

Estudo do Equilíbrio Líquido-Vapor do Binário 2 - metiltetrahidrofurano e Ácido Acético a Partir de Dados Experimentais

Wagner Almeida Mônico Conceição¹
Gilmar Sales Macêdo Junior²

RESUMO

O estudo do equilíbrio líquido-vapor do binário 2-metiltetrahidrofurano e ácido acético a partir de dados experimentais encontrados na literatura consistiu no cálculo Bolha T utilizando o modelo NRTL para a fase líquida e Virial para a fase vapor. Os resultados indicam uma consistência termodinâmica entre os modelos utilizados e os dados experimentais. O estudo do equilíbrio termodinâmica deste binário tem se tornado muito relevante pelo fato do 2-metiltetrahidrofurano ser um solvente verde produzido a partir de biomassa.

Palavras-chave: Equilíbrio líquido-vapor. 2-metiltetrahidrofurano. Ácido acético. NRTL. Virial.

1. INTRODUÇÃO

O 2-metiltetrahidrofurano (2-MeTHF), produto químico derivado da biomassa, é um solvente importante com amplas aplicações em química orgânica (Pace, 2012). Aparece no cenário mundial como um solvente verde, pois pode ser obtido a partir de açúcares presentes em biomassa renováveis como espigas de milho, bagaço de cana e outros resíduos vegetais e agrícolas ricos em celulose, hemiceluloses e lignina. (Aycock, 2007).

A rota de produção “verde” consiste em duas etapas: a) produção do furfural a partir de digestão da biomassa catalisada com ácidos; b) hidrogenação catalítica do furfural segundo a reação $OC_4H_3CHO + 4 H_2 \rightarrow OC_4H_7CH_3 + H_2O$. (Huber et al, 2006).

¹ Mestre Engenharia Química UCSAL/UFBA, Doutorando Engenharia Química UCSAL/UFBA, wagner.conceicao@ucsal.br

² Mestre Geoquímica Ambiental UFBA, Doutorando Engenharia Química UCSAL/UFBA, gilmar.sales@ufba.br

O ácido acético (HAc) um produto conhecido desde a antiguidade como vinagre, resultante da oxidação de bebidas alcóolicas fermentadas como vinho e cerveja. É largamente utilizado em diversos seguimentos industriais a exemplo do têxtil, alimentício, farmacêutico, tintas, vernizes etc.

Dados de ELV (equilíbrio líquido-vapor) do 2-MeTHF com HAc ganham importância para o projeto de sistemas de separação. Na produção do 2-MeTHF a depender de biomassa ocorre a formação do HAc.

Dados de equilíbrio do binário 2-MeTHF(1) – HAc(2) foram apresentados por Parsana e Parick, (2018) e obtidos a pressão constante de 101,3 kPa usando o aparato de Yerazunis modificado por Raal (1964). Além da obtenção dos dados experimentais, estes pesquisadores fizeram uma consistência termodinâmica destes dados usando modelos Wilson, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC e UNIFAC modificado por Dortmund para a fase líquida e considerando a fase vapor como ideal, sob a alegação que a pressão utilizada no experimento era muito baixa.

Neste estudo foi considerado o modelo gama/PHI simétrico, $y_i \phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat}$ no qual foi utilizada a equação de estado Virial truncada no segundo termo para calcular o coeficiente de fugacidade. Já a consistência termodinâmica foi feita usando o calculo BOLHA T (BOL T), onde se parte dos dados experimentais de pressão (P) e fração molar do líquido (x_1) para calcular a temperatura (T) e fração molar no vapor (y_1).

Desta forma foi utilizada uma metodologia de cálculo mais precisa, pois se considerou o sistema real sem simplificações assumidas no trabalho original: vapor como gás ideal e fator de Poynting igual a 1,0.

