é proveniente do processo de fermentação, no qual é gerada uma mistura multicomponente, de onde o bioetanol anidro é separado. Para obtê-lo são necessárias operações como a destilação extrativa, em que solventes são adicionados a fim de promover a “quebra” do azeótropo existente entre o etanol e água. Neste trabalho o líquido iônico [BMIM][BF<sub>4</sub>] foi utilizado com solvente. A partir do uso da ferramenta computacional *Aspen Plus*®, simulações do processo de destilação extrativa de uma mistura multicomponente composta por etanol, água, ácido acético e álcool isoamílico obteve-se bioetanol anidro. A performance do solvente foi realizada analisando-se os parâmetros operacionais da coluna extrativa, como a razão de refluxo, taxa de destilado e a vazão de solvente. Os resultados obtidos para o 1-butil-3-metilimidazólio-tetrafluoroborato foram de grau de pureza de 99,7% em massa com um aproveitamento mínimo de 75% do bioetanol que é alimentado na coluna extrativa.

## **1. INTRODUÇÃO**

O cenário mundial requer a utilização de novas formas de energia que atendam a economia e em especial as exigências ambientais de modo sustentável. Neste contexto, ressalta-se a aplicabilidade do biocombustível para suprir tal demanda. Além de ser oriundo de qualquer biomassa, é um combustível renovável e emite menores quantidades de partículas poluentes ao ambiente (MASSOM *et al.*, 2015).

O bioetanol produzido no Brasil é gerado a partir da biomassa de cana-de-açúcar. Uma das etapas fundamentais para a produção de bioetanol é a fermentação na qual é gerado o leite de levedura e o vinho delevedurado (ZANARDI e JÚNIOR, 2016). O vinho gerado no processo de fermentação apresenta natureza multicomponente. Desse material impuro, o bioetanol anidro é separado em grau de pureza de 99,6% em massa, conforme o Regulamento Técnico ANP nº3/2011, por meio da destilação extrativa. O bioetanol anidro tem sido de

grande interesse em indústrias químicas devido ao seu potencial como solvente para muitos processos (ZUBIR *et al.*, 2017).

Na destilação extrativa, um solvente é inserido ao sistema, alterando a volatilidade relativa dos componentes, a fim de impedir a formação do azeótropo. Tal processo se destaca pelo seu baixo consumo de energia (ZHU *et al.*, 2016).

Há inúmeros solventes que podem ser aplicados ao sistema bioetanol/água, dentre eles têm-se os líquidos iônicos (LI), chamados de solventes verdes, são constituídos por cátions orgânicos carregados, combinados a ânions orgânicos ou inorgânicos, os quais resultam em uma alteração físico-química, conferindo aos mesmos algumas propriedades físicas importantes, como: estabilidade térmica, alta solvatação, não são inflamáveis ou voláteis, além de ter ponto de fusão inferior a 100°C (HAGHIGHI e NIKOOFAR, 2016; EL-NAGAR *et al.*, 2017).

Segundo Ullmann e Elvers (2011) os líquidos iônicos são adequados como material de arraste para grande variedade de sistemas azeotrópicos e que se a água faz parte da mistura azeotrópica, os fatores de separação podem ser alcançados satisfatoriamente, uma vez que os líquidos iônicos são geralmente materiais higroscópicos com uma forte afinidade com a água.

Dessa forma, o presente trabalho, teve como objetivo a da obtenção de bioetanol anidro com uso do solvente [BMIM][BF<sub>4</sub>] através de simulações do processo de destilação extrativa, utilizando o simulador *Aspen Plus®*.

## 2. FORMULAÇÃO DO PROBLEMA

Neste trabalho, foi utilizado o solvente líquido iônico 1-butil-3-metilimidazólio-tetrafluoroborato [BMIM][BF<sub>4</sub>]. Os cálculos realizados para este trabalho são representados pelo modelo termodinâmico NRTL (*Non-Randow Two-Liquid*). A mistura multicomponente estudada é composta por etanol, água, ácido acético e álcool isoamílico, e os dados do sistema foram adaptados baseando-se no trabalho da Matugi (2013) como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição da Mistura Multicomponente

| Mistura multicomponente | Fração mássica<br>(Matugi, 2013) | Fração mássica<br>(Este trabalho) |
|-------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| Água                    | 0,622519                         | 0,876000                          |
| Etanol                  | 0,376399                         | 0,129000                          |
| Álcool isoamílico       | 0,000841                         | 0,000740                          |
| Ácido acético           | -                                | 0,000920                          |

Os parâmetros operacionais utilizados foram ajustados em uma série de simulações para obtenção dos que mais se adequaram ao comportamento do sistema. Para a coluna de destilação simples, foram baseados em Matugi (2013), e para coluna de destilação extrativa

no trabalho de Rocha *et al.* (2016). Tais parâmetros são apresentados nas Tabelas 2 e 3, e foram mantidos para as simulações do sistema com o solvente estudado.

