



SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE DE COMPOSTOS OXIGENADOS DE CORRENTES DE HIDROCARBONETOS ADVINDAS DA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Palavras-Chave: EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO, FISCHER-TROPSCH, γ -VALEROLACTONA

Autores:

PEDRO GIEROMUTTI DE OLIVEIRA, FEQ – UNICAMP

Profa. Dra. ROBERTA CERIANI (orientadora), FEQ – UNICAMP

INTRODUÇÃO

A síntese de Fischer-Tropsch (FT), apesar de não ser novidade na indústria, é uma alternativa bastante promissora para a obtenção de energia e produtos que hoje derivam do petróleo (Correa *et al*, 2020). O processo consiste no uso de uma mistura gasosa (*syngas*), composta por H_2 e CO , sob catálise de Fe, Ni ou Co para produção de uma corrente de hidrocarbonetos líquidos (*syncrude*). Assim sendo, esta rota mostra-se como uma alternativa sustentável para contornar a atual dependência dos combustíveis fósseis, uma vez que biomassa pode ser utilizada como matéria-prima em seu lugar. No entanto, o processo gera compostos oxigenados como subprodutos, os quais devem ser extraídos para garantir sua viabilidade (Dantas e Ceriani, 2022a). Isto representa uma barreira no atual estágio de desenvolvimento, uma vez que solventes tóxicos e não renováveis geralmente são utilizados. Portanto, este trabalho busca dar seguimento aos estudos que visam utilizar γ -Valerolactona (GVL) como um solvente de extração, uma vez que possui forte caráter relacionado à química verde e características favoráveis a aplicações industriais.

O projeto segue a linha de pesquisa do Laboratório de Propriedades Termodinâmicas da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP (LPT), dando sequência a um trabalho que busca alavancar o uso da GVL em aplicações na sustentabilidade industrial. Esta Iniciação Científica buscou unificar os dados experimentais e parâmetros regredidos para simular computacionalmente um sistema formado por solvente, diluente e compostos oxigenados que resumem uma corrente real de uma síntese de FT. O trabalho dividiu-se, então, em três macro etapas. A primeira delas baseou-se no estudo e ambientação sobre os compostos, modelos e *Softwares* de simulação. A segunda teve como objetivo validar os modelos para efetuar a extração líquido-líquido, ou seja, foi feita a montagem das simulações de misturas ternárias (solvente – diluente – 1 oxigenado) com inserção dos parâmetros de interação ajustados. Na terceira, foi feita a montagem da simulação da corrente real da mistura multicomponente (solvente – diluente – 11 oxigenados) com inserção dos parâmetros ajustados no método NIST-UNIFAC. Deste modo, determinou-se importantes parâmetros iniciais de projeto, como a razão entre solvente e alimentação (S/F), número de estágios de extração e partição dos compostos.

METODOLOGIA

Termodinâmica de misturas

Em um primeiro momento, para simular o equilíbrio de fases entre a mistura ternária composta por GVL, n-tetradecano e cada um dos oxigenados foi utilizado o modelo *nonrandom two-liquid* (NRTL). Para tanto, os parâmetros de interação binária utilizados para configurar o *Software Aspen Plus*[®] foram retirados de trabalhos do LPT que antecederam e incentivaram este estudo. Os parâmetros referentes à interação entre a lactona e o hidrocarboneto foram extraídos de Correa *et al* (2019a); a interação entre eles com álcoois, de Dantas e Ceriani (2022a) e de Correa *et al* (2020); com ácidos carboxílicos, de Dantas e Ceriani (2022a) e Correa *et al* (2019b); com cetonas, de Correa *et al* (2020); por fim, os dados coletados com relação aos aldeídos foram extraídos de Dantas e Ceriani (2022b). Também foram coletados os dados experimentais das linhas de amarração consideradas pelos autores para cada mistura.

