

## EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR ISOTÉRMICO PARA O SISTEMA BINÁRIO PROPANO E GÁS SULFÍDRICO

Vanessa Rafaela Cruz Moura<sup>1</sup>; Mayra Kerolly Sales Monteiro<sup>1</sup>; Patrícia Maria Rocha<sup>1</sup>; João Miller de Melo Henrique<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química -  
[vanessa\\_rafaela@hotmail.com](mailto:vanessa_rafaela@hotmail.com); [mayra.kerolly@gmail.com](mailto:mayra.kerolly@gmail.com); [pattyroch@hotmail.com](mailto:pattyroch@hotmail.com); [joamiller@ufersa.edu.br](mailto:joamiller@ufersa.edu.br)

### RESUMO

Os dados de ELV são informações fundamentais na engenharia química, particularmente no projeto, otimização e controle, e operação de processos, principalmente os de separação. Este trabalho tem como objetivo fazer um estudo a respeito da correlação e predição dos dados experimentais de ELV para o sistema binário isotérmico (273,15K), a altas pressões, propano – gás sulfídrico. Primeiramente, foi realizado teste de consistência dos dados através de ferramentas distintas, como o teste de consistência dos desvios e o teste de área. O teste dos desvios apresentou resultados satisfatórios para a pressão e inconsistentes para os dados da composição da fase vapor. Enquanto que o teste de área constatou inconsistência dos dados experimentais. Em seguida, realizou-se a predição dos dados com o programa computacional SPECS v5.63, esta tem como objetivo avaliar se os modelos descrevem satisfatoriamente os dados experimentais. Inicialmente, utilizou-se o modelo UNIFAC combinado com a EDE SRK para os cálculos de pressão de vapor combinado com a regra de mistura QMR. O segundo modelo será uma combinação do modelo UNIFAC com a EDE SRK que irá calcular os parâmetros de ambas as fases combinada com a regra de mistura MHV2, ambas as combinações foram realizadas com a regressão dos parâmetros com integração binária. O terceiro é o modelo de Hildebrand & Scatchard que irá estimar os coeficientes de atividade. Os dados mostraram que este último modelo foi o que apresentou maiores desvios com relação aos dados experimentais, portanto os modelos SRK+QMR+UNIFAC e SRK+MVH2+UNIFAC foram os que descreveram melhor os dados experimentais.

Palavras-chave: Equilíbrio líquido-vapor, propano, gás sulfídrico, predição, correlação.

### 1. INTRODUÇÃO

A descrição quantitativa de processos de separação que envolvem transferências de massa, classificados como destilação, extração e absorção baseiam-se na ocorrência do equilíbrio termodinâmico entre as fases presentes. A importância de se medir dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) confiáveis é essencial para a elaboração de diagramas de fases dos sistemas envolvidos, provendo

diretamente não só as informações primárias ao engenheiro para o projeto e operação de unidades de separação, mas também para desenvolver novos métodos de correlação e predição, bem como para testar as teorias de misturas e as aplicações em simuladores.

A construção desses diagramas exige um trabalho experimental considerável, mas o conhecimento dos mesmos é fundamental para se identificar o número e a natureza das fases que se apresentam, fixar suas

respectivas superfícies de transição, determinando as condições ótimas ou de referência num processo de separação [OLIVEIRA, 2003].

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 íntimo conhecimento do comportamento das fases líquida e vapor em equilíbrio. Uma etapa cada vez mais necessária aos processos se refere à modelagem e simulação dos mesmos, eliminando operações onerosas no desenvolvimento industrial.

A modelagem e simulação, bem como o projeto de uma planta, requerem propriedades termodinâmicas, como coeficientes de atividade, 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 eles os de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV).

