

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA ÁLCOOL METÍLICO + ACETATO DE ETILA

Humberto Neves Maia de Oliveira, Danniell Targino Martins (IC), Gerson Pinheiro de Lima (GRA-PRH-ANP 14), Osvaldo Chiavone-Filho

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Centro de Tecnologia,
Departamento de Engenharia Química, Natal/RN, CEP 59072-970, beto@eq.ufrn.br,
danniell@eq.ufrn.br, gerson@eq.ufrn.br e osvaldo@eq.ufrn.br

Resumo – Este trabalho consiste na determinação experimental de uma série de dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV), para misturas de Álcool Metílico + Acetato de Etila preparadas sinteticamente, presentes na produção do biodiesel. A separação do Álcool Etílico do Acetato de Etila por destilação é uma etapa importante do processo, e portanto, demanda dados fidedignos e uma modelagem acurada, e pelo uso de simuladores pode resultar na otimização do processo. O ebuliômetro de FISCHER com controle digital (Modelo 602), utilizado para medição de dados de ELV para o sistema Álcool Metílico + Acetato de Etila, trata-se de uma célula de recirculação das duas fases possibilitando amostragens das mesmas, obtendo-se desta forma dados de equilíbrio completo, i.e., pressão, temperatura e composições das fases determinadas por Cromatografia Gasosa (PTxy). Os dados de VLE obtidos experimentalmente foram submetidos ao teste de consistência termodinâmica, onde se utiliza a equação de Gibbs-Duhem, apresentando resultados satisfatórios com o modelo UNIQUAC. Estas equações são comumente usadas em simuladores de processos. Os parâmetros obtidos podem ser aplicados nos simuladores de processos com a finalidade de otimizar a separação do Álcool Metílico do Acetato de Etila.

Palavras-Chave: ebuliômetro; equilíbrio líquido-vapor; curva de destilação, biodiesel.

Abstract – This work consists of the experimental determination of a series of data of vapor-liquid equilibrium (VLE) data for mixtures of Methyl Alcohol + Acetate of Ethyl (MAAE) prepared synthetically. These compounds are found in the production of the biodiesel. The separation of the Ethyl Alcohol of Acetate of Ethyl for distillation is an important stage of the process, and therefore it demands trustworthy data and a accurate modeling, for the use of simulators in order to optimize the process. FISCHER'S ebulliometer with digital control was used for the measurement of VLE data. It is a cell of recirculation of both phases that permits samplings of both liquid and vapor phases. Therefore, the equilibrium data is complete, i.e., pressure, temperature and compositions of the liquid and vapor phases, analyzed in this case by Gas Chromatography. The VLE data obtained for the system (MAAE) were submitted to the test of thermodynamic consistence, where the equation of Gibbs-Duhem is used. The data set was approved by the test with the UNIQUAC model. This equation is commonly used in simulators of processes and thereby the parameters can be applied with the purpose of optimizing the separation of the Methyl Alcohol of Acetate of Ethyl.

Keywords: ebulliometer; vapor-liquid equilibrium; distillation curve; biodissel.

1. Introdução

A importância de se medir dados de equilíbrio líquido-vapor e densidades confiáveis é essencial para a elaboração de diagrama de fases dos sistemas envolvidos, fornecendo 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, testar as teorias de misturas e aplicações em simuladores de processo. O dispositivo usado na obtenção destes

dados de ELV é um ebuliômetro de Fischer apresentado na Figura 1. Trata-se de uma célula dinâmica, onde as fases líquida e vapor condensado são circuladas. Os dados de equilíbrio obtidos são completos, i.e., P, T e composições molares das fases líquida e vapor (PTxy).