Em um segundo momento, foi utilizado um método de contribuição de grupos (NIST-UNIFAC) para simular o equilíbrio de fases entre as mesmas misturas ternárias. Os parâmetros de interação entre grupos foram extraídos do trabalho original de Kang, Diky e Frenkel (2015) e do trabalho de Dantas e Ceriani (2023) para as interações contendo o grupo lactona. A modelagem através do NIST-UNIFAC também foi requerida para o sistema que simula a corrente de produtos da síntese de Fischer-Tropsch, isto é, um sistema composto por GVL, n-tetradecano e todos os oxigenados citados anteriormente. Para salientar a capacidade dos modelos/método de representar um sistema real em equilíbrio termodinâmico, foi calculada a raiz do desvio quadrático médio (Equação 1) dos dados estimados com relação aos dados experimentais. Além disso também foram elaborados diagramas ternários para todos os sistemas com auxílio do próprio *Aspen Plus*[®]. Este tratamento de dados teve um caráter comprobatório para garantia de que a modelagem serviria para as simulações posteriores.

$$\delta_{Q.M.}(\%) = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum_j \sum_i (w_{j,i}^{exp,ext} - w_{j,i}^{calc,ext})^2 + (w_{j,i}^{exp,raf} - w_{j,i}^{calc,raf})^2}{2 \cdot L \cdot N}} \quad (1)$$

Nesta equação, os subscritos i e j referem-se ao componente e sua linha de amarração, respectivamente. Por sua vez, entende-se que os sobrescritos *exp*, *calc*, *ext* e *raf* são abreviações para “experimental”, “calculado”, “extrato” e “refinado”. Por fim, L é o número de linhas de amarração, N é o número de componentes na mistura e w é a fração mássica.

Cálculo do Equilíbrio Líquido-Líquido em *Aspen Plus*[®]

Com relação ao uso do modelo *NRTL* para os cálculos das concentrações de oxigenado no extrato e no refinado, foram elaboradas 11 simulações no *Aspen*, cada qual contendo um sistema ternário composto por n-tetradecano, GVL e um oxigenado. Na aba *Properties*, foram inseridos os componentes, o método, seus parâmetros de interação binária e os dados experimentais referentes às linhas de amarração, definidos como mistura “TXX”. Apenas então foi efetuada a regressão dos dados no modo *Evaluation* para se obter os resultados estimados de composição da mistura em cada extremidade da região bifásica. As Equações 2-5 presentes na Tabela 2 foram usadas no *software* para correlacionar os parâmetros dependentes da temperatura com o cálculo do equilíbrio de fases para os componentes i e j .

Tabela 2 – Equações utilizadas para o cálculo das interações binárias no método *NRTL*.

Mistura	Equações
Binária (GVL – n-tetradecano)	$\tau_{i,j} = A_{i,j} + \frac{B_{ij}}{T}; \quad \tau_{i,i} = \tau_{j,j} = 0 \quad (2)$
	$\ln G_{ij} = -\alpha_{ij} \cdot \tau_{ij}; \quad \alpha_{i,i} = \alpha_{j,j} \quad (3)$
Ternária (GVL – oxigenado e n-tetradecano – oxigenado)	$\tau_{i,j} = \frac{B_{ij}}{T}; \quad \tau_{i,i} = \tau_{j,j} = 0 \quad (4)$
	$\ln G_{ij} = -\alpha_{ij} \cdot \tau_{ij}; \quad \alpha_{i,i} = \alpha_{j,j} \quad (5)$

Para o método NIST-UNIFAC foi elaborada uma simulação contendo 13 compostos ao todo (GVL, n-tetradecano e 11 oxigenados). Na aba *Properties*, foi necessário fazer o mesmo procedimento descrito anteriormente. Neste caso, foram incluídos os grupos UNIFAC presentes na mistura (Tabela 3), seu número de ocorrências em cada composto e a definição das moléculas segundo sua conectividade. Nota-se que o grupo lactona (c-CO-O) não possui um número de grupo próprio no banco de dados do *Aspen*, segundo o manual de AspenTech (2001) e, portanto, outro grupo não presente no sistema foi utilizado e suas especificações modificadas, conforme Dantas e Ceriani (2023). Com relação aos parâmetros do método, também foram adicionadas as contribuições R_k e Q_k associados, respectivamente ao volume e à área superficial de cada grupo. Por fim, foram acrescentados os parâmetros de interação binária entre cada grupo, totalizando 34 combinações possíveis – 21 diferentes entre si. Vale notar que os métodos NIST-UNIFAC e o UNIFAC-*Dortmund* possuem as mesmas equações para o cálculo do coeficiente de atividade. Neste sentido, de maneira análoga ao que foi salientado na metodologia *NRTL*, a Equação 6 mostra como os parâmetros de interação entre os componentes i e j são utilizados para os cálculos de equilíbrio líquido-líquido no *software*.