Em geral, segundo Sandler [2006] o estado de equilíbrio é caracterizado macroscopicamente como aquele em que as propriedades de temperatura, pressão, velocidade e concentração não variam; e os fluxos de massa, calor e momento com as vizinhanças são nulos e seu estado não varia

com o tempo. Especificamente no ELV, uma única fase líquida encontra-se em equilíbrio com o seu vapor e as composições das fases, líquida e vapor não sofrem variações e suas temperaturas e pressão são iguais.

Além da enorme gama de aplicações, as propriedades do ELV contribuem para o entendimento do comportamento complexo das soluções, sendo a qualidade dos dados experimentais em termos de precisão extremamente importantes.

Dessa forma, a utilização de modelos e equações que consigam descrever o ELV é importante e o presente trabalho fará um estudo comparativo do desempenho do modelo UNIFAC com relação à EDE Soave-Redlich-Kwong (SRK) utilizando a regra de mistura quadrática (quadraticmixingrule – QMR) e a regressão dos parâmetros com integração binária na descrição da mistura de propano (1) – gás sulfídrico (2). Uma abordagem  $\phi$ - $\phi$  com regressão dos parâmetros comparando UNIFAC com relação à EDE SRK, combinada com a regra de mistura Huron Vidal modificado da segunda ordem (MHV2) para descrever o comportamento de ambas as fases do sistema. Por fim será feito um teste com o modelo de cálculo de Hildebrand & Scatchard considerando  $\phi_i^{\text{sat}}$ ,  $\hat{\phi}_i^V$  e a correção de Poynting, diferentes da unidade, pois os dados experimentais estão a altas pressões [PRAUSNITZ et al., 1999].

Este estudo tem como principal objetivo avaliar se os dados experimentais isotérmicos do sistema binário ( $C_3H_8 - H_2S$ ), selecionados da literatura são consistentes com as leis termodinâmicas através da correlação e predição dos dados termodinâmicos de equilíbrio líquido-vapor, pois ao se obter dados experimentais é importante verificar a sua consistência para garantir a credibilidade dos dados e, assim, de estudos posteriores que os utilizam. Os dados obtidos a serem utilizados devem ser consistentes, caso contrário não são dados confiáveis.

A análise da consistência foi realizada por meio de testes. Um teste simples que foi realizado neste trabalho é o teste das áreas. De conhecimento de suas limitações, sabe-se que esse teste não é suficiente para determinar a consistência, porém se apresenta como uma condição necessária.

Assim, é sempre recomendado que este teste seja utilizado juntamente com outros testes mais sensíveis a erros e à pressão [JACKSON & WILSAK, 1995]. O teste de consistência dos desvios foi escolhido como avaliação conjunta ao teste das áreas. Ao final, os desvios foram obtidos e analisados como critério complementar ao teste das áreas.

## 2. METODOLOGIA

De acordo com os objetivos, este é um estudo a respeito da correlação e predição dos dados experimentais de ELV para o sistema binário propano (1) – gás sulfídrico (2).

A Tabela 1 mostra os dados experimentais de equilíbrio que foram retirados do artigo de Carroll & Mather [1992].

Tabela 1: Dados experimentais isotérmicos ( $25^\circ C$ ) de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário propano (1) - gás sulfídrico (2).

P (KPa)	$x_1$	$y_1$
507	1	1
608	0,941	0,762
709	0,872	0,615
811	0,792	0,508
912	0,682	0,417
1013	0,55	0,333
1115	0,29	0,2
1125	0,125	0,125
1115	0,033	0,05
1164	0	0

Foi realizado teste de consistência dos dados através de ferramentas distintas, como o teste de consistência dos desvios e o teste de área. O teste de consistência dos desvios foi realizado no programa computacional CONSIST, inicialmente é necessário fornecer dados de entrada, como, por exemplo, P-x-y,



temperatura crítica, pressão crítica, raio de giração, momento dipolo, parâmetro de associação, fator de compressibilidade crítico, parâmetro de solvatação, e por último ele fornece os desvios absolutos da pressão e composição da fase vapor.

