

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR ISOBÁRICO PARA O SISTEMA BINÁRIO ÁCIDO PROPANÓICO ($C_3H_6O_2$) E ÁGUA (H_2O)

M.K.S. MONTEIRO¹ e I.F.R. BRUNELLI²

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

² Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: mayra.kerolly@gmail.com

RESUMO – Um estudo a respeito da correlação e predição dos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) para o sistema binário isobárico (1,01325bar), ácido propanoico e água, foi realizado neste trabalho. Primeiramente, realizou-se o teste de consistência dos dados através do teste de área, onde neste caso os dados isobáricos foram considerados dados aplicáveis para trabalhos onde alta precisão não é requerida. Em seguida, realizou-se a predição do comportamento dos dados experimentais utilizando o programa computacional SPECS v5.63, onde este teve o objetivo de avaliar se os modelos termodinâmicos descreveram satisfatoriamente os dados experimentais. Quanto aos modelos termodinâmicos, inicialmente, utilizou-se uma combinação do modelo UNIFAC com a equação de estado do tipo SRK (Soave-Redlich-Kwong) que calcula os parâmetros de ambas as fases combinada com a regra de mistura MHV2 (Huron Vidal Modificada), já o segundo modelo é o de Hildebrand & Scatchard que irá estimar os coeficientes de atividade. A correlação mostrou que o modelo de Hildebrand & Scatchard foi o que apresentou maiores desvios em relação ao comportamento dos dados experimentais, portanto o modelo SRK+MVH2+UNIFAC descreveu melhor tal comportamento.

1. INTRODUÇÃO

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 (OLIVEIRA, 2003).

Os testes de consistência termodinâmica para dados de equilíbrio de fases ELV são frequentemente empregados para comprovar a veracidade e confiabilidade dos valores obtidos experimentalmente. Para isso, faz-se uso de técnicas computacionais e numéricas associadas a modelos termodinâmicos e abordagens específicas e, assim, analisam-se os dados a fim de investigar a sua consistência sob a ótica termodinâmica. 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 (RAMIREZ et al, 2015).

Visando analisar e explorar os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema ácido propanoico e água, o presente trabalho propõe testar a veracidade dos dados experimentais pelo teste de consistência de área, e realizar previsões do sistema com a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK) utilizando a regra de mistura modificada de Huron-Vidal de segunda ordem, com modelo de coeficiente de atividade UNIFAC, com função de pressão de vapor de Mathias-Copeman Parameters, e com o modelo de Hildebrand & Scatchard.

2. METODOLOGIA

O desenvolvimento deste trabalho consistiu em realizar busca de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema ácido propanoico e água, testar a consistência destes dados, e encontrar um modelo termodinâmico capaz de prever o comportamento termodinâmico destes. Os dados experimentais foram encontrados no artigo de Tetsuo *et al.*, 1963.

2.1. Teste de consistência

2.1.1. Teste de consistência da área: O teste de consistência de área inter-relaciona os coeficientes de atividade dos componentes da mistura, baseando-se em correlações derivadas da equação de Gibbs- Duhem. O teste foi realizado pelo software Microsoft Office Excel em conjunto com o software SPECS v5.63. Primeiramente os dados experimentais foram inseridos no SPECS v5.63 para obtenção dos coeficientes de fugacidade dos componentes, e então utilizou-se as Equações 1 e 2 para obtenção dos coeficientes de atividade.

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

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

Onde V_i^L é o volume do líquido saturado do componente i puro, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura do sistema, P é a pressão do sistema, P_i^{sat} é a pressão de vapor do componente i puro, x_i é a fração molar do componente i na fase líquida, γ_i é o coeficiente de atividade do componente i, ϕ_i^{sat} é o coeficiente de fugacidade do vapor do componente i puro, y_i é a fração molar do componente i na fase vapor e $\hat{\phi}_i^V$ é o coeficiente de fugacidade na fase vapor do componente i. Tendo os coeficientes de atividade dos dois componentes nas diferentes pressões, foi gerado um gráfico $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 . Com isso, a consistência dos dados é avaliada conforme tabela sugerida por Smith et al. 1982.

2.2. Predição dos dados de equilíbrio líquido-vapor

2.2.1. Modelo de Soave-Redlich-Kwong associada à regra de mistura modificada de Huron-Vidal de segunda ordem, com modelo de coeficiente de atividade UNIFAC: A predição dos dados de equilíbrio líquido-vapor com o modelo Soave-Redlich-Kwong (SRK) utilizando a regra de mistura modificada de Huron-Vidal de segunda ordem, com modelo de coeficiente de atividade UNIFAC, e função de pressão de vapor de Mathias-Copeman Parameters, foi realizada pelo software SPECS v5.63. Especificado o modelo foram gerados os dados de equilíbrio líquido-vapor, e estes foram comparados com os dados experimentais de modo a verificar se descrevem bem o sistema.