2. DESENVOLVIMENTO E APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Para verificar a consistência termodinâmica dos dados experimentais apresentados pelos pesquisadores (PARSANA, 2019) foi utilizado o cálculo BOLHA T usando a formulação gama/PHI simétrica ($y_i \phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat}$), onde os coeficientes

de fugacidade foram calculados usando o modelo Virial truncado no segundo termo e para os coeficientes de atividade foi usado o modelo NRTL. (SMITH, 2019).

A figura 1 mostra o algoritmo de cálculo do BOL T utilizado, que foi baseado em Smith et al, 2013.

Os parâmetros de interação binária, b_{12} , b_{21} e α_{12} , do modelo NRTL para cálculo dos coeficientes de atividade foram retirados do artigo de Parsana e Parick (2019) que foram obtidos do AspenPlus® (Simulador de Processos Químicos Comercial). As equações utilizadas neste modelo podem ser identificadas na figura 2.

Os valores dos parâmetros binários utilizados foram: $b_{12}=32,034$; $b_{21}=542,908$; $\alpha_{12}=0,3$. Para As unidades usadas o $R = 1,98721\text{cal/mol K}$ (constante universal dos gases).

Os cálculos dos coeficientes de fugacidade foram realizados utilizando a Equação de Estado Virial truncada no segundo termo. Na figura 3 são apresentadas as equações que compõem o modelo.

Após estimar o y_i a cada iteração foi feita uma normalização o para ser usado nas iterações seguintes. Sendo o fator de Poynting, termo exponencial da equação do Φ na figura 3, foi considerado apesar de ser negligenciado em muitos casos por ser próximo a 1,0.

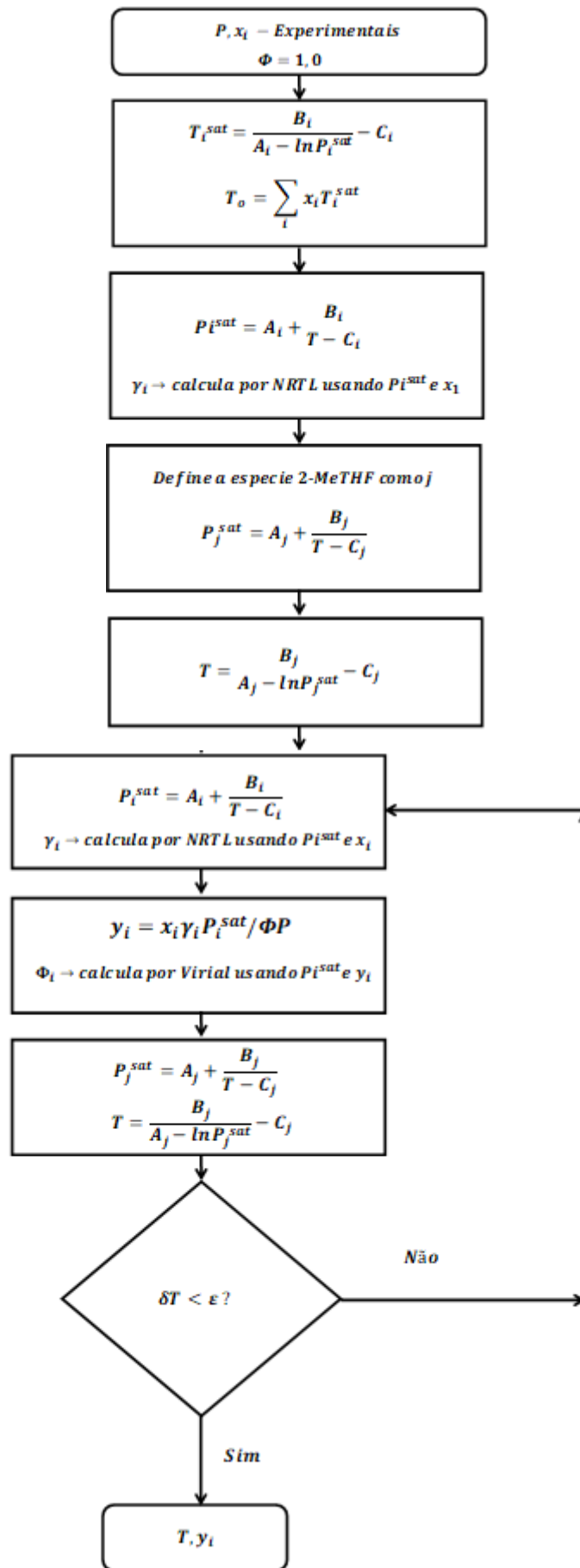


Figura 1 – Algoritmo BOL T.