O teste de consistência das áreas foi realizado pelo programa Excel. Como o sistema analisado opera a altas pressões não se pode aproximar a um gás ideal. Devido a isto, os coeficientes de fugacidade foram calculados no SPECS v5.63 e a correção de Poynting e os coeficientes de atividade foram determinados pela Equações [1] e [2], respectivamente.

$$poy_i = \exp \left[ \frac{v_i^L}{RT} (P - P_i^{sat}) \right] \quad [1]$$

$$x_i y_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} poy_i = y_i \hat{\phi}_i^V P \quad [2]$$

Com os valores de coeficiente de atividade determinados, um gráfico de  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$  versus  $x_1$  foi gerado. A partir do gráfico, foi possível calcular a razão entre as áreas acima e abaixo de  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$  e se dividirmos a área menor pela maior o resultado deve ser maior que 0,7 para que os dados sejam considerados consistentes, de acordo com a Tabela 2 [SMITH et al., 1982].

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

Classe	$\Delta T$ ou $\Delta P^{**}$ (%)	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.

A predição dos dados foi realizada com o programa computacional SPECS v5.63, esta tem como objetivo avaliar se os modelos descrevem satisfatoriamente os dados

experimentais. Primeiramente, utilizou-se o modelo UNIFAC combinado com a EDE SRK para os cálculos de pressão de vapor combinado com a regra de mistura QMR. O



segundo modelo será uma combinação do modelo UNIFAC com a EDE do tipo SRK que irá calcular os parâmetros de ambas as fases combinada com a regra de mistura MHV2, ambas as combinações foram realizadas com a regressão dos parâmetros com integração binária. O terceiro é o modelo de Hildebrand & Scatchard que irá estimar os coeficientes de atividade.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra o comportamento do  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$  versus  $x_1$  para a mistura binária propano (1) – gás sulfídrico (2). As áreas  $A_1$  e  $A_2$  identificadas no diagrama foram determinadas, e posteriormente foi realizada a razão destas, sendo possível a conclusão da consistência dos dados pelo teste das áreas.

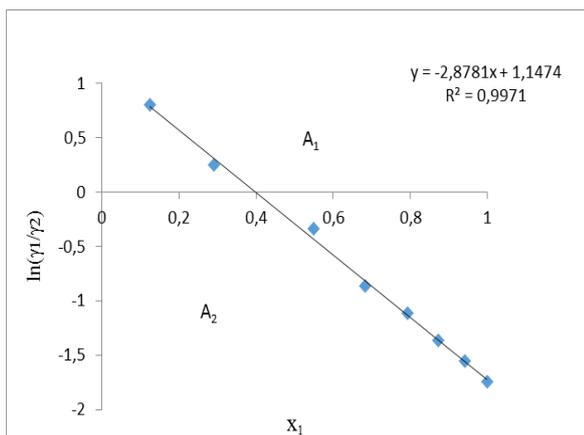


Figura 1: Relação entre o  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$  versus a

composição da fase líquida ( $x_1$ ) para  $T=273,15K$ .

A Tabela 3 apresenta os valores das áreas  $A_1$  e  $A_2$ , como também a razão entre elas para então ser avaliado o teste de consistência dos dados.

Tabela 3: Razão entre as áreas  $A_1$  e  $A_2$ .

Isotérmico	
$A_1$	0,2287
$A_2$	0,5204
$A_1/A_2$	0,44

Analizando estes resultados, verifica-se com auxílio da Tabela 2 que os dados são inconsistentes, e, portanto, esse teste de área não é suficiente para determinar a consistência dos dados.

Os dados obtidos no teste de consistência dos desvios podem ser observados na Tabela 4. Foi possível obter os desvios absolutos para a fase vapor e para a pressão, ambas em relação aos dados experimentais. Para os dados de  $y$  o desvio absoluto foi igual a 0,03813 e para a pressão o desvio relativo obtido foi igual a 0,338%. Recorrendo a Tabela 2 pode-se perceber que os dados para  $y$  não são consistentes e com este desvio para pressão considera-se bons dados, sendo aplicáveis para projeto e correlação.

