



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

ESTUDO DO EQUÍLBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA UMA MISTURA BINÁRIA DE ETANOL E ÁGUA À TEMPERATURA CONSTANTE

Jéssyca Emanuella Saraiva Pereira¹; João Miller de Melo Henrique¹; Ana Laura Oliveira de Sá
Leitão¹; Makézia Mayara da Costa Freitas¹;

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Unidade Acadêmica de Engenharia Química –
jessycaemanuella@hotmail.com; joomiller@ufersa.edu.br; analaurosaleitao@hotmail.com;
makeziamayara@hotmail.com

RESUMO

O etanol, amplamente utilizado em indústrias químicas, farmacêuticas e de combustíveis, é uma substância obtida através da fermentação de amido e de açúcares. Quando misturada com água, resulta na formação de um azeótropo de difícil separação. No transcorrer dos anos foram realizados muitos estudos sobre o Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) dessa mistura, nos quais não se pode ter certeza de boas práticas laboratoriais terem sido realizadas. Nesse sentido, o presente trabalho tem como objeto avaliar a consistência dos dados experimentais para o equilíbrio isotérmico do sistema Etanol (1) – C₂H₆O e Água – H₂O (2). Os dados obtidos na literatura foram submetidos aos testes de área e dos desvios, bem como foi realizada uma predição utilizando o modelo de coeficiente de atividade UNIFAC aliado a EDE de Soave-Redlich-Kwong (SRK) com associação Cubic-Plus-Association (CPA) e também o modelo de EDE Soave-Redlich-Kwong (SRK) combinada com a regra de mistura MHV2 para descrever ambas as fases do sistema e por último o modelo de cálculo do coeficiente de atividade com a equação de Hildebrand & Scatchard. Os dados experimentais se mostraram consistentes termodinamicamente, onde o teste de área obteve razões de 0,81901 e o teste dos desvios obteve desvios de composição de vapor de 0,00833. Quando aplicado o primeiro modelo, verifica-se que este conseguiu descrever de maneira satisfatória os dados, porém o segundo apresentou um menor desvio, sendo este o modelo o que melhor descreveu o equilíbrio do sistema binário. Analisando o modelo Hildebrand & Scatchard observou-se que o mesmo não descreve adequadamente os dados experimentais.

Palavras-chaves: ELV, etanol, água, UNIFAC.

1. INTRODUÇÃO

O etanol apresenta atualmente um papel importante na indústria, sobretudo na indústria de combustíveis, em que atua como componente da gasolina, outras aplicações de destaque se encontram em indústrias químicas e farmacêuticas. Essa substância quando misturada a água da origem a formação de

azeótropo de difícil separação [MACIEL, 2012].

Dentre os processos de separação empregados na indústria química, a destilação é considerada como um dos mais importantes. A separação dos componentes de uma mistura nestes processos requer um conhecimento do comportamento das fases, líquida e vapor, em equilíbrio [OLIVEIRA *et al.*, 2012].

www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

Uma etapa cada vez mais necessária aos processos se refere à modelagem e simulação dos mesmos, eliminando operações caras no desenvolvimento industrial [GUERRA, 2010].

Para isso, é necessário o conhecimento de propriedades termodinâmicas que permitam caracterizar e descrever o comportamento do sistema como um todo. Para que essa etapa ocorra de modo satisfatório é de suma importância que todas as suas análises e decisões se baseiem em dados da maior confiança, entre os quais se podem citar os obtidos através do Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV).

O presente trabalho tem como objetivo estudar a modelagem e simulação do sistema binário Etanol –Água a altas pressões e temperatura constante ($T=423,15$ K).

2. METODOLOGIA

Para modelagem e simulação termodinâmica do sistema binário Etanol (1) –Água (2), sob condições de temperatura constante, foi extraído da literatura um conjunto de dados experimentais apresentado no trabalho de Barr-David e Dodge [1959].

A Tabela 1 mostrada a baixo apresenta os dados de equilíbrio para um $T = 423,15$ K.