$$\ln \gamma_1 = X_2^2 \cdot \left[\tau_{21} \cdot \left(\frac{G_{21}}{X_1 + X_2 \cdot G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} \cdot G_{12}}{(X_1 + X_2 \cdot G_{12})^2} \right]$$

$$\ln \gamma_2 = X_1^2 \cdot \left[\tau_{12} \cdot \left(\frac{G_{12}}{X_2 + X_1 \cdot G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} \cdot G_{21}}{(X_1 + X_2 \cdot G_{21})^2} \right]$$

$$\tau_{12} = \frac{b_{12}}{RT} \quad \tau_{21} = \frac{b_{21}}{RT} \quad G_{12} = \exp(-\alpha \tau_{12}) \quad G_{21} = \exp(-\alpha \tau_{21})$$

Figura 2 – Equações do modelo NRTL – fonte AspenPlus®

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT} (B_{11} + y_2^2 \delta_{12}) = \frac{P}{RT} (B_{11} + y_2^2 (2B_{12} - B_{11} - B_{22}))$$

$$\ln \hat{\phi}_2 = \frac{P}{RT} (B_{22} + y_1^2 \delta_{12}) = \frac{P}{RT} (B_{22} + y_1^2 (2B_{12} - B_{11} - B_{22}))$$

$$B^0 = 0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}}$$

$$B^1 = 0,139 - \frac{0,172}{T_r^{4,2}}$$

$$B_{ij} = \frac{RT_{cij}}{P_{cij}} (B^0 + \omega_{ij} B^1)$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \quad T_{cij} = \sqrt{T_{ci} T_{cj}} (1 - k_{ij})$$

$$P_{cij} = \frac{Z_{cij} RT_{cij}}{V_{cij}} \quad Z_{cij} = \frac{Z_{ci} + Z_{cj}}{2}$$

$$V_{cij} = \left(\frac{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}}{2} \right)^3$$

$$\phi_i^{sat} = \exp(B_{11} P^{sat} / (R \cdot T))$$

$$\Phi_i \equiv \frac{\hat{\phi}_i^v}{\phi_i^{sat}} \exp \left[-\frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \right]$$

Figura 3 – Equações para cálculo de atividade usando Virial.

Para o cálculo do fator de Poynting , o volume molar do líquido foi obtido a partir de dados de massa específica (ρ) obtidos no NIST(National Institute of Standards and Technology). Estes dados na faixa de temperatura de interesse (350

a 400K) se aproximam de uma reta com R acima de 0,99 em ambos os casos. As retas ajustadas foram:

$$\rho_{2MeTHF}^L = 1237,8 - 1,2677 * T$$

$$\rho_{HAc}^L = 1397,3 - 1,1761 * T$$

Onde T está em K e o ρ em kg/m³.

As temperaturas convergiram na 5ª iteração quando o erro (ϵ) menor ou igual a 0,01 K. Sendo que na tabela 1 são apresentados os resultados do calculo BOL T e os desvios em relação aos dados experimentais.