2. Trabalho Experimental

2.1. Equipamento e Procedimentos

As medidas de equilíbrio líquido-vapor foram realizadas em um sistema Fischer, composto de (um ebuliômetro Fischer modelo 602, controlador digital Fischer System 101, bomba de vácuo Edwards E2M1, controlador de pressão modelo Edwards 600 Barocel e Banho termostático TE-184), que possibilita a circulação e coleta das fases líquidas e vapor para análise. As temperaturas de equilíbrio foram medidas através termômetro PT-100 com resolução de 0,1 °C (Fischer, 1997). A calibração do sensor de pressão foi feita com barômetro de mercúrio no local (Hála et al., 1967). O ebuliômetro “Fischer” apresentado na Figura 1, tem como princípio básico a recirculação das fases líquida e vapor em contato, até que se atinja o estado de equilíbrio. A mistura líquida é colocada no frasco de mistura (1). Ela é aquecida até entrar em ebulição na câmara (2). O vapor desprendido, juntamente com gotículas que são carregadas da fase líquida, sobem através do tubo (3), denominado de ‘bomba Cottrell’. Durante o percurso pelo tubo, se dá o íntimo contato entre o vapor e as gotículas de líquido, promovendo as trocas de energia e massa, necessárias para a caracterização do estado de equilíbrio. A mistura ao chegar ao final da “bomba Cottrell”, entra em contato com um termopar (4) que registra a temperatura de equilíbrio naquele momento. O vapor continua a subir e, posteriormente, atravessa o condensador (5) e retorna ao frasco da mistura. As gotículas de líquido retornam ao frasco de mistura (1).

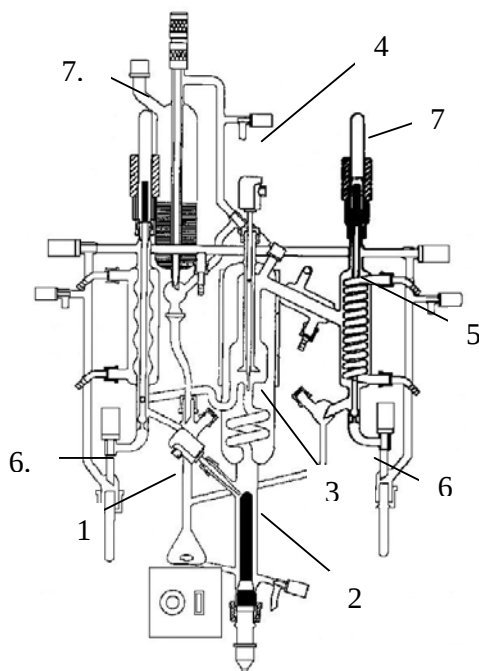


Figura 1. Ebuliômetro “Fischer”, modelo 602

Após algum tempo, quando ambas as fases estiverem recirculando continuamente e não houver mais variação sensível na temperatura de equilíbrio, são retiradas amostras das fases líquida (6.1) e vapor (6) simultaneamente, através do acionamento das válvulas (7.1) e (7), respectivamente. Estas amostras serão analisadas através de um cromatógrafo, densímetro ou refratômetro, para que sejam determinadas suas composições. Desta maneira obteremos todas as propriedades necessárias para a caracterização do sistema: a pressão, a temperatura de equilíbrio e as composições das fases líquida e vapor.

3. Resultados e Discussão

3.1. Pressão de Vapor das Substâncias Puras

Os reagentes com grau de pureza P.A para os componentes apresentados na Tabela 1, foram utilizados na preparação das misturas binárias, cujas concentrações foram determinadas por cromatografia gasosa (CG).

Tabela 1. Fornecedor, pureza, densidade ρ_i para os componentes.

Substância	Fornecedor	Pureza (%)	ρ (g.cm ⁻³)* (298,15K)	ρ (g.cm ⁻³)** (298,15K)
Acetato de Etíla	Quimex	≥ 99%	0,8937	0,8934
Metanol	Nuclear	≥ 99%	0,7870	0,7867

*Literatura; **Experimental

As pressões de vapor P^s em função da temperatura T para as substâncias puras acetato de etíla e metanol, foram determinadas experimentalmente com a célula de equilíbrio Fischer, as quais estão apresentadas na Tabela 2, e graficamente na Figura 2.