$$\Psi_{i,j} = \exp \left[\frac{-(A_{i,j} + B_{i,j}T + C_{i,j}T^2)}{T} \right] \quad (6)$$

Tabela 3 – Grupos moleculares presentes nas simulações com o método NIST-UNIFAC.

Classe	Composto (s)	Grupo (s) Principal (is)	Subgrupos (número)
Hidrocarboneto	n-Tetradecano	1	2x CH3 (1); 12x CH2 (2)
Lactona	GVL	1, 42 e 63	1x CH3 (1); 1x c-CH (79); 2x c-CH2 (78); 1x c-CO-O (126)
Álcool	1-Propanol		1x CH3 (1); 2x CH2 (2) e 1x OHprim (14)
	1-Butanol	1 e 5	1x CH3 (1); 3x CH2 (2) e 1x OHprim (14)
	1-Pentanol		1x CH3 (1); 4x CH2 (2) e 1x OHprim (14)
Ácido Carboxílico	Ácido propanoico		1x CH3 (1); 1x CH2 (2) e 1x COOH (42)
	Ácido butanoico	1 e 20	1x CH3 (1); 2x CH2 (2) e 1x COOH (42)
	Ácido pentanoico		1x CH3 (1); 3x CH2 (2) e 1x COOH (42)
Cetona	2-Propanona		1x CH3 (1); 1x CH3CO (18)
	2-Butanona	1 e 9	1x CH3 (1); 1x CH2 (2) e 1x CH3CO (18)
	2-Heptanona		1x CH3 (1); 4x CH2 (2) e 1x CH3CO (18)
Aldeído	Butanal	1 e 10	1x CH3 (1); 2x CH2 (2) e 1x CHO (20)
	Pentanal		1x CH3 (1); 3x CH2 (2) e 1x CHO (20)

Simulação das extrações

Para simular as extrações, foi utilizada a aba *Simulation* do *Aspen*. Nela, foram propostos três diferentes arranjos, todos a 1 atm e 298,15 K. O primeiro deles é composto pelo equipamento “Flash3” (Figura 2a) com duas correntes de entrada, uma contendo o solvente, e outra o diluente e um oxigenado. Com ele, foram feitas simulações de extração com apenas 1 estágio com o modelo *NRTL*. O segundo arranjo é composto pelo extrator multiestágio contracorrente também com duas correntes de entrada, como mostrado na Figura 2b. Com ele foram feitas simulações com 2 e 3 estágios com o modelo *NRTL*. O terceiro arranjo é uma sequência de misturadores e decantadores, que opera em corrente cruzada, com uma entrada de solvente a cada misturador e uma saída de extrato a cada decantador. Deste modo, contribui-se para a observação da partição dos compostos, o que pode ser notado na Figura 2c. Tal simulação ainda será realizada com todos os compostos, que até o momento, só foi realizada no segundo arranjo.

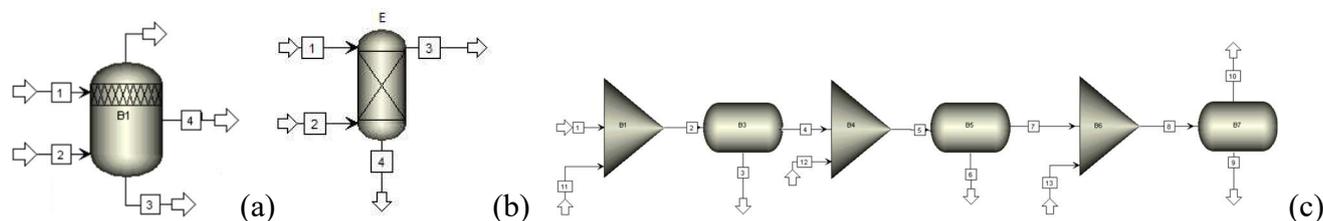


Figura 2 – Arranjos realizados em *Aspen Plus*® para simulações de extração.