Tabela 1 – comparação entre dados experimentais e os obtidos pelo BOL T

| T^{exp} (K) | x_i^{exp} | y_i^{exp} | T | y_i | $\epsilon T(K)$ | ϵy_i |
|---------------|-------------|-------------|--------|--------|-----------------|----------------|
| 391,15 | 0 | 0 | 391,15 | 0 | 0 | 0 |
| 385,85 | 0,0452 | 0,1822 | 384,69 | 0,2160 | -1,16 | 0,0338 |
| 381,65 | 0,0932 | 0,3187 | 379,67 | 0,3629 | -1,98 | 0,0442 |
| 378,15 | 0,1352 | 0,4109 | 376,31 | 0,4514 | -1,84 | 0,0405 |
| 375,15 | 0,2092 | 0,5208 | 371,81 | 0,5596 | -3,34 | 0,0388 |
| 372,65 | 0,261 | 0,5955 | 369,42 | 0,6132 | -3,23 | 0,0177 |
| 370,35 | 0,3122 | 0,6484 | 367,45 | 0,6558 | -2,90 | 0,0074 |
| 368,35 | 0,3413 | 0,6709 | 366,50 | 0,6763 | -1,85 | 0,0054 |
| 366,55 | 0,4193 | 0,7225 | 364,22 | 0,7247 | -2,33 | 0,0022 |
| 364,95 | 0,4514 | 0,7489 | 363,41 | 0,7420 | -1,54 | -0,0069 |
| 363,45 | 0,5029 | 0,7792 | 362,19 | 0,7681 | -1,26 | -0,0111 |
| 362,15 | 0,5489 | 0,8025 | 361,19 | 0,7901 | -0,96 | -0,0124 |
| 360,85 | 0,5787 | 0,8211 | 360,59 | 0,8036 | -0,26 | -0,0175 |
| 359,75 | 0,6531 | 0,8545 | 359,14 | 0,8370 | -0,61 | -0,0175 |
| 358,65 | 0,7131 | 0,8755 | 358,04 | 0,8635 | -0,61 | -0,0120 |
| 357,65 | 0,7555 | 0,8960 | 357,30 | 0,8824 | -0,35 | -0,0136 |
| 356,65 | 0,7823 | 0,9102 | 356,84 | 0,8944 | 0,19 | -0,0158 |
| 355,85 | 0,8608 | 0,9386 | 355,53 | 0,9306 | -0,32 | -0,0080 |
| 354,95 | 0,9041 | 0,9592 | 354,82 | 0,9513 | -0,13 | -0,0079 |
| 354,15 | 0,9517 | 0,9785 | 354,07 | 0,9750 | -0,08 | -0,0035 |
| 353,35 | 1 | 1 | 353,35 | 1 | 0,00 | 0 |

Estes resultados também são mostrados de forma gráfica nas figuras 4 e 5.