Tabela 2. Pressão de vapor P^s do acetato de acetato de etíla(1) e metanol(2) em função da temperatura T.

Acetato de etíla		Metanol	
T (K)	P^s (kPa)	T (K)	P^s (kPa)
308,54	20,00	302,29	20,00
317,51	30,00	310,10	30,00
324,32	40,00	316,11	40,00
329,92	50,00	321,01	50,00
334,73	60,00	325,12	60,00
338,94	70,00	328,67	70,00
342,64	80,00	331,83	80,00
346,05	90,00	334,68	90,00
349,15	100,00	337,68	100,00
349,50	101,74	337,79	102,02

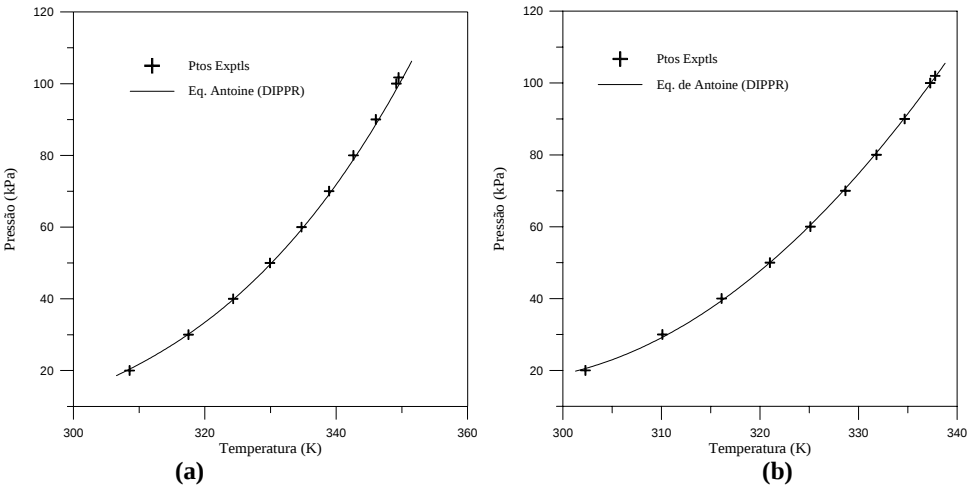


Figura 2. Pressão de vapor do acetato de etíla (a) e metanol (b)

3.1. Determinação de dados de Equilíbrio Líquido-Vapor

As medidas do equilíbrio líquido-vapor para o sistema acetato de etíla(1) + metanol(1) foram realizadas a pressão constante 70 kPa, cujos dados estão presentes nas Tabelas 3. Para cada ponto experimental, uma vez atingido a temperatura de equilíbrio, esperou-se cerca de 30 minutos antes de proceder a leitura da pressão, temperatura e coleta das fases líquidas e vapor condensado em equilíbrio.

No ebuliômetro de Fischer, estas amostras foram coletas através de acionamentos simultâneos de válvulas solenóide, correspondentes aos coletores das fases líquida e vapor. Essas amostras eram acondicionadas em frascos adequados e submetidos a refrigeração. Com isto evitavam-se perdas de seus constituintes, que posteriormente eram analisados por cromatografia gasosa.

A obtenção dados de ELV pelo ebuliômetro Fischer, para o sistema acetato de etíla(1) + metanol(2) estão apresentados na figura Tabela 3 e graficamente na Figura 3.