Tabela 1: Dados experimentais isotérmicos de ELV para o sistema binário Etanol + Água

T (K)	P (Kpa)	X ₁	Y ₁
423,15	475,7175	0	0
423,15	558,4753	0,018	0,159
423,15	627,4229	0,048	0,288
423,15	703,2652	0,084	0,367
423,15	779,1075	0,155	0,438
423,15	806,6866	0,184	0,458
423,15	827,3708	0,232	0,49
423,15	841,1604	0,264	0,503
423,15	841,1604	0,326	0,528
423,15	848,0551	0,34	0,535
423,15	896,3184	0,463	0,6
423,15	917,0027	0,572	0,658
423,15	930,7922	0,648	0,704
423,15	930,7922	0,717	0,749
423,15	958,3712	0,781	0,797
423,15	985,9503	0,862	0,862
423,15	985,9503	0,923	0,919
423,15	985,9503	0,966	0,961
423,15	982,8545	1	1

3.1. Teste de consistência dos dados experimentais

Para estes testes foram utilizadas duas ferramentas distintas, o Excel e Consist para o teste de área e desvios respectivamente. Os dados experimentais são analisados afim de verificar se os mesmos possuem consistência termodinâmica ou não. Neste estudo o teste foi desenvolvido para um sistema binário de Etanol (1) e Água (2) a temperatura constante.

3.1.1 Teste da área

Para a determinação da consistência dos dados experimentais foi aplicado o teste de

consistência das áreas, este teste será aplicado assumindo a fase vapor ideal. Desta forma tem-se que avaliar apenas os coeficientes de atividade (γ) a partir dos dados experimentais de ELV, i.e., T, P, x e y .

$$\gamma_i = \frac{y_i \phi_i P}{x_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} p_{oy_i}} \quad [12]$$

A análise da consistência dos dados de ELV baseia-se na razão entre as áreas da curva acima e abaixo de $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ igual a zero, e deve ser maior 0,7. Para uma descrição mais detalhada quanto a consistência dos dados, segue a Tabela 2 abaixo:

Tabela 2: Critério de qualidade dos dados de ELV baseado no teste de consistência dos desvios* e da área.

Classe	ΔT ou ΔP^{**} (%)	A/B	Definição
A	<0,25	0,95-1,00	Dados precisos, adequados para qualquer uso
B	0,25-0,50	0,90-0,95	Bons dados, aplicáveis para projeto e correlação
C	0,50-1,00	0,80-0,90	Aplicáveis para trabalhos onde alta precisão não é requerida
D	1,00-2,00	0,70-0,80	Podem ser aplicados, mas com bastante precaução
E	>2,00	<0,70	Inaceitáveis, sugere-se estimar o ELV por outro caminho

* O desvio absoluto médio em y deve ser menor que 0,01 para dados consistentes ($\Delta y_1 < 0,01$)

** Desvio relativo.

3.1.2 Teste dos desvios utilizando o CONSIST

O programa computacional CONSIST fornece os desvios relativos do cálculo da composição da fase vapor em relação aos dados experimentais, além de fornecer parâmetros importantes como os coeficientes de fugacidade e atividade. Para obtenção dos desvios e dos demais parâmetros é necessário

fornecer dados de entrada P-x-y para dados isotérmicos, temperatura crítica, pressão crítica, parâmetro de solvatação, parâmetro de associação, momento dipolo, fator de compressibilidade crítico e raio de giração médio.

3.2. Predição dos dados de ELV

A predição dos dados isotérmicos do ELV foi realizada utilizando três modelos. O primeiro é o modelo de coeficiente de atividade UNIFAC 1 coeficiente aliado a EDE de Soave-Redlich-Kwong (SRK) com associação Cubic-Plus-Association (CPA) com abordagem γ - ϕ , o segundo modelo com uma abordagem ϕ - ϕ , onde será utilizada uma EDE Soave-Redlich-Kwong (SRK) combinada com a regra de mistura MHV2 para descrever ambas as fases do sistema e por último o modelo de cálculo do coeficiente de atividade com a equação de Hildebrand & Scatchard.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Teste de consistência dos dados experimentais

3.1.1. Teste da área

A Figura 1 representa gráfica do teste de consistência de área para o sistema Etanol (1) – Água (2) à temperatura constante.