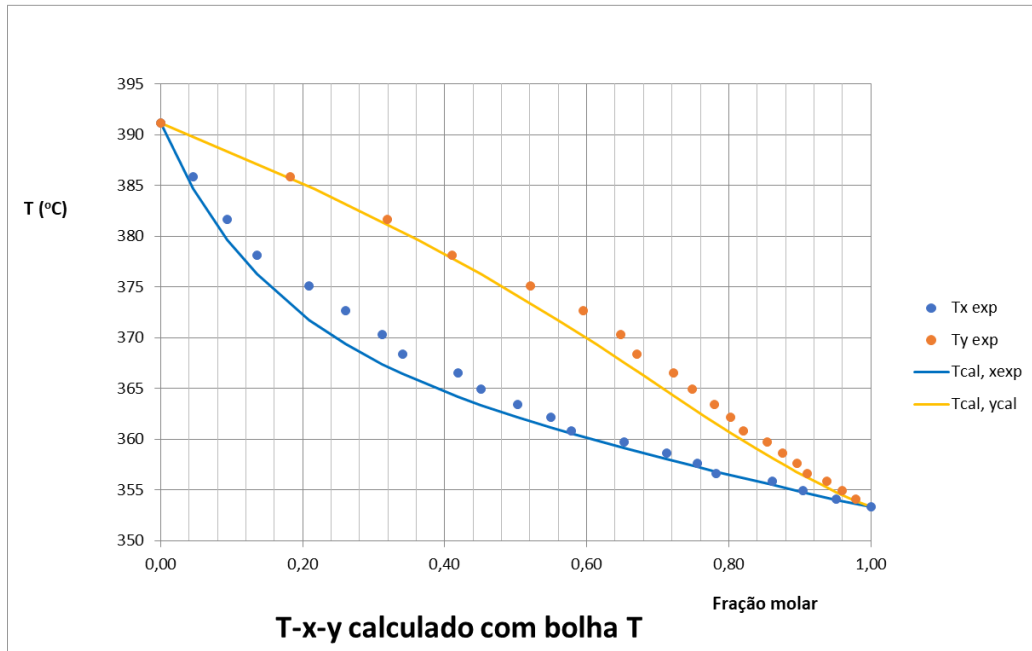


Figura 4 – dados experimentais e calculados para a mistura 2-MeTHF e HAc

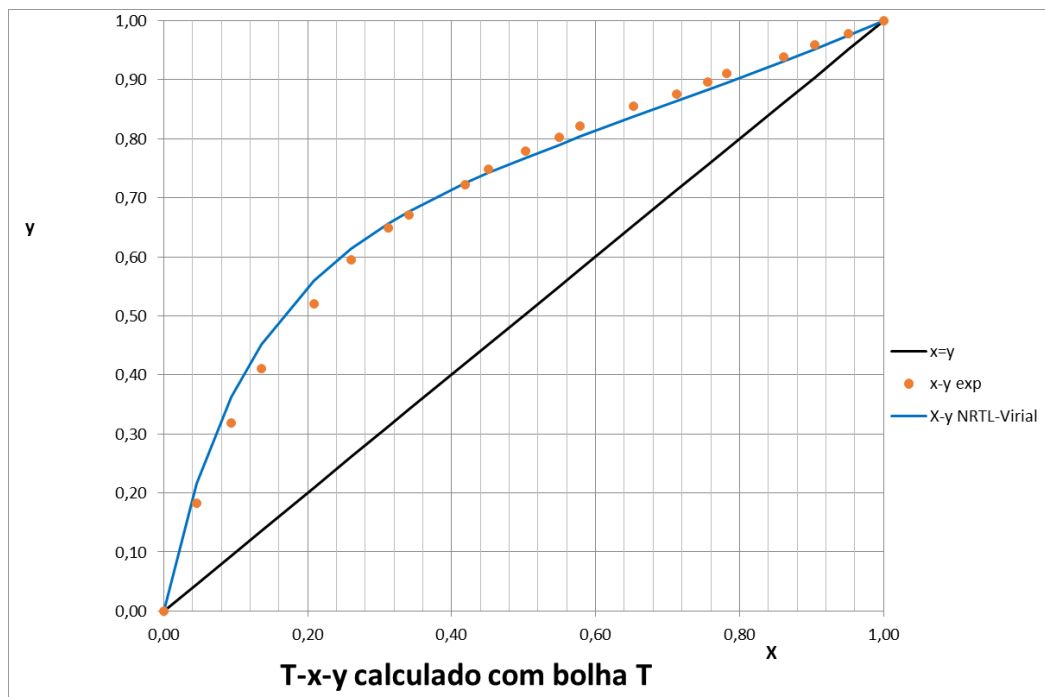


Figura 5 – x-y -dados experimentais e calculados para a mistura 2-MeTHF e HAc

Os resultados encontrados mostram um maior desvio em relação aos experimentais quando a fração molar do 2-MeTHF está entre 0,4 e 0,6. Esta mesma tendência foi observada por (PARSANA, 2018).

As diferenças em se considerar o coeficiente de fugacidade e Poynting pouco interferem no resultado final como pode se demonstrado pela tabela 2.