Tabela 2 - Parâmetros de Operação da Coluna de Destilação (Coluna 1)

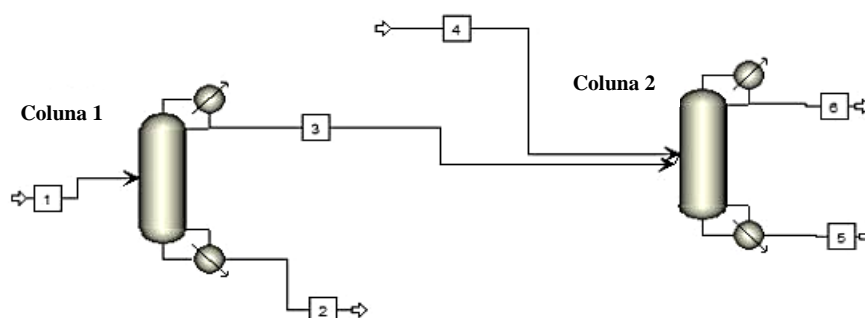
| Especificações                    | Matugi (2013) | Presente trabalho |
|-----------------------------------|---------------|-------------------|
| Número de estágios de equilíbrio  | 7             | 15                |
| Pressão da coluna isobárica (bar) | 1             | 1,0               |
| Condensador                       | Total         | Total             |
| Refrervedor                       | Kettle        | Kettle            |
| Razão de refluxo                  | 4,5           | 4                 |
| Estágio de alimentação            | 3             | 12                |
| Vazão de alimentação (kg/h)       | 28535         | 28535             |
| Temperatura de Alimentação (K)    | 360           | 360               |

Tabela 3 - Parâmetros de Operação da Coluna Extrativa (Coluna 2).

| Especificações                             | (ROCHA, <i>et al.</i> 2016) | Presente trabalho |
|--|-----------------------------|-------------------|
| Temperatura de alimentação do solvente (K) | 353,15                      | 360               |
| Pressão de Alimentação do solvente (bar)   | 1 bar                       | 1,5 bar           |
| Condensador                                | Total                       | Total             |
| Número de estágios                         | 24                          | 35                |
| Estágio de alimentação do solvente         | 4                           | 3                 |
| Estágio de alimentação da mistura          | 12                          | 33                |
| Refrervedor                                | <i>Kettle</i>               | <i>Kettle</i>     |

Na Figura 1 um fluxograma de representação do processo pode ser verificado.

Figura 1 - Representação do processo de obtenção de bioetanol anidro no *Aspen Plus®*.



Foi necessário à inserção das propriedades referentes ao líquido iônico no simulador *Aspen Plus®*, por meio dos módulos *Pseudocomponent* e *Dechema*, como são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Dados inseridos no *Aspen Plus®* para a simulação com o [BMIM][BF<sub>4</sub>]

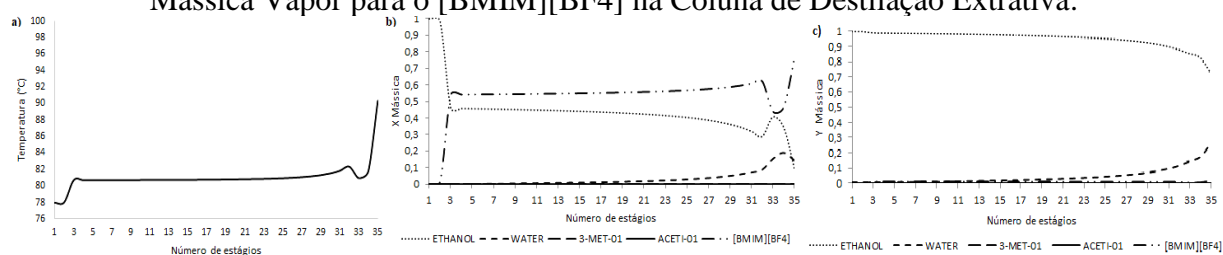
| Dados utilizados               | Valores | Referência                 |
|--------------------------------|---------|----------------------------|
| Temperatura de Ebulição (K)    | 495,2   | Zhu (2017)                 |
| Densidade (kg/m <sup>3</sup> ) | 1190,0  | Souza <i>et al.</i> (2018) |
| Massa molar (g/mol)            | 226,0   | Zhu (2017)                 |
| $g_{ij}$ (J/mol)               | 5406,9  | Zhu (2017)                 |
| $g_{ji}$ (J/mol)               | 8301,9  | Zhu (2017)                 |
| $\alpha$                       | 0,3     | Zhu (2017)                 |