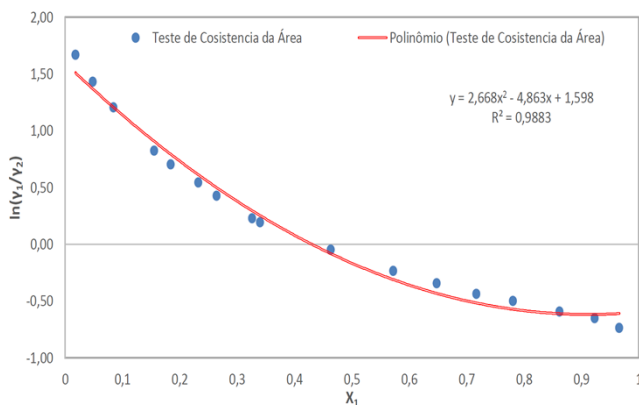


Figura 1: Teste de consistência de área para o sistema Etanol (1) – Água (2) à 423,15K

A consistência dos dados de ELV foi encontrada pela razão entre as áreas A1 e A2 da curva acima, através do método integral ou também pelo método do trapézio. O resultado da razão entre as áreas foi 0,81 se mostrando consistente, confirmando assim a adequação desses dados experimentais com as leis termodinâmicas.

3.1.2. Teste de Consistência dos Desvios

Uma outra maneira de estudo de consistência de dados é a análise de desvio, utilizando o software Consist, no qual foi possível obter os desvios relativos para o cálculo da fase vapor em comparação aos dados experimentais através das interações realizadas pelo programa. Para os dados se mostrarem consistentes os desvios calculados devem ser menores que 0,01. A tabela 3 mostra os resultados obtidos para o sistema em estudo.

Tabela 3: Teste de consistência de desvios para o sistema Etanol (1) – Água (2).

Desvio	Isotérmico
DESVIO P	0,06493
DESVIO y	0,00833

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos através do Consist, onde foi verificado um erro relativo de 0,00833 confirmando assim que os dados experimentais são consistentes.

3.2. Predição do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária

Para a predição dos dados de equilíbrio líquido-vapor, plotou-se os dados calculados e estes foram comparados aos dados experimentais para o sistema binário estudado. O primeiro modelo estudado utilizou uma abordagem gama/phi onde a fase vapor foi descrita EDE de Soave-Redlich-Kwong (SRK) com associação Cubic-Plus-Association (CPA) e os coeficientes de atividade foram calculados pelo modelo UNIFAC 1 coeficiente como pode ser verificado na Figura 2.

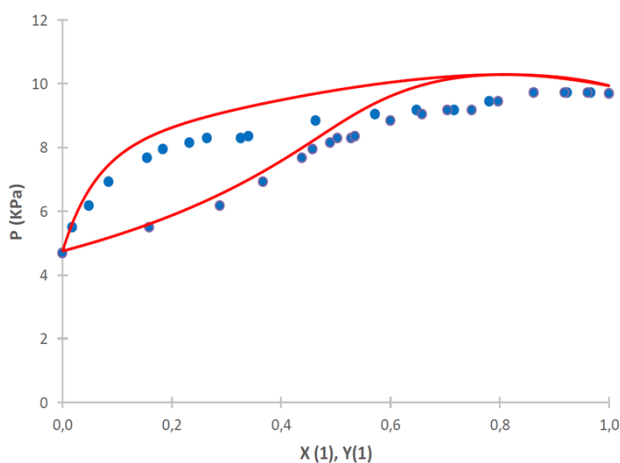


Figura 2: Comparação dos dados experimentais (●) e dos dados calculados pelo modelo SRK+CPA+ UNIFAC (—) para o ELV da

mistura Etanol (1) e Água (2) a temperatura de 423,15 K

O modelo UNIFAC 1 coeficiente descreve razoavelmente os dados experimentais, como mostra a Figura 2 acima.

