



Avaliação da utilização do Deep Eutectic Solvent TBPB:LA no fracionamento do Light Cycle Oil

Palavras-Chave: *Deep Eutectic Solvents*, *Extração*, *Light Cycle Oil*.

Autores/as:

Anna Giulia Farias Ribeiro (FEQ/Unicamp)

Prof.^a Dr.^a Patricia Fazio Martins Martinez (FEQ/Unicamp)

INTRODUÇÃO:

Durante o refino do petróleo, para se obter as substâncias de interesse, são necessárias diversas operações físicas e químicas encadeadas, separando, com isso, frações e transformando-as em produtos de grande utilidade. [1] Uma dessas etapas é o Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC), onde há a formação de um produto intermediário, o *light cycle oil* (LCO), que é uma mistura de compostos aromáticos e alifáticos

A presença de aromáticos, de enxofre e de nitrogênio e a baixa concentração de cetanos impossibilitam a utilização da mistura como combustível (diesel), sendo necessária, portanto, uma etapa de separação. [3] Uma forma de executar tal procedimento é a partir de uma extração líquido-líquido, em que poderiam ser escolhidos líquidos iônicos para a função de solvente. No entanto, devido aos grandes volumes de solvente necessários para o processo e à sua toxicidade, sua utilização prejudicaria a realização da operação de separação que se tornaria muito cara.

Assim, estuda-se a possibilidade de utilizar, como alternativa, uma nova classe de solventes, os *deep eutectic solvents* (DES). Esse novo solvente é uma mistura de dois ou mais componentes geralmente sólidos que, numa dada temperatura, formam uma única fase com ponto de fusão mais baixo do que o previsto para uma mistura ideal [3]. Dessa forma, constitui-se um solvente líquido mais barato, mais fácil de ser produzido e menos tóxico, contribuindo positivamente para a realização de processos de extração. [4]

Portanto, neste trabalho, avaliou-se, via simulação, a utilização do *Deep Eutectic Solvent TBPB:LA* no fracionamento do *Light Cycle Oil*. Para isso, considerou-se uma mistura modelo Tetralin:Dodecano para representá-la, sendo que o Tetralin foi empregado como representante dos aromáticos e o Dodecano dos alifáticos.

METODOLOGIA:

Para isso, primeiramente, pesquisamos na literatura propriedades físico-químicas e de equilíbrio de DES com o objetivo de, em seguida, realizar, utilizando o software Aspen, uma modelagem termodinâmica do processo com os dados obtidos. Busca-se também realizar uma análise de sensibilidade para avaliar como o sistema se comporta com a variação de seus parâmetros, razão solvente:alimentação e o número de estágios, de modo a se obter alta pureza e recuperação de aromáticos e alifáticos.

Primeiramente, foi definida a corrente de entrada, contendo as substâncias que serão separadas, posteriormente, com a introdução da extração líquido-líquido. Como em escala industrial essa corrente possui inúmeros componentes, foi necessário adotar uma corrente de alimentação modelo que concentra de forma genérica as características daquela corrente presente nos processos reais.

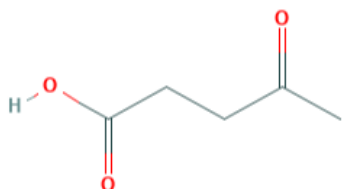
A corrente de alimentação foi definida como uma mistura 70% tetralin, representante dos aromáticos, e 30% dodecano, representante dos alifáticos, com vazão mássica de 500 Kg/h.