Para as simulações que tem como base o modelo *NRTL*, considerou-se que o soluto oxigenado representa 7% (m/m) da corrente. Este valor foi determinado uma vez que o *syncrude* da síntese de Fischer-Tropsch, segundo a planta industrial de Kellogg HTFT (*high temperature Fischer-Tropsch*), é composto por aproximadamente 93% de não-oxigenados (de Klerk, 2011). Para as simulações que tem como base o método NIST-UNIFAC, seguiu-se a composição dada pela literatura. Notam-se algumas simplificações adotadas para o seguimento das simulações, tal como a consideração de que todos os hidrocarbonetos se resumem ao n-tetradecano e a exclusão de alguns oxigenados presentes na síntese. A vazão das correntes de solvente e de alimentação foram ajustadas de modo que a razão (S/F) entre elas fosse de 0 a 1 em um

passo de 0,05. Portanto, foram realizadas, ao todo, 661 simulações de extração, ou seja, 21 para cada oxigenado em 1, 2 e 3 estágios de acordo com o primeiro e o segundo arranjo (totalizando 660) e uma delas para o sistema com todos os compostos, modelado pelo NIST-UNIFAC – também no segundo arranjo. Os dados coletados referem-se à fração mássica de compostos oxigenados no extrato e no refinado e seus coeficientes de atividade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Diagramas ternários e validação da modelagem

Foram elaborados diagramas ternários modelados pelo *NRTL* e NIST-UNIFAC para todos os sistemas analisados. Com esses dados, foram calculados os desvios ($\delta_{Q.M.}$), de modo a salientar a validade do comportamento observado na extração de cada composto. No primeiro modelo, notou-se que as cetonas proporcionaram o menor desvio, com valor médio de 0,32%, seguido pelos aldeídos, álcoois e ácidos carboxílicos, com 0,51%, 0,54% e 1,22%, respectivamente. Vale destacar a modelagem da propanona, pois apresentou o menor desvio dentre todos, de apenas 0,14%. Trata-se de um importante resultado, pois o composto representa cerca de um décimo de todos os oxigenados formados pela síntese de F-T (de Klerk 2011). O pior resultado nessa modelagem foi do ácido butanoico, com desvio de 2,89%. Já para método de contribuição de grupos, notou-se que os álcoois proporcionaram menor desvio, com um valor médio de 0,90%, seguido pelos aldeídos, ácidos carboxílicos e cetonas, com 1,03%, 1,70% e 2,18%, respectivamente. Resultados mais altos, mas ainda assim bastante razoáveis para o seguimento das simulações. Neste caso, o menor desvio foi visto para o 1-propanol (0,70%) e o maior para a 2-butanona (2,34%). A Figura 3 exemplifica 2 dos 22 diagramas elaborados.

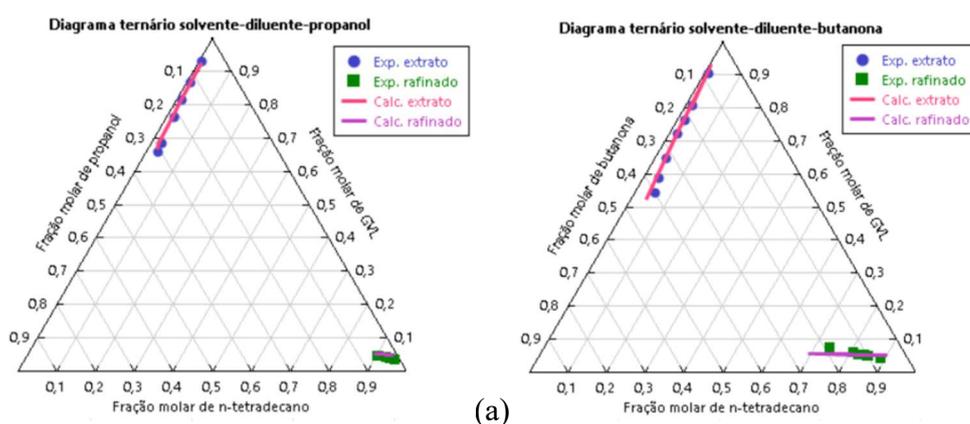


Figura 3 – Diagramas ternários com modelagem em NIST-UNIFAC para (a) 1-propanol e (b) butanona.

