

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

DENSIDADE E CURVA DE DESTILAÇÃO DE GASOLINA COM EBULIÔMETRO DE CIRCULAÇÃO DA FASE VAPOR

Humberto N.M. Oliveira, Alcivan Almeida Evangelista Neto (IC-PET-CAPES), e Osvaldo Chivone-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, alcivan@eq.ufrn.br e osvaldo@eq.ufrn.br

Resumo – Este trabalho apresenta dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) e densidade à pressão ambiente obtidos para gasolina sem aditivo, através de um ebuliômetro com circulação da fase vapor. A separação de suas frações por destilação é uma etapa importante para elaboração de diagramas de fases, prover informações ao engenheiro para o projeto e operação de unidades de separação, como também para desenvolver novos métodos de correlação, predição e aplicações em simuladores do processo pode resultar na desejada otimização.

O ebuliômetro todo em vidro, é uma modificação do tipo Othmer que recircula somente a fase de vapor. O ebuliômetro é composto de refulvador, célula de equilíbrio, condensador, amostrador e conexões de modo que o estado de regime permanente, ou equilíbrio, seja facilmente obtido e que possa ser aplicado satisfatoriamente tanto para soluções concentradas ou diluídas. O aquecimento foi realizado por uma resistência externa, tipo fita, que é ajustada através de um regulador de voltagem. As medidas das densidades das amostras coletadas foram realizadas por picnometria.

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

Abstract – This work presents vapor-liquid equilibrium (VLE) and density data at ambient pressure for gasoline without additives, through an ebulliometer with circulation of the vapor phase. The separation of its fractions by distillation is an important stage for elaboration of phase diagrams to provide information to the engineer for the project and operation of such units of separation. Furthermore, this information is also useful to develop new methods of correlation, prediction and applications in process simulators.

The used all-glass ebulliometer is an modification of the Othmer type that only recirculates the vapor phase. The ebulliometer is composed of a boiler, equilibrium cell, condenser, samplers and connections in way that the steady state, or equilibrium, is easily gotten and that may be applied satisfactorily both for diluted and concentrated solutions. The heating is provided by an external resistance ribbon, which is finely adjusted with the aid of a voltage regulator. The measurement of density of the collected samples had been carried through by picnometry.

Keywords: ebulliometer; vapor-liquid equilibrium; distillation curve and density.

1. Introdução

Este trabalho consiste na determinação experimental de uma série de dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV), à pressão ambiente, expressos através de uma curva de destilação, obtidos para gasolina sem aditivo através de um ebuliômetro com circulação da fase vapor, visando sua caracterização.

O conhecimento de dados de ELV é fundamental para projeto e operação de processos que envolvem este fenômeno, tais como unidades de separação. A determinação de dados fidedignos esta diretamente relacionada com a escolha de um método experimental adequado e também com as dificuldades operacionais que podem introduzir erros.

Além das especificações do ebuliômetro utilizado, este trabalho apresenta os equipamentos auxiliares que constitui o sistema.

2. Experimental

2.1 Aparato

A Figura 1 apresenta um esquema geral do equipamento para a obtenção dos dados de ELV, usando o método proposto da recirculação da fase vapor. É basicamente constituído de uma célula de circulação com dispositivos de medição da temperatura e pressão, e dispositivos auxiliares tais como manifold, traps, bomba de vácuo, agitador magnético, regulador de voltagem e fita de aquecimento. Além disso, o método dinâmico também é analítico e requer a utilização de instrumentos de análise tais como densímetro, refratômetro e cromatógrafo.

Este dispositivo é adequado para a caracterização de misturas via curvas de destilação, pela facilidade de amostragem do destilado e utilizado para o fracionamento de uma amostra de gasolina bruta. Os resultados são similares aos dados obtidos em destiladores padrão.