Em seguida, selecionou-se o DES composto por brometo de tetrabutílfosfônio (TBPB) e ácido levulínico (LA) numa relação de 1:4, uma vez que esta proporção, de acordo com a literatura, quando comparada a outras, proporcionou maiores valores de Coeficientes de Distribuição e Seletividade, contribuindo, assim, para uma melhor performance do processo de separação. [2]

Além disso, utilizar o LA agrega um caráter mais sustentável ao DES por ser um composto proveniente da biomassa, tornando, assim, o processo mais independente de fontes fósseis. [5]

Para realizar a regressão dos dados da literatura e encontrar os parâmetros de interação binária, considerou-se o modelo termodinâmico *NRTL* (*non-random two liquid*) e, como o solvente em questão não se encontrava no banco de dados, definiu-se o DES como pseudocomponente.

a)



b)



Figura 1: Fórmula estrutura do LA(a) e TBPB (b).

Fonte: PubChem

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do DES formado por TPBP:LA (1:4) (a) e Dados de Equilíbrio líquido-líquido do sistema {Tetralin (1) + Dodecano (2) + TBPB:LA (1:4) (3)} à T= 30°C. (b)[3]

a)		b)					
Propriedades	Valor Numérico	Fase Refinado			Fase Extrato		
Temperatura Crítica (Tc) [K]	802,53	w_1^R	w_2^R	w_3^R	w_1^E	w_2^E	w_3^E
Pressão Crítica (Pc) [bar]	41,99	0,0000	0,9995	0,0005	0,0000	0,0002	0,9998
Volume Crítico (Vc) [cm ³ /mol]	428,67	0,9850	0,0000	0,0150	0,1500	0,0000	0,8500
Massa molar	160,8	0,1811	0,8162	0,0027	0,0318	0,0006	0,9676
Temperatura de ebulição [K]	518,15	0,2602	0,7367	0,0031	0,0457	0,0008	0,9535
Zc	0,2697	0,3552	0,6414	0,0034	0,0627	0,0009	0,9364
Ω	0,244	0,4468	0,5483	0,0049	0,0831	0,0010	0,9159
		0,5338	0,4605	0,0057	0,1002	0,0011	0,8987
		0,6381	0,3554	0,0065	0,1188	0,0013	0,8799

Simulação do processo de fracionamento do LCO.

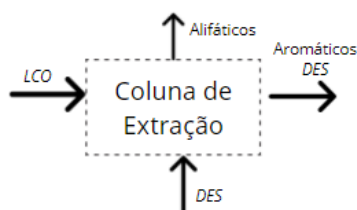


Figura 2: Esquema do processo de fracionamento do LCO.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Modelo Termodinâmico:

O modelo termodinâmico utilizado nas simulações foi obtido a partir da regressão dos dados de equilíbrio do sistema tetralin:dodecano:DES publicados na literatura utilizando o modelo NRTL. Os parâmetros binários do modelo são apresentados na Tabela 2 e o diagrama ternário na Figura 3.

Tabela 2: Parâmetros de Interação Binária Tetralin:Dodecano:DES.

i-j	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	c_{ij}
1-2	3,46728	678,48	-900	0,86489
1-3	1,8235	-0,847712	1100	0,121955
2-3	9,02283	7,27381	-778,23	0,256993

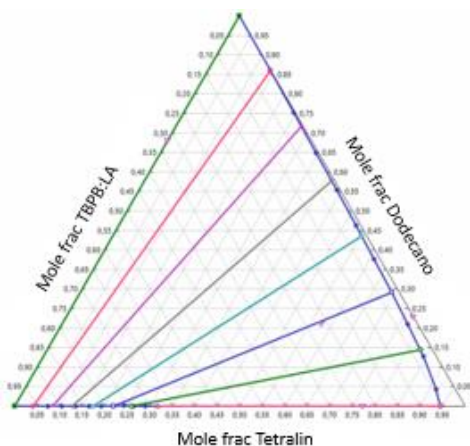


Figura 3: Diagrama Ternário obtido na regressão.

