

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR ISOBÁRICO E ISOTÉRMICO PARA O SISTEMA BINÁRIO ÁGUA (1) E MONOETILENOGLICOL (2)

Cleitiane da Costa Nogueira¹, Ana Laura Oliveira de Sá Leitão², Patrícia Maria Rocha³, Jéssyca Emanuella Saraiva Pereira⁴

^{1,2,3,4}Universidade Federal do Rio de Grande do Norte, Unidade Acadêmica de Engenharia Química –

cleitiane_eq@hotmail.com, analaorasaleitao@hotmail.com, pattyroch@hotmail.com,
jessycaemanuella@hotmail.com.

RESUMO

Um grande problema relacionado à exploração e produção de gás natural é a formação de hidratos de gás. Esses hidratos são estruturas cristalinas que podem diminuir ou até mesmo impedir os processos de obtenção do gás. Visando evitar a formação destes, uma prática utilizada na indústria de petróleo é a injeção de inibidores de hidratos, como exemplo o monoetilenoglicol (MEG), o qual é utilizado devido a sua baixa pressão de vapor e total solubilidade em água. Logo, tendo em vista aprimorar uma unidade de regeneração do MEG, analisou-se o comportamento do binário MEG e água, através do estudo da adequação de modelos termodinâmicos a dados experimentais. Neste estudo verificou-se a consistência dos dados experimentais isobáricos ($P=101,33$ kPa) e isotérmicos ($T = 343,15$ K) do sistema de água (1) e MEG (2) através dos testes de área e desvios, em seguida, a predição foi feita a partir dos dados experimentais, utilizando o modelo de coeficiente de atividade UNIFAC combinado com a equação de estado SRK CPA, um segundo modelo utilizando a EDE SRK CPA conjugado com a regra de mistura QRM/K e, por último o modelo do coeficiente de atividade com a equação de Hildebrand & Scatchard. Observou-se que o primeiro modelo conseguiu descrever satisfatoriamente os dados experimentais tanto para o sistema isotérmico quanto para o isobárico, apresentando erros mais baixos em relação ao segundo modelo, de 0,28 e 0,04, para pressão constante e temperatura constante, respectivamente. Quanto ao modelo de Hildebrand & Scatchard, a predição não foi satisfatória.

Palavras-chaves: Modelos termodinâmicos, água, MEG, predição.

1. INTRODUÇÃO

As composições de equilíbrio entre duas fases são frequentemente muito diferentes entre si e é exatamente esta diferença que permite a separação das misturas através de destilação, extração e de outras operações de contato entre fases [PRAUSNITZ *et al.*, 1999]. Entre os processos de separação

utilizados na indústria química, a destilação é considerado como um dos mais importantes. A descrição quantitativa desse processo de separação baseia-se na ocorrência do equilíbrio termodinâmico entre as fases presentes.

Na prática industrial, as fases coexistentes mais comuns são o líquido e o vapor, embora também sejam encontrados

sistemas líquido/líquido, vapor/sólido e líquido/sólido [SMITH *et al.*, 2000]. A modelagem e simulação, bem como o projeto de uma planta, requerem propriedades termodinâmicas, como coeficientes de atividade, que admitam caracterizar e descrever o comportamento do sistema como um todo. Logo, é de suma importância medir dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) confiáveis [LOPES, 2001]. Esses dados permitem a elaboração de diagramas de fases dos sistemas envolvidos, fornecendo não só as informações primárias ao engenheiro para o projeto e operação de unidades de separação, como também para desenvolver novos métodos de correlação e predição, bem como para testar as teorias de misturas e as aplicações em simuladores [OLIVEIRA, 2003]. O presente trabalho tem por objetivo estudar a modelagem e simulação do sistema binário, Água - Monoetilenoglicol (MEG), na forma isobárica e isotérmica, respectivamente.

2. METODOLOGIA

Para a modelagem e simulação termodinâmica do sistema Água (1) + Monoetilenoglicol (2) foram escolhidos da literatura um conjunto de dados de equilíbrio isobárico e isotérmico. As Tabelas 1 e 2 apresentam, respectivamente, os dados experimentais de equilíbrio que foram

retirados de estudos apresentados nos trabalhos de Kamihama *et al.*, (2012) e Chiavone-Filho *et al.*, (1993).

Tabela 1: Dados experimentais isobáricos para o sistema Água (1) + Monoetilenoglicol (2) (P = 101,33 kPa).

T (K)	X ₁	Y ₁
470,39	0	0
462,57	0,02	0,227
448,77	0,063	0,527
438,69	0,104	0,681
433,60	0,128	0,742
426,70	0,167	0,810
422,03	0,197	0,848
415,27	0,250	0,892
411,98	0,279	0,91
408,00	0,317	0,928
405,33	0,346	0,939
400,18	0,409	0,956
397,27	0,444	0,964
393,53	0,501	0,973
390,22	0,557	0,980
384,51	0,674	0,989
381,51	0,747	0,993
379,47	0,797	0,995
377,30	0,861	0,997
376,05	0,900	0,998
373,15	1,000	1,000

Tabela 2: Dados experimentais isotérmicos para o sistema Água (1) + MEG (2).