Tabela 2 – interferência do Poynting no coeficiente de fugacidade

| $T^{exp} (K)$ | $\frac{\hat{\phi}_i^v}{\phi_i^{sat}}$ | | $\exp\left[-\frac{V_i^l(P - P_i^{sat})}{RT}\right]$ | | Φ | |
|---------------|---------------------------------------|--------|---|--------|---------|--------|
| | 2-MeTHF | Hac | 2-MeTHF | Hac | 2-MeTHF | Hac |
| 385,85 | 0,9577 | 0,9997 | 1,0050 | 0,9996 | 0,9805 | 0,9978 |
| 381,65 | 0,9648 | 0,9995 | 1,0039 | 0,9994 | 0,9853 | 0,9972 |
| 378,15 | 0,9700 | 0,9992 | 1,0033 | 0,9992 | 0,9904 | 0,9965 |
| 375,15 | 0,9774 | 0,9989 | 1,0025 | 0,9991 | 0,9925 | 0,9962 |
| 372,65 | 0,9815 | 0,9986 | 1,0022 | 0,9990 | 0,9941 | 0,9959 |
| 370,35 | 0,9849 | 0,9983 | 1,0019 | 0,9989 | 0,9948 | 0,9958 |
| 368,35 | 0,9866 | 0,9982 | 1,0017 | 0,9989 | 0,9962 | 0,9955 |
| 366,55 | 0,9904 | 0,9979 | 1,0014 | 0,9988 | 0,9967 | 0,9954 |
| 364,95 | 0,9917 | 0,9977 | 1,0013 | 0,9988 | 0,9974 | 0,9953 |
| 363,45 | 0,9935 | 0,9975 | 1,0011 | 0,9987 | 0,9979 | 0,9952 |
| 362,15 | 0,9948 | 0,9973 | 1,0010 | 0,9987 | 0,9982 | 0,9951 |
| 360,85 | 0,9956 | 0,9972 | 1,0009 | 0,9987 | 0,9988 | 0,9950 |
| 359,75 | 0,9971 | 0,9969 | 1,0007 | 0,9986 | 0,9992 | 0,9948 |
| 358,65 | 0,9981 | 0,9967 | 1,0006 | 0,9986 | 0,9995 | 0,9948 |
| 357,65 | 0,9987 | 0,9966 | 1,0005 | 0,9986 | 0,9996 | 0,9947 |
| 356,65 | 0,9990 | 0,9965 | 1,0004 | 0,9986 | 0,9999 | 0,9946 |
| 355,85 | 0,9996 | 0,9963 | 1,0003 | 0,9985 | 1,0000 | 0,9945 |
| 354,95 | 0,9998 | 0,9961 | 1,0002 | 0,9985 | 1,0000 | 0,9944 |
| 354,15 | 1,0000 | 0,9960 | 1,0001 | 0,9985 | 1,0000 | 0,9944 |

Na tabela 3 podem-se comparar os desvios da atividade obtida experimentalmente e a obtida utilizando NRTL.

Tabela 3 – comparativo entre os coeficientes de atividade experimentais e obtidos pelo modelo NRTL