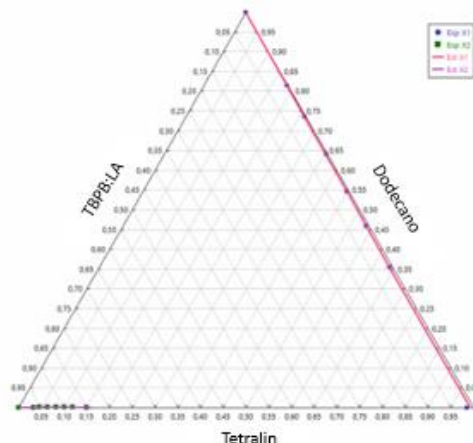


Figura 4: Desvios em diagrama ternário dos dados de equilíbrio e dos dados regredidos.

Tabela 3: RMSE de cada variável considerada pelo software.

Variável	RMSE
Temperatura	0
Pressão	0
Fase 1	
Fração mássica de Tetralin	0,00392
Fração mássica de Dodecano	0,00305
Fração mássica de TBPB:LA (1:4)	0,00255
Fase 2	
Fração mássica de Tetralin	0,00698
Fração mássica de Dodecano	$6,889 \cdot 10^{-5}$
Fração mássica de TBPB:LA (1:4)	0,00651

Para avaliar se esses parâmetros obtidos a partir da regressão fornecem um bom resultado para o sistema proposto é necessário avaliar o *RMSE* (*root mean squared error*). Assim, percebe-se que, pela Figura 4 e pela Tabela 3, os desvios entre os dados de equilíbrio e os regredidos são muito pequenos, mostrando que o sistema é bem representado pelo modelo proposto.

Análise de Sensibilidade da Primeira Coluna de Extração:

Influência da Vazão mássica de solvente e número de pratos da primeira coluna.

a)

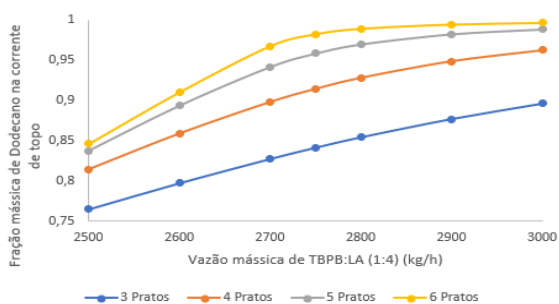


Figura 5: Influência da vazão mássica de solvente e do número de pratos da primeira coluna de extração na fração mássica de Dodecano na corrente de fundo.

b)

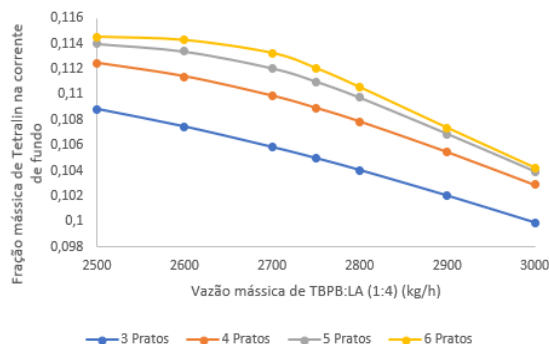


Figura 6: Influência da vazão mássica de solvente e do número de pratos da primeira coluna de extração na fração mássica de Tetralin na corrente de fundo.