Simulação da extração de oxigenados em sistemas ternários

As 660 simulações de extração realizadas com o modelo *NRTL* foram feitas variando a classe do soluto, o número de carbonos em sua cadeia, o número de estágios de extração e a razão entre alimentação de solvente e de diluente – alguns perfis de extração são fornecidos na Figura 4. A conclusão mais clara diz respeito ao número de estágios que, como esperado, melhora a eficiência de extração. Observa-se também a influência do número de carbonos nas moléculas, dado que as forças dissipativas geradas faz com que a presença do oxigênio da carbonila torne-se menos expressiva quanto maior a cadeia. A única exceção é o ácido butanoico, o qual apresenta maior dificuldade de realizar partição que o pentanoico. Quanto a influência da classe, mantendo-se os outros parâmetros constantes, nota-se que a extração é melhor para álcoois, seguidos dos aldeídos, ácidos e cetonas, respectivamente. No entanto, a sequência dos três últimos muda para razões S/F mais baixas (abaixo de 0,2). Constata-se, por fim, que a proporção entre solvente e diluente não precisa ser alta para uma boa eficiência de extração, razões S/F de 0,15 a 0,25 mostraram-se suficientes, uma vez que é onde ocorre o ponto de inflexão das curvas.

Simulação da extração de oxigenados da síntese de Fischer-Tropsch

A extração simulada para todos os compostos simultaneamente foi realizada tomando como base as composições das correntes das plantas industriais de *Kellog HTFT*, *Hydrocol* e *Syntol HTFT* (2-heptanona não foi considerada no *syncrude* devido ao seu teor ínfimo). Ao tomar a primeira planta como

exemplo, pôde-se observar que em uma razão S/F de 1, a eficiência média das extrações foi de 98,5%. Para uma razão de 0,2, este valor cai para 82,8% e para 0,05, de 25,3%.

