

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de P&D em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS ENVOLVIDOS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

AUTORES:

Felipe Cavalcante Pontes, Allan de Almeida Albuquerque, Luiz Stragevitch

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Pernambuco

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 9º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. Este Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material, conforme apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 9º PDPETRO.

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS ENVOLVIDOS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Abstract

In the last years, renewable energy sources have been greatly encouraged by government policies. Among these alternative sources, it is worth to mention that biodiesel enables reduction of dependence on fossil fuels. Despite this, biodiesel price compared to petroleum diesel one is a drawback, since edible oils have still been the most used raw materials. However, the use of low-prices non-edible oils and residual oils has reduced these operation costs. On the other hand, more separation operations are required making the study of phase equilibrium important in the biodiesel industry, especially in optimizing the operation conditions of the purification and separation processes. Moreover, a thorough knowledge of the vapor-liquid equilibrium (VLE) between the multicomponent mixtures involved in biodiesel production is required. In this work, a survey of VLE experimental data was carried out and a database was organized to classify the mixtures through several criteria, such as: type of mixture, type of data, pressure and temperature ranges and thermodynamic model used for correlation. To analyze the quality of the experimental measurements, methods based on the Gibbs-Duhem equation can be used. A specific method, the Redlich-Kister area test, available in the software Aspen Plus V8.8, was used to evaluate the thermodynamic consistency of the experimental data. Then, the equilibrium measures that were found to be consistent were used in the development of a thermodynamic modeling of different systems in biodiesel production. The vapor phase was considered ideal and the model adopted to represent the liquid phase was the Non-Random Two Liquid (NRTL) due to the existence of strongly polar components. The interaction parameters in the Aspen Plus V8.8 were evaluated. The database developed in this work consists of 141 mixtures involving binary, pseudobinary, ternary and pseudoternary systems, containing 4545 experimental VLE data. In the correlation of the experimental data using the NRTL model, low absolute mean deviations were obtained for pressure, temperature and vapor phase composition for the evaluated systems. Therefore, the modeling developed guarantees greater reliability in the design and simulation of liquid-vapor contact equipment involved in biodiesel production.

Keywords: Biodiesel, vapor-liquid equilibrium (VLE), NRTL, consistency test.

Introdução

O desenvolvimento de fontes renováveis de energia tem sido bastante incentivado devido às preocupações acerca do aquecimento global e ao esgotamento das reservas de petróleo diante de padrões de consumo cada vez mais intensos (VENERAL *et al.*, 2013). Dentre as fontes alternativas destaca-se o biodiesel, biocombustível produzido a partir de óleos vegetais e gorduras animais. Em comparação ao óleo diesel de petróleo, o biodiesel oferece diversas vantagens, tais como: origem renovável, baixa toxicidade e redução de emissões (SANTANDER *et al.*, 2012). No processo de produção de biodiesel, dados de equilíbrio de fases são fundamentais para garantir maior confiabilidade no projeto e na determinação das condições ótimas de operação. Porém, dados experimentais de equilíbrio para os sistemas envolvidos na produção de biodiesel são relativamente escassos (MUHAMMAD *et al.*, 2017).

O objetivo deste trabalho foi realizar um levantamento na literatura de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) para misturas de interesse na produção de biodiesel. Os dados foram empregados no desenvolvimento de uma modelagem termodinâmica rigorosa do ELV para melhor representar os processos de separação e purificação envolvidos na produção do biocombustível.

Metodologia

No levantamento de dados experimentais de ELV que tivessem importância nas etapas de separação do processo de produção de biodiesel, foi utilizada a metodologia de busca adotada por Corrêa, Ribeiro e Ceriani (2015). Também foram analisados os modelos termodinâmicos mais utilizados, as faixas de pressão e temperatura, a quantidade de dados experimentais e se foram reportados testes de consistência termodinâmica para avaliação dos dados obtidos. Os dados experimentais que não haviam sido submetidos ao teste de consistência foram analisados através do teste da área de Redlich-Kister com o auxílio do *software* Aspen Plus V8.8.

Os sistemas selecionados foram correlacionados pelo modelo *Non-Random Two-Liquid* (NRTL). A escolha do modelo NRTL foi realizada levando-se em consideração que as pressões são baixas e há a presença de componentes fortemente polares. No desenvolvimento da modelagem termodinâmica foram usados apenas os dados experimentais consistentes. A determinação dos parâmetros de interação binária do modelo NRTL a partir dos dados experimentais foi realizada de acordo com Stragevitch e d'Ávila (1997).

Resultados e Discussão

Foram selecionados 141 sistemas contendo 4545 pontos de dados experimentais de ELV. Um resumo é apresentado na Tabela 1.