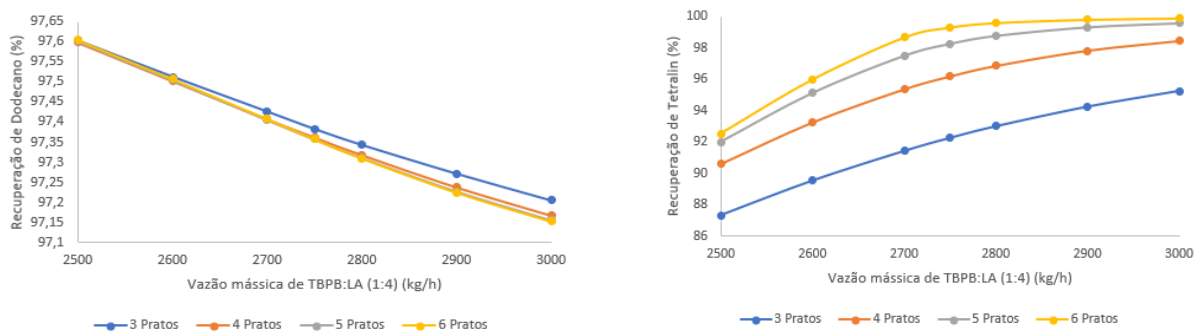


Figura 7: Influência da vazão mássica de solvente e do número de pratos da primeira coluna de extração na recuperação de Dodecano (a) e Tetralin (b).

Influência da composição

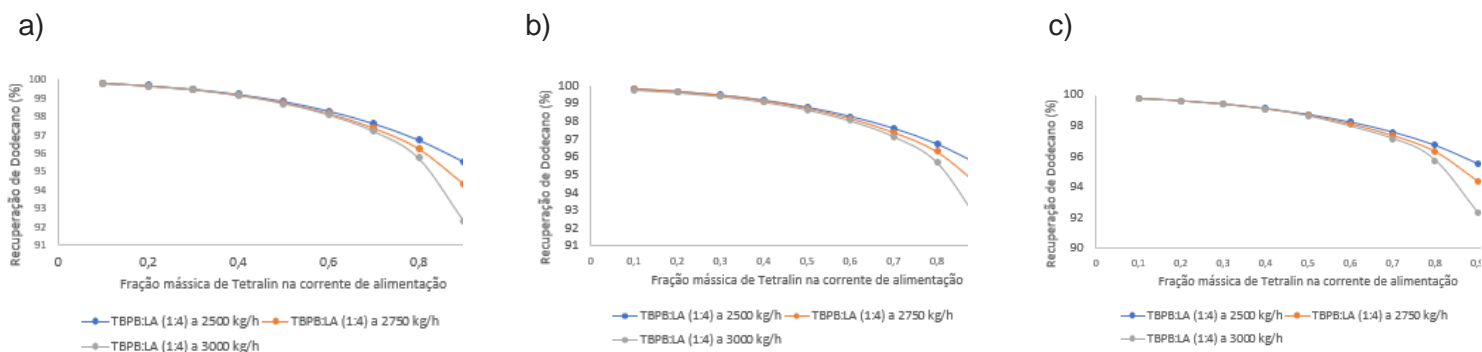


Figura 8: Influência da composição da corrente de entrada na recuperação de Dodecano em colunas de quatro (a), cinco (b) e seis (c) estágios.

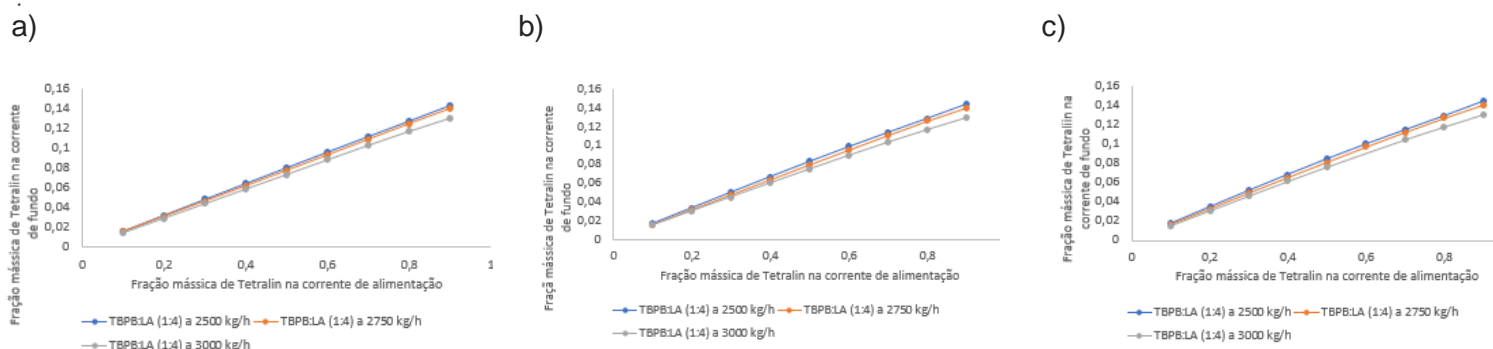


Figura 9: Influência da composição da corrente de entrada na pureza de Tetralin em colunas de quatro (a), cinco (b) e seis (c) estágios.