Tabela 4: Teste de consistência dos desvios para os dados experimentais do sistema binário.

X	P <sub>EXP</sub>	P <sub>EST</sub>	Y <sub>EXP</sub>	Y <sub>EST</sub>	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\phi_1$	$\phi_2$
0	10,5009	10,5009	0	0	3,9060	1,0000	0,6763	0,8904
0,033	11,0042	10,9239	0,05	0,0592	2,8811	1,0049	0,6776	0,8849
0,125	11,1029	11,1819	0,125	0,1334	1,7896	1,0431	0,6918	0,8817
0,29	11,0042	10,9887	0,2	0,2364	1,3894	1,1071	0,7153	0,8766
0,55	9,9975	9,9565	0,333	0,3808	1,1438	1,2824	0,7620	0,8744
0,682	9,0007	9,0557	0,417	0,4606	1,0607	1,4457	0,7937	0,8775
0,792	8,0039	7,9781	0,508	0,5634	1,0270	1,5803	0,8250	0,8782
0,872	6,9973	6,9867	0,615	0,6732	1,0136	1,6877	0,8533	0,8789
0,941	6,0005	6,0189	0,762	0,8081	1,0043	1,8529	0,8788	0,8779
1	5,0037	5,0037	1	1	1,0000	2,1647	0,9006	0,8720

A predição dos dados foi realizada pelo programa computacional SPECS, dois gráficos foram gerados com os dados calculados e, em seguida, fez-se a comparação aos dados experimentais.

Inicialmente, foi realizada uma abordagem  $\gamma$ - $\phi$ , utilizando-se a EDE SRK para descrever a fase vapor, combinada com a regra de mistura QMR, os coeficientes de atividade foram calculados por UNIFAC 1 coeficiente e regressão binária. A Figura 2 ilustra a predição desses dados, obtendo-se desvios relativos iguais a 7,58% e 2,65% para a fase vapor e pressão, respectivamente.

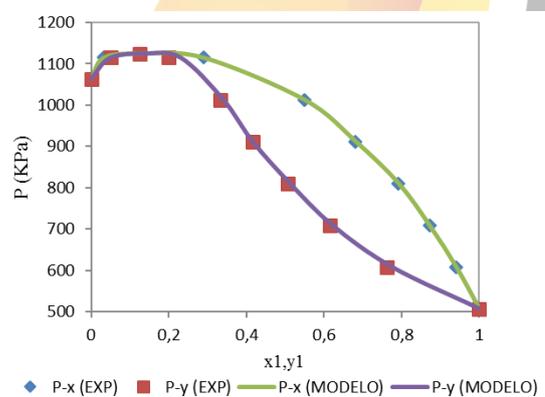


Figura 2: Comparação dos dados experimentais e dos dados calculados pelo modelo SRK+QMR+UNIFAC.

Realizando uma abordagem  $\phi$ - $\phi$ , utilizou-se a EDE SRK, combinada com a regra de mistura MHV2, modelo UNIFAC 3 coeficientes para calcular o coeficiente de atividade e ainda com regressão binária. Os desvios relativos na fase vapor e pressão são

de 3,47% e 1,57%, respectivamente, como pode ser observado na Figura 3.

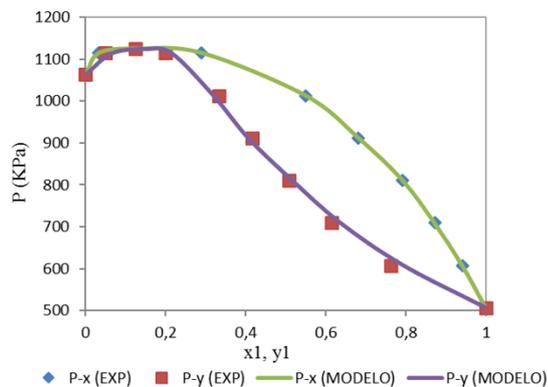


Figura 3 - Comparação dos dados experimentais e dos dados calculados pelo modelo SRK+MHV2+UNIFAC.