Tabela 3. Equilíbrio líquido-vapor pra o sistema acetato de etila(1) + metanol(2); fração molar de líquido x_i , temperatura T, fração molar de vapor y_i , e pressão P.

x_1	T(K)	y_1	P(kPa)	x_1	T(K)	y_1	P(kPa)
1,0000	328,67	1,0000	525,04	0,1924	329,35	0,3986	525,04
0,9434	327,45	0,9150	525,04	0,1783	329,35	0,4011	525,04
0,9158	326,95	0,8647	525,04	0,1685	329,85	0,3876	525,04
0,9044	326,75	0,8539	525,04	0,1548	329,85	0,3787	525,04
0,8879	326,55	0,8295	525,04	0,1503	329,95	0,3815	525,04
0,8785	326,35	0,8203	525,04	0,1571	329,95	0,3738	525,04
0,8784	326,35	0,8202	525,04	0,1472	330,15	0,3640	525,04
0,7954	325,85	0,7483	525,04	0,1286	330,45	0,3530	525,04
0,7934	325,85	0,7465	525,04	0,1258	330,45	0,3536	525,04
0,7936	325,85	0,7467	525,04	0,1235	330,65	0,3498	525,04
0,7708	325,85	0,7281	525,04	0,1194	330,65	0,3521	525,04
0,7280	325,65	0,7021	525,04	0,1138	330,85	0,3472	525,04
0,7285	325,65	0,7016	525,04	0,1167	330,85	0,3475	525,04
0,7292	325,65	0,6987	525,04	0,1139	331,25	0,3201	525,04
0,6631	325,65	0,6515	525,04	0,1141	331,25	0,3231	525,04
0,6223	325,65	0,6251	525,04	0,1038	331,55	0,3188	525,04
0,6231	325,65	0,6257	525,04	0,1054	331,55	0,3175	525,04
0,4924	326,05	0,5924	525,04	0,0980	331,85	0,3089	525,04
0,4274	326,75	0,5511	525,04	0,0998	331,85	0,3089	525,04
0,3843	326,95	0,5336	525,04	0,0970	332,05	0,3053	525,04
0,3562	327,35	0,5136	525,04	0,0747	332,85	0,2679	525,04
0,3271	327,55	0,4838	525,04	0,0714	333,45	0,2418	525,04
0,2982	327,95	0,4597	525,04	0,0315	335,85	0,1585	525,04
0,2720	328,15	0,4559	525,04	0,0000	338,94	0,0000	525,04
0,2590	328,45	0,4466	525,04				

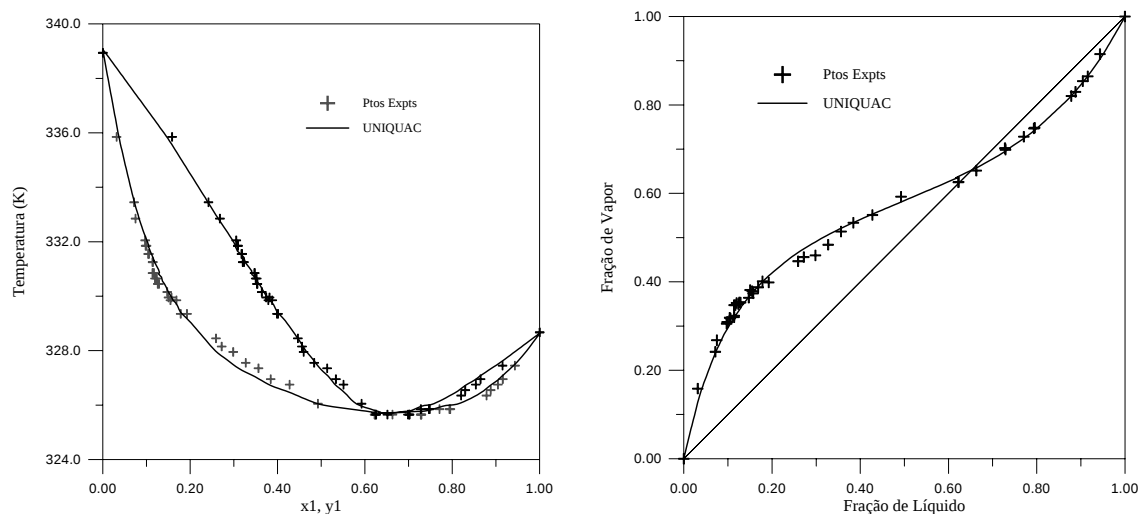


Figura 3. Diagrama T-x,y e y-x para o sistema acetato de etila(1) + metanol(2) a 70 kPa.