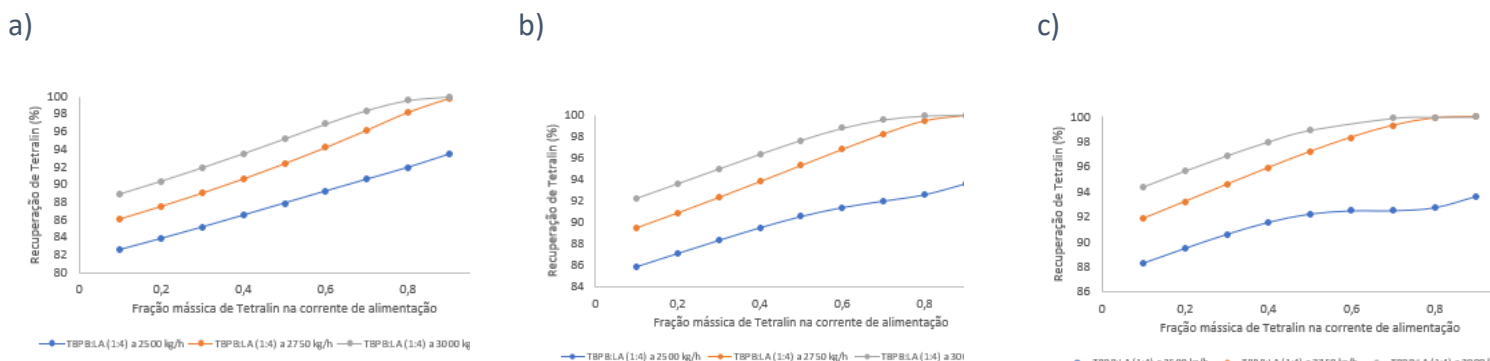


Figura 10: Influência da composição da corrente de entrada na recuperação de Tetralin em colunas de quatro (a), cinco (b) e seis (c) estágios.

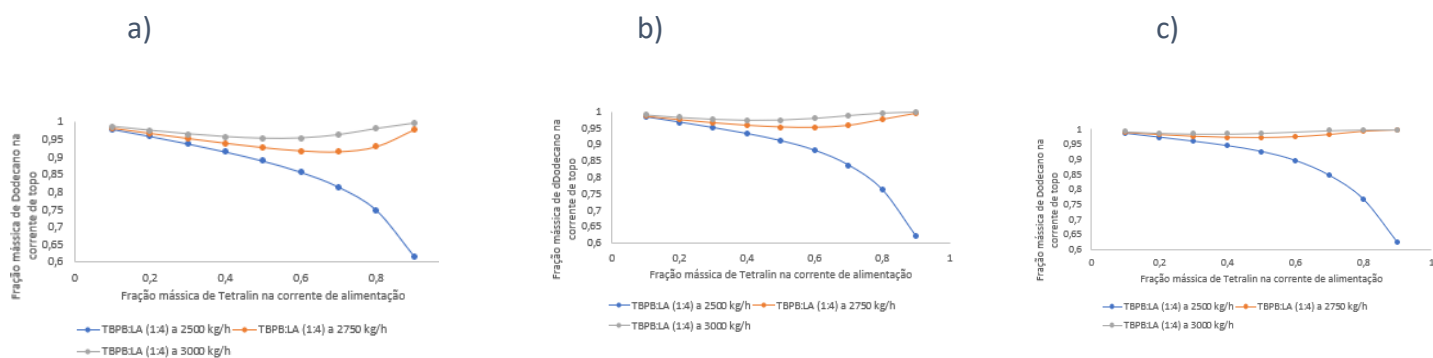


Figura 11: Influência composição da corrente de entrada na pureza de Dodecano em colunas de quatro (a), cinco (b) e seis (c) estágios.