Os resultados obtidos para o modelo de Hildebrand & Scatchard podem ser observados através da Tabela 5.

Tabela 5: Coeficientes de atividade e cálculos da pressão e da composição da fase vapor para  $T=273,15K$ .

$\gamma_1$	$\gamma_2$	$P_{exp}$	$P_{cal}$	Erro P (%)	$y_1$	$y_{c1}$	Erro $y_1$
1	1	507	-	-	1	-	-
1	1	608	598,0835	1,6310	0,762	0,7977	0,0357
1	1	709	683,5857	3,5845	0,615	0,6467	0,0317
1	1	811	766,3116	5,5103	0,508	0,5240	0,0160
1	1	912	845,887	7,2492	0,417	0,4088	0,0082
1	1	1013	928,0905	8,3820	0,333	0,3005	0,0325
1	1	1115	1032,428	7,4056	0,2	0,1424	0,0576
1	1	1125	1076,164	4,3410	0,125	0,0589	0,0661
<b>1,000001</b>	1	1115	1099,122	1,4240	0,05	0,0152	0,0348
<b>1,000001</b>	1	1064	-	-	0	-	-
			Média	4,9410		Média	0,0353

Observando a Tabela 5 vemos que os coeficientes de atividade são iguais à unidade, sendo este modelo indicado para sistemas regulares. Os desvios calculados para pressão e composição da fase vapor são aceitáveis por não se tratar de valores altos.

#### 4. CONCLUSÕES

Podemos concluir que a aplicação do teste das áreas mostra, segundo a classificação de Smith et al., [1982] que os dados são inconsistentes, sugerindo a determinação do ELV por outro caminho. Ao se aplicar o teste de consistência dos desvios este apresenta que os dados da composição da fase vapor são inconsistentes e para a pressão os dados são

aplicáveis à correlação e predição. A predição dos dados de equilíbrio do sistema propano (1) - gás sulfídrico (2) realizado tanto pelo modelo SRK+QMR+UNIFAC quanto pelo SRK+MVH2+UNIFAC ambos com regressão binária se mostraram satisfatório apresentando erros médios com valores inferiores quando comparados ao modelo de Hildebrand & Scatchard.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CARROLL, J.J. and MATHER, A.E. *An examination of the vapor-liquid equilibrium in the system propane-hydrogen sulfide.* Fluid Phase Equilibria, 81. p. 187-204, 1992.

JACKSON P.L.; WILSAK R.A. *Thermodynamic consistency tests based on the Gibbs-Duhem equation applied to isothermal, binary vapor-liquid equilibrium data: data evaluation and model testing.* Fluid Phase Equilibria, 42. p. 155-197, 1995.

OLIVERA, HUMBERTO NEVES MAIA de. *Determinação de dados de Equilíbrio*

*Líquido-Vapor para Sistemas Hidrocarbonetos e Desenvolvimento de uma nova Célula Dinâmica.* 2003. 163 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2003.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria.* 3<sup>o</sup>ed. New Jersey: Prentice Hall, 1999.

SANDLER, STANLEY I. *Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics.* Fourth Edition. John Wiley & Sons. Inc. United States of America, 2006.

SMITH, D.B.; MUTHU, O.; DEWAN, A.; GIERLACH, M. *“Evaluation of Binary PTXY Vapor-Liquid Equilibrium Data for C<sub>6</sub> Hydrocarbons Benzene + Cyclohexane”*, Journal of Physical Chemistry Ref. Data, 11, 1089, 1982.