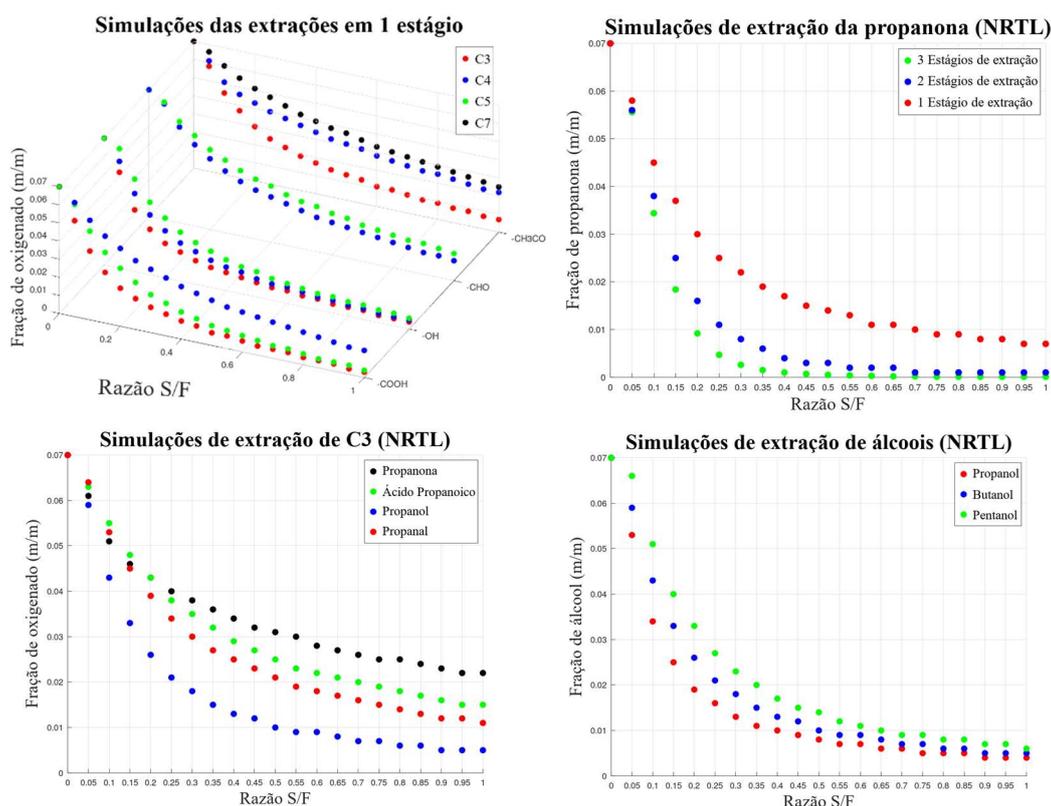


Figura 4 – Gráficos do perfil de extração sob influência de diferentes parâmetros.

Importante destacar que a partição dos compostos, da maior para a menor, segue a seguinte ordem: aldeídos, álcoois, ácidos e cetonas – com destaque para aqueles de menor cadeia. Destaca-se, dentre todos, a acetona, o 1-propanol e o butanol, que juntos representam cerca de um terço de todos os oxigenados da corrente. Tais compostos apresentam uma queda no teor de, respectivamente, 71,4%, 93,3% e 90,5% ainda para S/F de 0,2. Conclui-se, portanto, que a GVL apresenta resultados promissores na extração líquido-líquido de compostos oxigenados.

REFERÊNCIAS

- [1] ASPEN Physical Property System: Physical Property Data 11.1. [S. l.], setembro 2001. Disponível em: https://web.ist.utl.pt/ist11061/de/ASPEN/Physical_Property_Data_Aspen.pdf. Acesso em: 25 jul. 2023.
- [2] CORREA, L. F. F.; SOARES, R. de P.; CERIANI, R. Solubility behavior of γ -valerolactone + n-tetradecane or diesel mixtures at different temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 484, p.239–244, 2019. ISSN 0378-3812. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381218304710>>.
- [3] CORREA, L. F. F.; SOARES, R. P.; CERIANI, R. Liquid–liquid equilibria for ternary mixtures of γ -valerolactone + n-tetradecane + (butanoic acid or hexanoic acid or methyl myristate) at 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 64, n. 5, p. 2045–2051, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01025>>.
- [4] DANTAS, C. E.; CERIANI, R. Nist-unifac parametrization for phase equilibrium calculation of mixtures containing lactones. *Fluid Phase Equilibria*, v. 565, p. 113673, 2023. ISSN 0378-3812. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381222002928>>.
- [5] DANTAS, C. E. S.; CERIANI, R. γ -valerolactone as a green solvent for extracting carboxylic acids and alcohols from n-tetradecane: Equilibrium data for model systems at 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 67, n. 6, p. 1460–1473, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jced.2c00082>>.
- [6] DANTAS, C. E. S.; CERIANI, R. Liquid–liquid equilibria of ternary mixtures containing n-tetradecane + γ -valerolactone + aldehyde [butanal or pentanal or (e)-2-undecenal] at 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 67, n. 2, p. 393–403, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00688>>.
- [7] DE KLERK, A. Fischer-Tropsch Refining. [S.l.]: Weinheim: Wiley-VCH, 2011. First edition.
- [8] PAZ, B. E. R.; CORREA, L. F. F.; CERIANI, R. Liquid–liquid equilibria of ternary mixtures (1-heptanol, propanone, 2-butanone or 2-heptanone + γ -valerolactone + n-tetradecane). *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 65, n. 1, p. 19–25, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00590>>.

Agradecimentos: FAPESP no. 2021/11380-5, Centro Paulista de Estudos da Transição Energética (CPTen), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq no. 304518/2022-0) e ao SAE.