CONCLUSÕES:

A partir da análise de sensibilidade, foi possível perceber que a pureza e a recuperação de cada um dos componentes possuem comportamentos inversos dependendo da quantidade de solvente aplicada. Por exemplo, para altas vazões de solvente (entre 2500 e 2900 kg/h), a pureza de Tetralin é baixa, enquanto sua recuperação é alta.

É interessante pontuar que, avaliando apenas a recuperação do Dodecano e do Tetralin, tem-se que, conforme se aumenta a vazão de solvente, menor é a recuperação do primeiro. Já para o segundo, seu comportamento é outro, uma vez que sua recuperação aumenta com o aumento da vazão.

Sobre a influência do número de pratos, percebe-se que o processo não é tão sensível a sua variação. A partir de uma análise mais detalhada, foi possível observar um aumento significativo tanto na pureza quanto na recuperação dos componentes até 5 estágios teóricos. Dessa forma, aumentar ainda mais esse número não apresentaria melhora pronunciada na performance do equipamento de separação.

Em seguida, avaliando o efeito da variação da composição da corrente de alimentação na separação do Dodecano e Tetralin, percebeu-se que, independentemente do número de pratos da coluna, o perfil do comportamento da recuperação e pureza de dos componentes frente a variação da composição de entrada na coluna é muito parecido nos equipamentos avaliados (colunas com 4, 5 e 6 colunas). Conforme se aumenta a fração mássica de Tetralin na corrente de alimentação, há um aumento na recuperação dessa substância e uma diminuição na recuperação de Dodecano.

Além disso, percebeu-se que, com o aumento da fração mássica de Tetralin, obteve-se maiores frações mássicas de Tetralin na corrente de fundo, indicando maior pureza da corrente de saída.

BIBLIOGRAFIA

- [1] GURGEL, Alexandre; NETO, Afonso Avelino Dantas. Refino de petróleo e petroquímica, [s.d.]. Disponível em: http://www.nupeg.ufrn.br/downloads/deq0370/curso_refino_ufrn-final_1.pdf. Acesso em: 12 dez. 2020.
- [2] WU, Zhiming; ZENG, Qian; CHENG, Hongye; CHEN, Lifang; QI, Zhiwen. *Extractive separation of tetralin-dodecane mixture using tetrabutylphosphonium bromide-based deep eutectic solvent*. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, [S. l.], v. 149, p. 107822, 2020. DOI: 10.1016/j.cep.2020.107822.
- [3] LONGO JR., Luiz S.; CRAVEIRO, Marcus V.; LONGO JR., Luiz S.; CRAVEIRO, Marcus V. *Deep Eutectic Solvents as Unconventional Media for Multicomponent Reactions*. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S. l.], v. 29, n. 10, p. 1999–2025, 2018. DOI: 10.21577/0103-5053.20180147.
- [4] FAN, Yunchang; WU, Hongwei; CAI, Dongxu; YANG, Tuojie; YANG, Lei. *Effective extraction of harmine by menthol/anise alcohol-based natural deep eutectic solvents*. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 250, p. 117211, 2020. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117211.
- [5] GAUDERETO, Helenize Silva; CABRAL, Lucas Gonze; RODRIGUES, Fabio de Ávila. *Produção de ácido levulínico a partir do bagaço de cana: estudo cinético, simulação e viabilidade econômica*. **Production of levulinic acid from sugarcane bagasse: kinetic study, simulation and economic viability**. [S. l.], v. 19, p. 20, [s.d.].