2.2.2. Modelo de Hildebrand & Scatchard: A predição dos dados de equilíbrio líquido-vapor com o modelo de Hildebrand & Scatchard foi realizada utilizando o software Microsoft Office Excel, seguindo as Equações 3, 4, 5 e 6.

$$RT \ln \gamma_1 = v_1 \phi_2^2 [\delta_1 - \delta_2]^2 \quad [3]$$

$$RT \ln \gamma_2 = v_2 \phi_1^2 [\delta_1 - \delta_2]^2 \quad [4]$$

Sendo γ_1 e γ_2 os coeficientes de atividade dos componentes 1 e 2, v_1 e v_2 os volumes específicos dos componente 1 e 2, ϕ_1^2 e ϕ_2^2 os quadrados dos coeficientes de fugacidade dos componentes 1 e 2 e, δ_1 e δ_2 os parâmetros de solubilidade do componentes 1 e 2.

$$P_c = \sum_{i=1}^2 \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp \left[\frac{V_i^L}{RT} (P_c - P_i^{sat}) \right]}{\hat{\phi}_i^V} \quad [5]$$

$$y_i^c = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_c} \quad [6]$$

Onde P_c é a pressão crítica e y_i^c é a fração molar da fase gasosa do componente na pressão crítica.

2.3. Cálculo do erro

Os resultados das predições foram avaliados calculando-se os desvios entre os dados obtidos pelos programas computacionais e o encontrado na literatura. O desvio absoluto foi obtido pela Equação 7 e o desvio relativo percentual pela Equação 8.

$$E_{abs} = valor_{exp} - valor_{teórico} \quad [7]$$

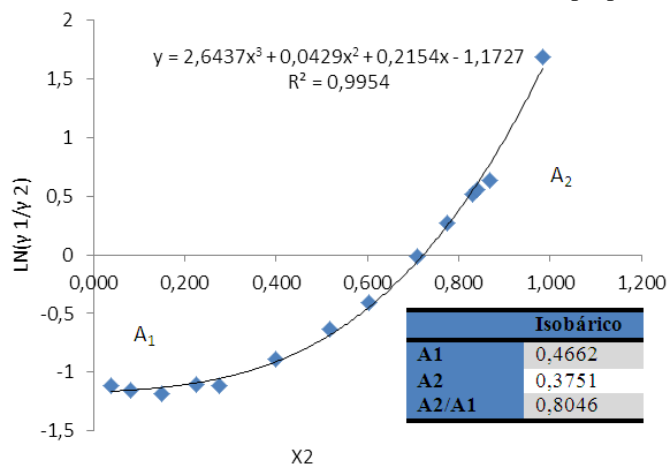
$$E_r(\%) = \frac{valor_{exp} - valor_{teórico}}{valor_{exp}} * 100 \quad [8]$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Teste de consistência

Para realização do teste de área foi necessário realizar a correção da pressão sobre a fugacidade dos componentes, uma vez que, o sistema encontra-se a altas pressões, não possuindo o comportamento ideal. Plotando-se o diagrama do logaritmo da razão dos coeficientes de atividade do componente 1 e 2 em função da fração molar da fase líquida, $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 , realizou-se o ajuste da curva onde observou-se que o que melhor a representou foi o polinômio de segunda ordem, em seguida foi calculada a razão entre a área menor e a área maior formada pela curva acima e abaixo do eixo das abscissas, como representada na Fig. 1.

Figura 1 – Diagrama do teste de consistência de área do sistema ácido propanoico (1) – água (2).

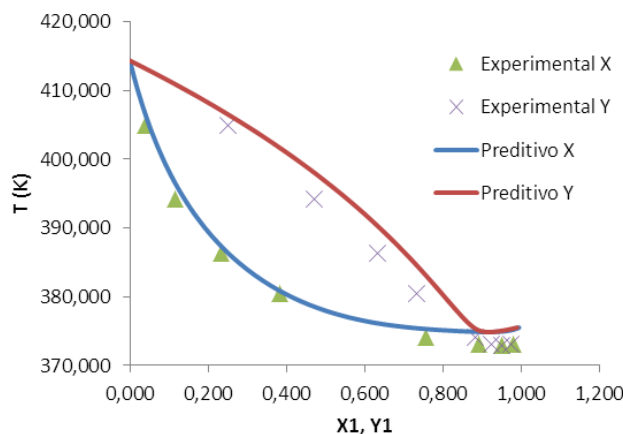


A tabela presente na Fig. 1 mostra os valores de áreas calculados, bem como a razão entre elas. Então, percebe-se que os dados experimentais isobáricos são consistentes pelo teste da área segundo Smith et al. 1982, caracterizando dados aplicáveis para trabalhos onde alta precisão não é requerida.

3.2 Predições dos dados do ELV para o sistema Água (1) + Ácido Propanoico (2)

Para a predição dos dados de equilíbrio utilizando o software SPECS v5.63, plotou-se os dados calculados e estes foram comparados aos dados experimentais para o sistema binário estudado. Estudou-se uma abordagem ϕ - ϕ , onde ambas as fases utilizaram a mesma equação de estado do tipo SRK, combinada com a regra de mistura MHV2, que utiliza o modelo UNIFAC de 1 coeficiente 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 Fig. 2.