| T^{exp} (K) | γ_{exp} | | γ_{NRTL} | | ϵ | |
|---------------|----------------|--------|-----------------|--------|------------|---------|
| | 2-MeTHF | Hac | 2-MeTHF | Hac | 2-MeTHF | Hac |
| 385,85 | 1,6511 | 1,0860 | 1,9591 | 1,0018 | 0,3080 | 0,0842 |
| 381,65 | 1,5564 | 1,0114 | 1,8246 | 1,0078 | 0,2682 | 0,0036 |
| 378,15 | 1,5135 | 1,0278 | 1,7183 | 1,0164 | 0,2048 | 0,0114 |
| 375,15 | 1,3412 | 1,0102 | 1,5572 | 1,0389 | 0,2160 | -0,0287 |
| 372,65 | 1,3139 | 0,9930 | 1,4626 | 1,0601 | 0,1487 | -0,0671 |
| 370,35 | 1,2729 | 1,0036 | 1,3821 | 1,0856 | 0,1092 | -0,0820 |
| 368,35 | 1,2728 | 1,0515 | 1,3414 | 1,1021 | 0,0686 | -0,0506 |
| 366,55 | 1,1729 | 1,0716 | 1,2484 | 1,1534 | 0,0755 | -0,0818 |
| 364,95 | 1,1812 | 1,0865 | 1,2161 | 1,1777 | 0,0349 | -0,0912 |
| 363,45 | 1,1511 | 1,1127 | 1,1707 | 1,2205 | 0,0196 | -0,1078 |
| 362,15 | 1,1274 | 1,1497 | 1,1361 | 1,2629 | 0,0087 | -0,1132 |
| 360,85 | 1,1360 | 1,1694 | 1,1163 | 1,2926 | -0,0197 | -0,1232 |
| 359,75 | 1,0816 | 1,2028 | 1,0753 | 1,3745 | -0,0063 | -0,1717 |
| 358,65 | 1,0482 | 1,2962 | 1,0497 | 1,4493 | 0,0015 | -0,1531 |
| 357,65 | 1,0429 | 1,3189 | 1,0353 | 1,5071 | -0,0076 | -0,1882 |
| 356,65 | 1,0540 | 1,3280 | 1,0276 | 1,5459 | -0,0264 | -0,2179 |
| 355,85 | 1,0116 | 1,4637 | 1,0109 | 1,6700 | -0,0007 | -0,2063 |
| 354,95 | 1,0113 | 1,4609 | 1,0051 | 1,7455 | -0,0062 | -0,2846 |
| 354,15 | 1,0041 | 1,5760 | 1,0013 | 1,8349 | -0,0028 | -0,2589 |

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados encontrados ratificam as conclusões do trabalho que serviu de base (PARSANA, 2019) onde há uma boa consistência termodinâmica dos dados experimentais com os dados obtidos a partir dos modelos de coeficiente de atividade e coeficientes de fugacidade utilizados.

Quando se compara o perfil dos desvios verifica-se que há uma semelhança muito grande com o apontado pelo artigo de Parsana et al (2019) mostrando que neste caso a lei de Raoul pode ser aplicada com boa representação do sistema, o que era de se esperar uma vez que a pressão de trabalho foi a atmosférica.

Em aplicações industriais onde haja algum sistema de separação envolvendo o binário MeTHF-HAc e que aconteça a altas pressões elevadas é recomendável que se utilize um modelo mais completo para descrever o equilíbrio. Já para sistemas a baixa pressão, modelos com a simplificação de que a fase vapor é gás

ideal e o fator de Poynting é igual a um podem ser utilizados sem comprometer a acurácia do cálculo do equilíbrio líquido-vapor (ELV).

REFERÊNCIAS

AYCOCK, D. F. (2007). «Solvent Applications of 2-Methyltetrahydrofuran in Organometallic and Biphasic Reactions». *Org. Proc. Res. Dev.* **11**: 156–159. doi:10.1021/op060155.

GEORGE W. H., SARA I. e AVELINO C.; Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering; *Chem. Rev.*, 2006, 106 (9), pp 4044–4098; DOI: 10.1021/cr068360d.

NIST – National Institute of Standards and Technology . <https://webbook.nist.gov/cgi/fluid.cgi>

PACE, V. *et al.* 2-Methyltetrahydrofuran (2-MeTHF): a biomass-derived solvent with broad application in organic chemistry. *Chemsuschem*, [S.L.], v. 5, n. 8, p. 1369-1379, ago. 2012. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201100780>.

PARSANA, V. M. and PARIKH, S.P.; Isobaric Vapour–Liquid Equilibrium Data Measurement for a Binary System of Green solvent 2-Methyltetrahydrofuran and Acetic acid at 101.3 kPa. *Arabian Journal for Science and Engineering* (2019) 44:5371–5379.

SMITH, J. M. *et al.* Introdução à termodinâmica da engenharia química. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2019.

SMITH, J. M. *et al.* Introdução à termodinâmica da engenharia química. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.