Utilizando uma segunda abordagem, ϕ - ϕ , onde ambas as fases utilizaram a mesma EDE do tipo SRK, combinada com a regra de mistura MHV2, que utiliza o modelo UNIFAC 3 coeficientes para calcular o coeficiente de atividade, constatou-se que o modelo é capaz de prever os dados de equilíbrio do sistema estudado, como pode ser observado na Figura 3.

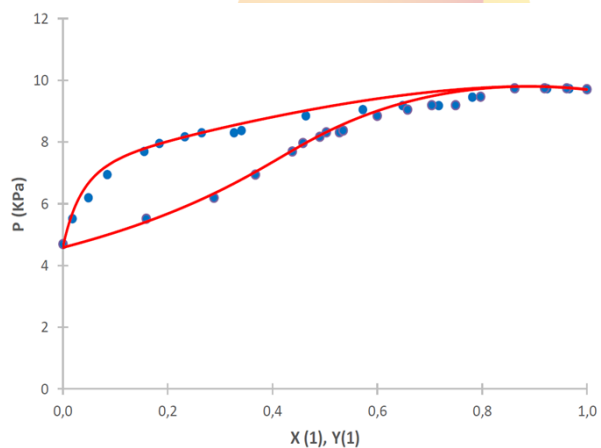


Figura 3: Comparação dos dados experimentais (●) e dos dados calculados pelo modelo SRK+MHV2 (—) para o ELV da mistura Etanol (1) e Água (2) a temperatura de 423,15K.

De maneira geral, as interpretações das Figuras 1 e 2 são análise qualitativas em relação a predição de dados de equilíbrio em comparação aos dados experimentais colhidos da literatura. Verifica-se que o modelo UNIFAC 3 coeficiente aliado a EDE

SRK com regra de mistura melhor prediz os dados experimentais, como pode ser visualizado na Tabela 4.

Tabela 4: Resultados dos desvios relativos (%) em relação aos dados experimentais

Modelo	Erro Y1 (%)	Erro P (%)
SRK+CPA+UNIFAC 1 coef. T=423,15 K	2,86	1,14
SRK+UNIFAC 3 coef. T=423,15 K	0,93	1,18

O modelo de Hildebrand & Scatchard não se adequa para descrever os dados experimentais. Isto deve-se ao fato de que a equação de Hildebrand & Scatchard é indicada para sistema com soluções regulares, onde estas são definidas como aquela cuja variação da entropia é a mesma que a de uma solução ideal, entretanto para uma solução regular de Hildebrand esta variação não é nula. Assim, como o sistema em estudo é uma solução não ideal esta equação não se aplica para o cálculo do coeficiente de atividade.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante do que foi estudo é possível verificar que os dados experimentais ELV obtidos na literatura para o sistema binário Etanol (1) – Água (2) apresentam bons resultados e são consistentes

termodinamicamente segundo a classificação de Smith, Van Ness e Abbott (1996).

Na predição dos dados realizada para os modelos SRK+CPA+UNIFAC e SRK+MVH2+UNIFAC observou-se que os mesmos mostram-se satisfatórios, no entanto o modelo que melhor descreveu os dados foi SRK+MVH2+UNIFAC. Já na predição utilizado o modelo de Hildebrand & Scatchard verificou-se que este não se adequa para descrever os dados experimentais.

5. REFERENCIAS

MACIEL, J. C. S. L. *Estudo do equilíbrio líquido-vapor do sistema água+etanol+líquido iônico visando a separação do álcool anidro*. 2012, 128p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal-RN.

OLIVEIRA, H. M. N. *et al. Vapor-Liquid Equilibria for pentane+dodecane and heptane+dodecane at low pressures*. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 47, p.1384-1387, 2002.

GUERRA NETO, D. B. *Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor a altas pressões para sistemas de hidrocarbonetos assimétricos*. 2010, 100p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal-RN.

Barr-david, F., Dodge, B. F., 1959, *Vapor-liquid Equilibrium at High Pressures*, J. Chem. Eng. Data, 4, 104-110.

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, New York: Editor McGraw-Hill; 5ª ed., 1996.