Figura 2 - Comparação dos dados experimentais e dos dados calculados pelo modelo SRK+MHV2 para o ELV da mistura Água (1) e Ácido Propanoico (2) a pressão de 1,01325bar.



A segunda abordagem adotada para o cálculo dos dados de equilíbrio para o sistema estudado foi o modelo de coeficiente de atividade preditivo de Hildebrand & Scatchard (Prausnitz *et al.*, 2004), assumindo a fase vapor ideal. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2 - Estimativa dos coeficientes de atividade de Hildebrand&Scatchard e calculo da composição da fase vapor para P=1,01325 bar.

γ_1	γ_2	Y1 Cal.	Y1 Exp.
1,425	1	0,001	0,252
1,419	1,002	0,005	0,471
1,394	1,008	0,011	0,633
1,349	1,031	0,018	0,733
1,151	1,359	0,035	0,882
1,052	1,885	0,041	0,925
1,015	1,379	0,044	0,95
1,003	1,757	0,045	0,974

Analisando a Tabela 2 é possível perceber que os coeficientes de atividade obtidos se afastam consideravelmente da unidade mostrando que o modelo de cálculo utilizado não descreve bem a fase líquida. Isto se deve ao fato de que a equação de Hildebrand & Scatchard é indicada para sistema com soluções regulares, onde estas são definidas como aquelas 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.

A interpretação da Fig. 2 foi analisada qualitativamente em relação à predição de dados de equilíbrio em comparação aos dados experimentais obtidos na literatura. Assim utilizando ainda o software SPECS v5.63, para o primeiro modelo estudado, e o Excel para o segundo modelo, foi realizado uma estimativa de parâmetros para os dois modelos onde obteve-se os valores dos desvio relativos da idealidade no cálculo da pressão e composição da fase vapor apresentados na tabela 3.

Tabela 3- Resultados dos desvios relativos (%) em relação aos dados experimentais

Modelo	Erro _r Y _{ácido}	Erro _r P
UNIFAC (1coef.) + SRK+ MHV2 à 453,20 K	0,3105	0,2018
Hildebrand & Scatchard à 453,20 K	0,9660	0,1689

A tabela 3 nos apresenta os resultados das estimativas de erros médios na predição de dados de equilíbrio para o sistema estudado em comparação aos dados experimentais. Podemos notar que o erro em relação ao cálculo da composição da fase vapor no primeiro modelo aplicado na predição dos dados, apresentou valores menores quando comparado ao erro calculado no segundo modelo. Assim, o segundo se mostrou menos adequado em comparação ao primeiro modelo testado, e isso se deve ao fato dele ser aplicado para soluções regulares. Com relação ao primeiro, WEI et al. 2000 afirmou que a regra de mistura de Huron-Vidal representa uma melhoria sobre as regras de mistura quadráticas, tornando possível correlacionar o equilíbrio líquido-vapor para sistemas altamente não ideais com boa precisão.

4. CONCLUSÃO

Na aplicação do teste de área observamos que os dados isobáricos foram consistentes termodinamicamente sendo aplicáveis para trabalhos onde alta precisão não é requerida. A predição dos dados de equilíbrio do sistema estudado, ácido propanoico e água, realizado no primeiro modelo, SRK+MVH2+UNIFAC, se mostrou satisfatório apresentando erros médios inferiores aos apresentados pelo modelo de Hildebrand & Scatchard. Isso decorre do fato deste ser utilizado para soluções regulares e aquele para soluções não ideais.

5. REFERÊNCIA

- OLIVEIRA, H. N. M. Determinação de dados de equilíbrio líquido vapor para sistema hidrocarbonetos e desenvolvimento de uma nova célula dinâmica. Tese (Doutorado em Engenharia Química), 189 f, UFRN, Natal, 2003.
- PRAUSNITZ, J. M.; TAVARES, F. W. Thermodynamics of fluid-phase equilibria for standard chemical engineering operations. *AIChE Journal* April, V. 50, nº 4, 2004.
- RAMIREZ, R. L.A.; SÁNCHEZ, G.F.; SANTOS, CD.R. LEEKE, A.G. Vapour-liquid equilibrium of propanoic acid +water at 423.2, 453.2 and 483.2 K from 1.87 to 19.38 bar. Experimental and modelling with PR, CPA, PC-SAFT and PCP-SAFT. *Fluid Phase Equilibria*. V. 388, p. 151–159, 2015.
- SMITH, B.D. e SRIVASTAV, A.R. Thermodynamic data for pure compounds. *Physical Sciences* 25, Part A Hydrocarbons and Ketones, Elsevier, 1982.
- TETSUO, I.; YOSHIDA, F. Vapor-liquid equilibria of water-lower fatty acid systems: water-formic acid, water-acetic acid and water-propionic acid. *J. Chem. Eng.*, v.3, p. 315–320, 1963.
- WEI, Y. S.; SADUS, R. J. Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria. *AIChE Journal*, v. 46, p. 169-196, 2000.