Com a finalidade de avaliar a viabilidade do solvente proposto neste trabalho, foram fixadas as condições padrões que garantissem um processo viável, desta forma fixou-se o grau de pureza do bioetanol anidro em no mínimo 99,7% em massa e um aproveitamento mínimo de 75% do bioetanol que é alimentado na coluna de destilação extrativa. A partir de tais condições, manipulou-se a taxa de destilado, razão de refluxo e vazão de solvente até que as condições necessárias fossem atendidas no sistema proposto.

### 3. RESULTADOS

Com base nas simulações é possível observar o comportamento dinâmico da temperatura e da fração mássica das fases líquida e vapor ao longo dos estágios da coluna de destilação extrativa como apresentado na Figura 2.

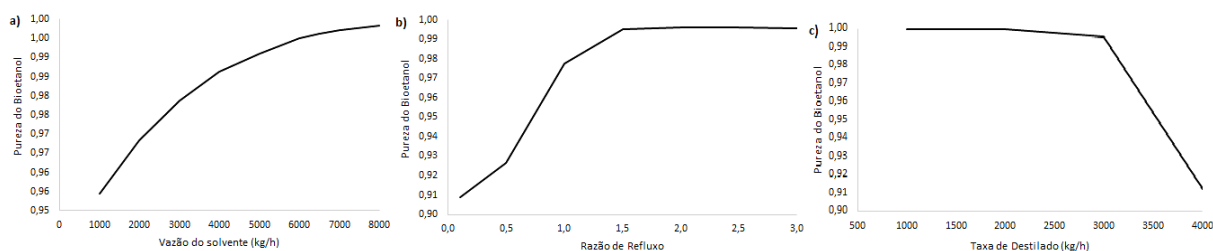
Figura 2 – Comportamento da a) Temperatura e b) Fração Mássica Líquida e c) Fração Mássica Vapor para o [BMIM][BF<sub>4</sub>] na Coluna de Destilação Extrativa.



Analisando a coluna extrativa, coluna 2, pode-se analisar o comportamento da temperatura e das frações líquidas e de vapor em função do número de estágios da coluna. Nota-se que a temperatura de trabalho da coluna é mantida superior a temperatura do ponto azeotrópico (cerca de 78,2 °C), o que implica na quebra do azeótropo por esse solvente. O pico, expressado no estágio 3, é resultante da corrente de alimentação da mistura etanol-água, que entra a uma temperatura de 79,3 °C. Suplementa-se ainda que, no estágio 33, ocorre a alimentação do líquido iônico que entra na coluna extrativa e no estágio 35, tende-se a apresentar a maior temperatura da coluna devido a presença do refeedor. As frações líquidas

e de vapor confirmam a quebra do azeótropo, devido a apresentar maiores frações para o etanol no produto de topo e maiores frações de água no produto de fundo.

Figura 3 - Comportamento da pureza do bioetanol, no topo da coluna extrativa, em função da variação da a) vazão de solvente, b) razão de refluxo e c) taxa de destilado no sistema alimentado com [BMIM][BF<sub>4</sub>].



De acordo com a Figura 3a, nota-se que a vazão do solvente está diretamente relacionada com a concentração de etanol anidro obtido no topo da coluna extrativa. Conforme se aumenta a vazão de solvente há também um aumento no grau de pureza do etanol presente no destilado. Em termos numéricos, o sistema atinge 99,7% de concentração mássica de bioetanol com uma vazão de 7000 kg/h do líquido iônico, tendendo a tornar-se constante a pureza para vazões maiores, visto que a extração que ocorre no processo entra em estado de saturação.