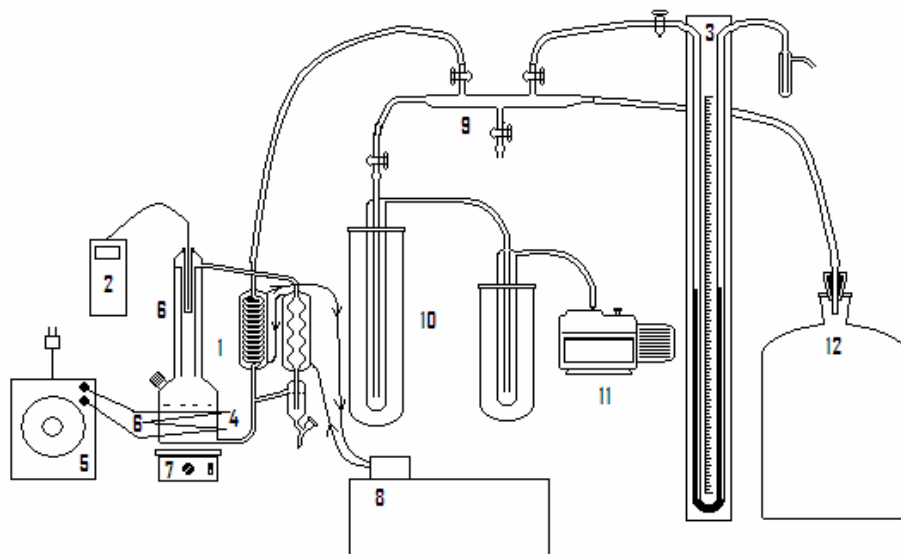


Figura 1. Dispositivos do equilíbrio líquido-vapor: (1) célula de Othmer modificada; (2) Termômetro digital PT-100 ($\pm 0,1$ K); (3) manômetro de mercúrio tipo tubo em U ($\pm 0,07$ kPa); (4) fita de aquecimento externo (200 W); (5) regulador de voltagem ou variac (0-220 V); (6) gargalo do ebuliômetro com poço para termômetro; (7) agitador magnético; (8) Banho termostático ($\pm 0,1$ K) para refrigeração dos condensadores (~ 276 K); (9) manifold; (10) traps; (11) bomba para vácuo (12) tanque pulmão (20 L).

2.2. Reagentes

Os dados apresentados na tabela 1 indicam os reagentes utilizados nas análises com sua respectiva densidade e origem.

Tabela 1. Substância, fornecedores, densidades e purezas para das substâncias em estudo.

Substância	Fornecedor	Densidade a 25,0°C (g/mL)
Gasolina s/ aditivos	Refinaria	0,79910

2.3. Procedimentos

O dispositivo composto de manifold, traps, tanque pulmão (20 L) e uma bomba de vácuo é usado para estabelecer a pressão constante no sistema. No ebulliômetro Othmer modificado coloca-se água bi-destilada para a calibração do termômetro que foi utilizado nas medidas das temperaturas de ELV dos sistemas estudados. Um agitador magnético Fisatom (100x100 mm, Mod. 752 A, Pot. 650 W_{máx}, 230) foi usado no refervedor do ebulliômetro para misturar a fase líquida e a fase vapor condensada retornada do amostrador, que foi mantida aproximadamente uma gota por segundo. O monitoramento visual da ebulição, realizado para controlar a condensação parcial ou eventual superaquecimento do sistema, requer um controle na voltagem do variac (tipo ATV-215 M). A voltagem adequada é determinada através da visualização da mistura fervente e refluxo de condensado, tanto do coletor de vapor quanto da camisa externa da própria célula.

O ebulliômetro de circulação da fase vapor também pode operar em uma faixa de pressão relativamente ampla. Porém, foi observado um limite inferior de pressão para sistemas aquosos de aproximadamente 26,7 kPa de acordo com Hála et al. (1967). A homogeneização completa da fase líquida não é garantida somente com a ebulição da mistura, e considerando que o vapor condensado está retornando ao líquido do refervedor de mistura, isto pode afetar a obtenção do estado de equilíbrio do sistema. Para reduzir estas deficiências, Othmer desenvolveu algumas modificações na célula original (Othmer, 1943 e 1948). O ebulliômetro apresentado neste trabalho provê a mistura da fase líquida por uma barra magnética.