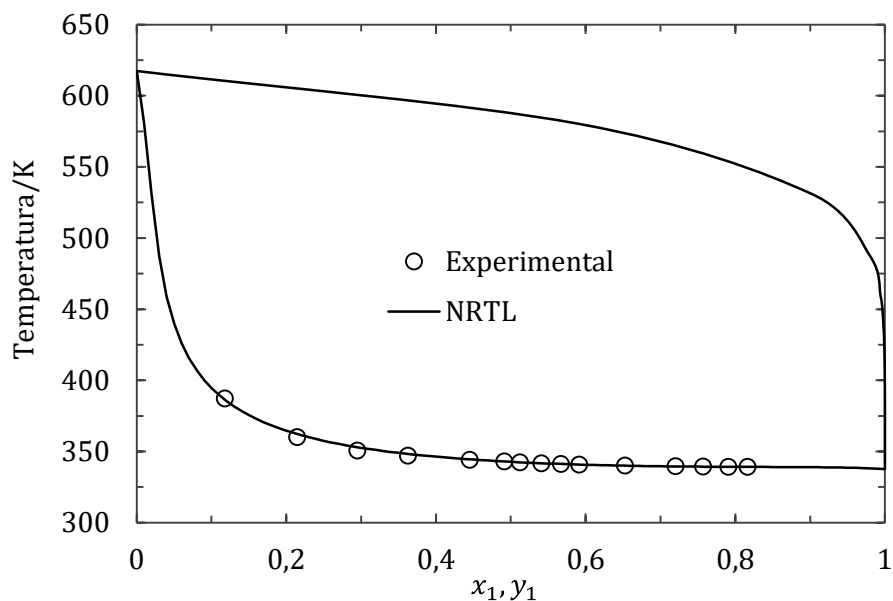
Entre as 141 misturas, 29 foram reportadas termodinamicamente consistentes em seus artigos correspondentes. Dentre os sistemas restantes, apenas 49 apresentaram dados do tipo PTxy, aplicáveis ao teste da área. Estes foram submetidos ao teste de consistência, adotando-se uma tolerância de 10%, critério padrão do Aspen Plus V8.8. A grande maioria não passou no teste.

Os conjuntos de dados do tipo pressão total (PTx) e os do tipo PTxy considerados consistentes foram usados na modelagem termodinâmica. As Figuras 1 e 2 apresentam dois sistemas como ilustração, metanol (1) + metil oleato (2) e metanol (1) + glicerol (2), respectivamente. Em relação ao primeiro sistema, metanol (1) + metil oleato (2) mostrado na Figura 1, este foi correlacionado por NRTL juntamente com outros 5 sistemas com esses mesmos componentes em outras condições de temperatura e pressão. Para a mistura metanol (1) + glicerol (2), mostrada na Figura 2, um total de 14 conjuntos de dados experimentais foram utilizados simultaneamente na correlação. Como pode ser observado nas Figuras 1 e 2, o ajuste pelo modelo NRTL foi satisfatório. Os desvios médios absolutos obtidos são mostrados na Tabela 2.

A Tabela 2 também apresenta os desvios médios para os demais sistemas correlacionados. No caso da mistura pseudobinária metanol (1) + óleo de soja (2), o óleo de soja foi representado pela trioleína. Essa simplificação pode ter contribuído para o desvio mais acentuado relativamente aos demais sistemas. De um modo geral, a correlação foi satisfatória de modo que a modelagem desenvolvida pode ser usada na simulação do processo com maior confiabilidade.

Tabela 1 – Classificação dos dados experimentais dos sistemas envolvidos na produção de biodiesel.

Mistura	Número de sistemas	Número de pontos experimentais
Álcool/Água	6	130
Álcool/Glicerol	13	599
Água/Glicerol	6	283
Ácido graxo/Ácido graxo	10	92
Ácido graxo/Éster graxo	1	9
Álcool/Éster graxo	40	1074
Água/Éster graxo	1	8
Éster graxo/Éster graxo	24	481
Álcool/Triglicerídeo	3	46
Ácido graxo/Monoacilglicerol	1	24
Éster graxo/Monoacilglicerol	1	22
Álcool/Ácido graxo	2	25
Álcool/Óleo vegetal ^a	6	387
Álcool/Biodiesel ^a	9	914
Álcool/Glicerol/Água	3	84
Álcool/Éster graxo/Éster graxo	1	34
Álcool/Glicerol/Éster graxo	3	51
Álcool/Biodiesel/Água ^b	4	100
Álcool/Biodiesel/Glicerol ^b	5	134
Álcool/Biodiesel/Óleo vegetal ^b	2	48
Total	141	4545

^a Pseudobinária^b PseudoternáriaFigura 1 – Diagrama de fases de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário metanol (1) + metil oleato (2). Dados experimentais de Oliveira *et al.* (2010).