3.2. Consistência Termodinâmica dos Dados

Para o tratamento termodinâmico dos dados de ELV, necessitou-se das pressões de vapor dos componentes puros, Tabela 2, que atendessem a faixa de temperatura usada para cada uma das misturas, onde se observa a ótima qualidade do ajuste e conseqüentemente coerência entre os dados experimentais das diversas fontes..

O programa ANTOINE foi usado para determinação dos parâmetros A,B,C, apresentados na Equação 1. Para isto, usou-se os dados de pressões de vapor obtidos experimentalmente apresentados nas Tabelas 3, juntamente com dados de pressão de vapor da literatura DIPPR (Daubert e Danner (1995); Wilhoit e Zwolinski (1973); Ambrose e

Sprake (1970); Kretschmer e Wiebe (1949); Smith e Srivastav (1986); Timmermans (1965); Boublik et al. (1973); Ambrose et. al.(1981) e Polak e Merti (1965)) cobrindo toda a faixa de temperatura.

$$\log_{10}(P^S / \text{kPa}) = A_i - B_i / [(T / \text{K}) + C_i] \quad (1)$$

A regressão dos dados foi feita com o modelo dado pela Equação 1, que usa o logaritmo decimal e a função objetivo que minimiza as diferenças absolutas entre os valores experimentais e calculados. Uma observação importante a ser feita refere-se às unidades de P^S e T , onde os valores das constantes dependem das unidades utilizadas. É importante, portanto, que se utilize os dados de P^S e T nas unidades em que se deseja estimar as constantes A , B e C . Onde P está expresso em kPa e T em Kelvin, que se encontra na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros estimados de Antoine; T em Kelvin e pressão em kPa.

Substância	A_i	B_i	C_i	T (K)	T (K) ^a
				Literature	Experimental
Acetato de etila	6,150076	1195,257	-61,632	302,27 - 359,51	308,54 - 349,50
Metanol	7,531538	1252,233	-45,481	293,10 - 343,10	302,29 - 337,79

^aDados experimentais observados (tabela 3) e da literatura para atender a faixa de temperatura dos dados de ELV de misturas.

Tabela 5. Teste dos desvios e parâmetros de interação UNIQUAC estimados^a para o acetato de etila(1) + etanol(2).

T(faixa) / K	P(kPa)	AAD (x) ^b	Δ (T) (%)	AAD (y) ^b	Δ (P) (%)
Acetato de etila(1) ($r = 3,4786$, $q = 3,1160$) + Metanol(2) ($r = 1,4320$, $q = 1,4311$)					
325,65 - 338,94	70,0	0,0073	0,04	0,0060	0,25

^aParâmetros de interação UNIQUAC: $a_{ij} = (u_{ij} - u_{jj}) / R$.

Incertezas atribuídas na estimação: $\sigma x_{1,2} = 0,0005$; $\sigma y_{1,2} = 0,0005$; $\sigma T = 0,01$ K e $\sigma P = 0,15$ kPa.

$a_{12}/K = 82,62$; $a_{21}/K = 432,8$;

^b $AAD = (1/N) \sum_i |(exp - calc)_i|$ $\Delta = (100/N) \sum_i |(exp - calc)/exp|_i$

Para conferir a consistência dos dados, a ferramenta computacional PARMOD (Larsen, 1986) que usa o modelo UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975), foi usado para descrever a não idealidade da fase líquida.

4. Conclusões

A utilização de gás inerte foi necessária para evitar a introdução de ar úmido no sistema durante o processo de coleta de amostra o qual interfere nos resultados das análises das fases líquida e vapor.

A precisão dos dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema acetato de etila(1) + metanol(2), obtidos através do ebuliômetro Fischer, apresentaram um teste de consistência termodinâmica dos desvios positivo.