O banho termostático (TE-184 TECNAL) após estar devidamente ligado e com a temperatura estabilizada em 3°C para a água de circulação, adiciona-se gelo nos traps, que têm como finalidade condensar os vapores arrastados pelo sistema de vácuo quando em operação, evitar perda de reagente e proteger a bomba. Após os condensadores do ebulliômetro de Othmer estarem sob refrigeração, introduz-se a mistura em torno de 150 – 200 ml em sua câmara de mistura para se adquirir um nível adequado.

Para a obtenção dos dados de ELV, após o sistema estar sob as condições de pressão e refrigeração adequadas, liga-se a fita de aquecimento externo FISATOM (Mod.5, Diâm.(cm) 1,3x120, Pot. 200 W e 230 V), para aquecimento da mistura no ebulliômetro. Quando a mistura atingir a ebulição deve-se regular a tensão na fita de aquecimento através do regulador de voltagem variac (tipo ATV-215 M) para que a temperatura da mistura fique acima do seu ponto de ebulição, aproximadamente 5°C e com isto evitar sobre aquecimento da solução. Posteriormente, aguarda-se que o sistema atinja o equilíbrio (regime permanente), o que é observado pela constância da temperatura, evaporação e refluxo de condensado para a câmara de mistura do ebulliômetro, sendo aproximadamente 60 gotas por minuto, faixa esta recomendada por Malanowski (1982) para a caracterização do estado equilíbrio. Após a mistura permanecer no estado de equilíbrio durante 30 minutos registrou-se os valores de temperatura através de um termômetro digital (PT 100 mod. nº WT 389 faixa de -50 a 260 °C) com sensor de platina na pressão ambiente. Posteriormente foram coletadas amostras das fases líquida e vapor e analisadas suas densidades por picnometria.

Para a obtenção das temperaturas de ebulição da curva de destilação da gasolina sem aditivos aguardava-se que o sistema atingisse o estado de equilíbrio na pressão constante de 760 mmHg,

3. Resultados e Discussões

3.1. Medidas do Equilíbrio Líquido-Vapor para a gasolina.

A Tabela 2 apresenta os dados de equilíbrio, à pressão 760 mmHg, da curva de destilação da gasolina sem aditivo, obtida através do ebulliômetro de Othmer modificado. Os dados de temperatura e porcentagem de volume líquido de destilado foram submetidos ao simulador HYSYS com a finalidade de estimar propriedades desconhecidas tais como temperatura do ponto de ebulição da mistura de gasolina, peso molecular, densidade, viscosidade, pressão crítica, temperatura crítica, fator acêntrico, etc., e com isso caracterizar a amostra de gasolina.

M. Acumulada	T.Vapor	Densidade	Volume
g	°C	g/cm ³	%
9,8919	130,1	0,7604	0,0816
19,8071	138,2	0,7669	0,1628
29,7159	141,8	0,7698	0,2436
39,5060	150,6	0,7712	0,3232
49,4688	155,4	0,7886	0,4025
59,4347	163,4	0,7971	0,4810
69,0485	168,6	0,7981	0,5566
78,8263	174,6	0,8061	0,6327
88,6766	185,7	0,8195	0,7081
98,7165	199,8	0,8275	0,7843
109,0506	208,9	0,8374	0,8617
118,9068	215,3	0,8461	0,9348
128,3755	223,5	0,9118	1,0000