Conforme a razão de refluxo é aumentada, há uma elevação na concentração mássica de bioetanol anidro no topo da coluna extrativa. No sistema, o produto atinge um valor 0,9950 de pureza para valor de razão de refluxo igual a 1,5, sendo que partir deste valor, a concentração mássica de bioetanol se estabiliza em torno de 0,9961. Portanto, razões de refluxo maiores levam a um maior enriquecimento do produto, sendo este o comportamento esperado, haja visto que a razão de refluxo é definida como a razão entre o líquido que retorna à coluna, vindo do condensador, pela vazão de destilado obtida. Logo, quanto mais líquido retorna, mais enriquecido será o produto e maior será a razão de refluxo. Porém, razões de refluxo maiores demandam uma maior carga térmica dos refeedores, tornando mais caro o produto final.

Diferentemente dos comportamentos apresentados pela vazão de solvente e razão de refluxo, o aumento da taxa de destilado reduz a concentração mássica de etanol no destilado. Para a taxa igual a 1000 kg/h, a pureza do bioetanol anidro apresenta valor igual a 0,9993. Observa-se que a concentração de bioetanol no topo permanece quase que constante para valores de razão de destilado no intervalo de 1000 a 2000 kg/h. Já para taxa de destilado de 3000 kg/h a diante, há uma queda acentuada na pureza de bioetanol anidro, portanto, para a obtenção de bioetanol anidro com concentração de 99,7% em massa deve-se considerar o intervalo de 1000 a 2000 kg/h.

## 4. CONCLUSÃO

A partir das simulações realizadas com o Aspen Plus® e utilizando o líquido iônico [BMIM][BF<sub>4</sub>] como solvente, foi possível identificar o ponto ótimo de cada variável e os melhores parâmetros para a destilação extrativa e consequentemente a obtenção do bioetanol



com elevado grau de pureza e com porcentagem de aproveitamento de 75% do bioetanol que é alimentado na coluna de destilação extrativa. Apesar das simulações mostrarem que, nas especificações previamente determinadas, é possível a obtenção do bioetanol com um solvente que não contribui para poluição atmosférica e com considerável eficiência de separação, a realização de uma análise de viabilidade técnica e econômica para avaliação do seu uso industrialmente é uma necessidade.

## 5. REFERÊNCIAS

- EL-NAGAR, R.A.; NESSIM, M.; ABD EL-WAHAB, A.; IBRAHIM, R.; FARAMAWY, S.; Investigating the efficiency of newly prepared imidazolium ionic liquids for carbon dioxide removal from natural gas. *Journ. of Mol. Liq.*, v. 237, p. 484-489, 2017.
- HAGHIGHI, M.; NIKOOFAR, K. Nano TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>: An efficient and reusable catalyst for the synthesis of oxindole derivatives. *Journ. of Sau. Chem. Soc.*, v. 20, p. 101-106, 2014.
- MASSON, S. I.; COSTA, G. H.; ROVIERO, J. P.; FREITA, L. A.; MUTTON, M. A.; MUTTON, M. J.R. Produção de bioetanol a partir da fermentação de caldo de sorgo sacarino e cana-de-açúcar. *Ciê. Rur.*, v. 45, p. 1695 – 1700, 2015.
- MATUGI, K. Produção de etanol anidro por destilação extrativa utilizando soluções Salinas e glicerol. *Diss. UFSCar*, 2013.
- ROCHA, L. B.; MOREIRA, W. M.; LIMA, O. C. M. Simulação Rigorosa de Colunas de Destilação em Aspen Plus® para Produção de Etanol Hidratado e Etanol Anidro. *An. do III Enc. de Pes da Fateb*, v. 2, p. 491-511, 2016.
- SOUZA, W. L. R.; SILVA, C. S.; MELEIRO, L. A. C.; MENDES, M. F.; CHEM, J. Vapor-liquid equilibrium of the (water + ethanol + glycerol) system: Experimental and modelling data at normal pressure. *Therm.*, v. 67, p. 106–111, 2013.
- ULLMANN, F.; ELVERS, B. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 7 ed., v. 40, Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2011.
- ZANARDI, S. M.; JUNIOR, F. C. E. Tecnologia e perspectiva da produção de etanol no Brasil. *Rev. Lib.*, v. 17, p. 01-118, 2016.
- ZHU, Z.; RIA, Y.; LI, M.; JIA, H.; WANG, Y. Extractive distillation for ethanol dehydration using imidazolium-based ionic liquids as solvents. *Chem. Eng. and Proc.*, v. 109, p. 190–198, 2016.
- ZUBIR, M. A.; RAHIMI, A. N.; ZAHRAN, M. F. I.; SHAHRUDDIN, M. Z.; IBRAHIM, K. A.; HAMID, M. K. A. Systematic design of energy efficient extractive distillation column for azeotrope mixture. *En. Proc.*, v. 142, p. 2636-2641, 2017.