A correlação dos dados obtidos experimentalmente foi efetuada através da equação do UNIQUAC. Os parâmetros específicos para os conjuntos de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor foram estimados mediante a minimização de uma função objetivo e constatou-se a consistência termodinâmica dos dados.

Os parâmetros de interação obtidos para a equação UNIQUAC a partir da série de dados obtidos experimentalmente são importantes para a simulação de processos.

5. Glossário

Δ	desvio médio (Tabela 5)
A, B, C	Constante de Antoine para a pressão de vapor
a_{12}, a_{21}	Parâmetro de interação binária do UNIQUAC
P	Pressão, kPa
T	temperatura, K
R	constante universal dos gases
q	parâmetro de área superficial UNIQUAC
r	parâmetro de volume UNIQUAC
u_{ij}	parâmetro energético de interação UNIQUAC
x	fração molar na fase líquida
y	fração molar na fase vapor

exp	experimental
cal	calculado
log ₁₀	logaritmo decimal

Letra Grega

ρ	densidade, g cm ⁻³
--------	-------------------------------

Subscrito

<i>i</i>	componente <i>i</i>
exptl	experimental
lit	literatura

Sobrescrito

s	saturação
---	-----------

6. Agradecimentos

Os autores agradecem a **UFRN** (Universidade Federal do Rio grande do Norte), **PRH-ANP14** (Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo), **CNPq** (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), **CAPES** (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo suporte financeiro no desenvolvimento deste trabalho.

7. Referências

- ABRAMS, D.S.; PRAUSNITZ, J.M. *AIChEJ.* V. 21, p. 116, 1975.
- AMBROSE, D., ELLENDER, J.H., GUNDRY, H.A., LEE, D.A., TOWNSEND, R., *Thermodynamic Properties of Organic Oxygen Compounds. LI. The Vapour Pressures of Some Esters and Fatty Acids*, *J. Chem. Thermo.*, 13, 795, 1981.
- AMBROSE, D., SPRAKE, C.H.S., *Vapor Pressure of Alcohols*, *J. Chem. Thermo.*, 2, 631, 1970.
- BOUBLÍK, T; FRIED, V.; HÁLA, E. *The Vapor Pressures of Pure Substances*; Elsevier: Amsterdam, 1973.
- DAUBERT, T.E.; DANNER, R.P. DIPPR (Design Institute for Physical Property Data) Data Compilation. *AIChE: New York (DIPPR Data Bank electronic version 12.4 from 1995)*, 1995.
- FISCHER LABOR-UND. *Manual de Operação do apparatus Fischer 602*. p. 10, 1997.
- HÁLA, E; PICK J.; VILÍM, O. *Vapour-Liquid Equilibrium*, Pergamon Press: Oxford, 2nd ed.1967.
- KRETSCHMER, C.B., WIEBE, R., *Liquid-Vapor Equilibrium of Ethanol - Toluene Solutions*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1793, 1949.
- LARSEN, B.L., *A Parameter Estimation Program for the Modified UNIFAC And UNIFAC Models, IVC-SEP Program Package Manual 8605*, Universidade Técnica da Dinamarca, DTU/IKT, Lyngby, 1986.
- POLAK, J., MERTL, I., *Saturated Vapour Pressure of Methyl Acetate, Ethyl Acetate, n-Propyl Acetate, Methyl Propionate, and Ethyl Propionate*, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, v. 30, p. 3526, 1965.
- SMITH, B.D., SRIVASTAVA, R., *Data for Pure Compounds. Part B. Halogenated Hydrocarbons and Alcohols*, Elsevier, Amsterdam, 1986.
- TIMMERMANS, J., *Physico-Chemical Constants of Pure Organic Substances*, Elsevier, 2nd ed, New York; 2 vols, 1965.
- WILHOIT, R.C., ZWOLINSKI, B.J., *Physical and Thermodynamic Properties of Aliphatic Alcohols J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2, Suppl. No. 1, 1973.