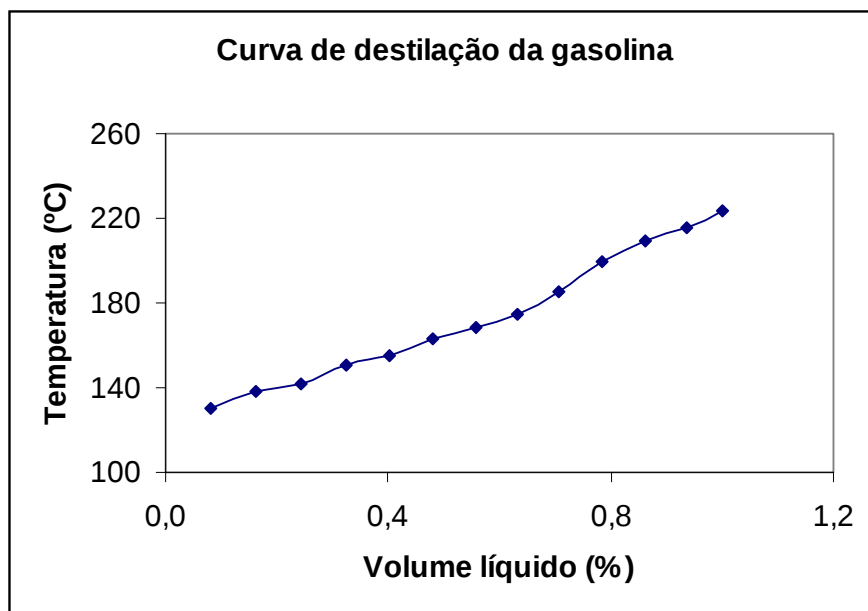
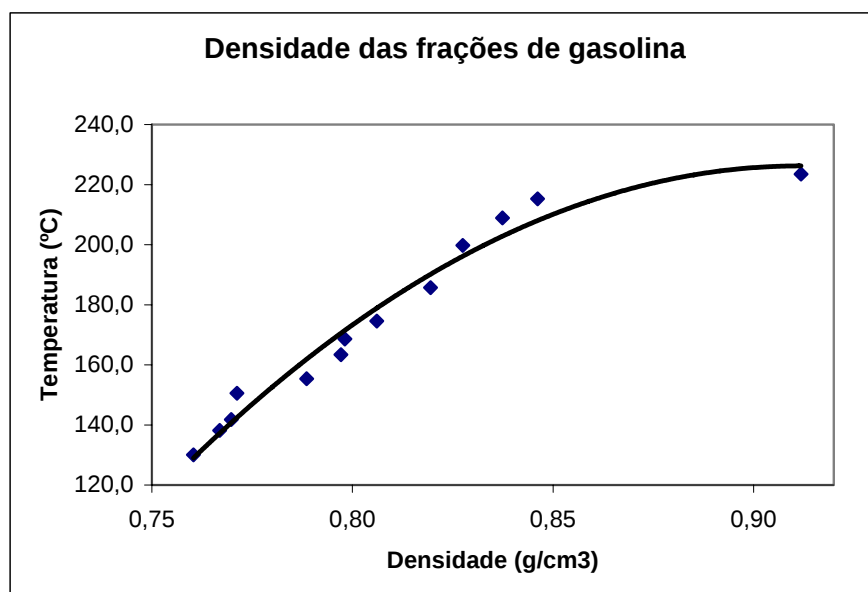


Figura 5. Diagrama Temperatura versus percentagem de volume líquido obtido na destilação da gasolina sem aditivos.



4. Conclusões

A gasolina sem aditivos, obtida de refinaria, onde as frações mais leves foram evaporadas devido a problemas na sua estocagem e consequentemente houve o aumento no seu ponto de ebulição inicial, foi possível a obtenção da sua curva de destilação através da célula de circulação e dados de densidade por picnometria, permitindo a caracterização da mesma, de forma similar aos destiladores padrão, e outras propriedades associadas podem também ser facilmente obtidos. Essas informações podem ser inseridas em simuladores de processos como o Hysys (Hyprotech, 2001) para a devida caracterização e utilização nos cálculos desejados.

5. 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.

6. Bibliografia

- HÁLA, E, PICK J., VILÍM, O. Vapor-Liquid Equilibrium, *Pergamon Press*, Oxford, 1967.
HYPROTECH CENTRE LTD., HYSYS, Version 3.0.1, Canadá: 2004.
MALANOWSKI, S. Experimental Methods for Vapour-Liquid Equilibria. Part I. Circulation Methods. *Fluid Phase Equilibria*, v. 8, p. 197. 1982.
OTHMER, D.F. *Ind. Eng. Chem. Res., Anal. Ed.*, v. 20, p. 763, 1948.
OTHMER, D.F. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 35, p. 614, 1943.