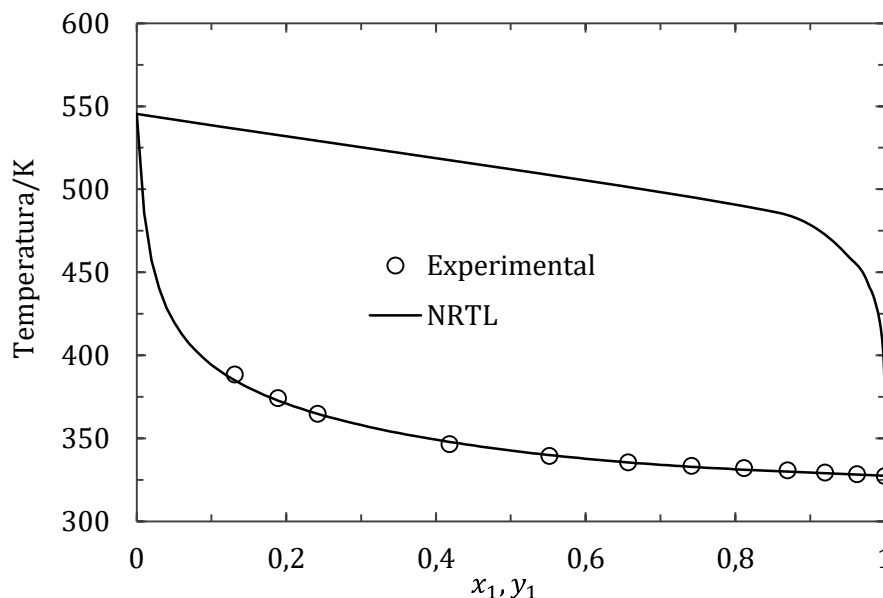


Figura 2 – Diagrama de fases de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário metanol (1) + glicerol (2). Dados experimentais de Venerál *et al.* (2012).

Tabela 2 – Desvios médios absolutos globais da pressão dos sistemas correlacionados.

Sistema	Temperatura/K	Pressão/kPa	Desvio médio absoluto na pressão/kPa
Metanol + oleato de metila	309 a 435	30 a 101,3	1,59
Metanol + glicerol	282 a 522	6,7 a 66,7	1,41
Metanol + água	338 a 373	101,3	1,05
Metanol + ácido oleico	318	2,9 a 44,5	0,61
Metanol + óleo de soja ^a	348 a 373	21,4 a 352,7	4,83
Etanol + água	344 a 349	77,33	2,22
Glicerol + água	273 a 428	0,029 a 69,77	0,26

^a Óleo de soja foi considerado como trioleína.

Conclusões

Foi elaborado um amplo banco de dados de ELV, contendo 4545 dados experimentais de 141 misturas distintas. Os sistemas que não tiveram os testes de consistência reportados nas referências originais foram submetidos ao teste da área de Redlich-Kister do Aspen Plus V8.8. A correlação dos dados experimentais utilizando o modelo NRTL foi satisfatória. O conjunto de parâmetros de interação binária obtido pode ser empregado com maior confiabilidade nas etapas de projeto e simulação de equipamentos de separação líquido-vapor envolvidos na produção do biodiesel.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro da FINEP. F.C.P. também agradece ao CNPq a concessão de uma bolsa PIBIC. A.A.A. também agradece à CAPES pela concessão de uma bolsa de pós-graduação.

Referências Bibliográficas

CORRÊA, L. F. F.; RIBEIRO, L. F. J.; CERIANI, R.; *Levantamento de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido de sistemas graxos e biodiesel*, p. 16304-16311. In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014 [= Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2]. São Paulo: Blucher, 2015.

MUHAMMAD, F.; OLIVEIRA, M. B.; PIGNAT, P.; JAUBERT, J-N.; PINHO, S. P.; CONIGLIO, L. *Phase equilibrium data and modeling of ethylic biodiesel, with application to a non-edible vegetable oil*. Fuel, v. 203, p. 633-641, 2017.

OLIVEIRA, M. B.; MIGUEL, S. I.; QUEIMADA, A. J.; COUTINHO, A. J. P. *Phase equilibria of ester + alcohol systems and their description with the cubic-plus-association equation of state*. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 49, p. 3452-3458, 2010.

SANTANDER, C. M. G.; RUEDA, S. M. G.; SILVA, N. L.; CAMARGO, C. L.; KIECKBUSCH, T. G.; MACIEL, M. R. W. *Measurements of normal boiling points of fatty acid ethyl esters and triacylglycerols by thermogravimetric analysis*. Fuel, v. 92, p. 158-161, 2012.

STRAGEVITCH, L; D'ÁVILA, S. G. *Application of a generalized maximum likelihood method in the reduction of multicomponent liquid-liquid equilibrium data*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 14, p. 41-52, 1997.

VENERAL, J. G.; BENAZZI, T.; MAZUTTI, M.A.; VOLL, F. A. P.; CARDOZO-FILHO, L.; CORAZZA, M. L.; GUIRARDELLO, R.; OLIVEIRA, J. V. *Thermophysical properties of biodiesel and related systems. Part I. Vapour-liquid equilibrium at low pressures of binary and ternary systems involving methanol, ethanol, glycerol, water and NaCl*. The Journal of Chemical Thermodynamics, v. 58, p. 398-404, 2012.

VENERAL, J. G.; JUNIOR, D. L. R.; MAZUTTI, M. A.; VOLL, F. A. P.; CARDOZO-FILHO, L.; CORAZZA, M. L.; SILVA, E. A.; OLIVEIRA, J. V. *Thermophysical properties of biodiesel and related systems: Low-pressure vapor + liquid equilibrium of methyl/ethyl soybean biodiesel*. The Journal of Chemical Thermodynamics, v. 64, p. 65-70, 2013.