P (kPa)	X ₁	Y ₁
0,3630	0,0000	0,0000
6,0530	0,1986	0,9562
7,3910	0,2419	0,9654
8,4170	0,2784	0,9729
9,9260	0,3264	0,9770
11,140	0,3670	0,9805
13,500	0,4420	0,9858
15,017	0,4892	0,9875
16,557	0,5385	0,9905
18,027	0,5873	0,9922
19,513	0,6300	0,9933
21,201	0,6854	0,9952



22,753	0,7316	0,9964
23,989	0,7682	0,9969
25,467	0,8144	0,9975
26,438	0,8484	0,9984
27,923	0,8921	0,9989
29,258	0,9349	0,9996
31,188	1,0000	1,0000

2.1 Teste de consistência termodinâmica dos dados experimentais

Para determinar a veracidade ou não dos dados experimentais obtidos na literatura foram feitos o teste da área e o teste dos desvios, para cada teste utilizou-se as ferramentas EXCEL e Consist, respectivamente.

2.1.1 Teste da área

Este teste assume a fase vapor ideal. Desta forma tem-se que avaliar apenas os coeficientes de atividade (γ) pelas Equações 1 e 2, a partir dos dados experimentais de ELV.

$$\gamma_1 = \frac{y_1 P}{x_1 P_1^{sat}} \quad [1]$$

$$\gamma_2 = \frac{(1-y_1)P}{(1-x_1)P_2^{sat}} \quad [2]$$

Para o cálculo da P_i^{sat} de cada componente puro foi utilizada a Equação de Antoine, representada pela Equação 3.

$$\log P^{sat} = \frac{A-B}{T(^{\circ}C)+C} \quad [3]$$

Onde A, B e C são as constantes de Antoine para cada componente puro e estas estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Constantes de Antoine para a água e o MEG, para dados de temperatura em °C e pressão de saturação em mmHg.

Componente	A	B	C
Água	7,9596	1666,2659	228,0780
MEG	8,2599	2190,3885	210,2894

Com os valores dos coeficientes de atividade calculados, é plotado o $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ em função de x_1 .

A análise da consistência dos dados de ELV baseia-se na razão entre as áreas da curva acima e abaixo de $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ igual a zero, e deve ser maior do que 0,7.

2.1.2 Teste de consistência dos desvios

Para o teste dos desvios utilizou-se o programa computacional CONSIST. Esta ferramenta fornece os desvios relativos do cálculo da pressão e da composição da fase vapor em relação aos dados experimentais, além de fornecer parâmetros importantes como os coeficientes de fugacidade e atividade. Para obtenção dos desvios é

necessário criar um arquivo de entrada, com dados experimentais T-x-y para dados isobáricos ou P-x-y, no caso de dados isotérmicos, bem como as propriedades das substâncias que formam o sistema, como temperatura crítica, pressão crítica, raio de giração médio, parâmetro de associação, momento dipolo, fator de compressibilidade crítico e parâmetro de solvatação.

2.2 Predição dos dados de ELV

A predição dos dados do ELV foi feita utilizando três modelos para os sistemas isobáricos e isotérmicos. O modelo UNIFAC 1 coeficiente combinado com a equação de estado (EDE) SRK+CPA, o modelo da EDE SRK+CPA conjugada com a regra de mistura QRM/K e por fim o modelo de Hildebrand & Scatchard. Para a predição dos dados experimentais utilizando os dois primeiros modelos (UNIFAC+SRK+CPA e SRK+CPA+QRM/K) foi utilizado o software SPECS e para o último modelo (Hildebrand & Scatchard), foi utilizado à ferramenta EXCEL.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Teste de consistência dos dados experimentais

3.1.1 Teste da área

A Figura 1 representa o teste de consistência de área para o sistema Água (1) + MEG (2) à pressão constante (101,33 kPa).

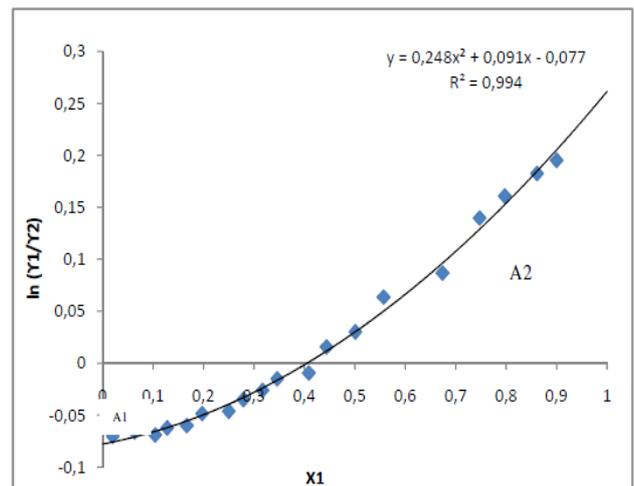


Figura 1: Teste de consistência de área para o sistema água (1) + MEG (2) à 101,33 kPa.

A consistência dos dados de ELV foi encontrada pela razão entre a área a1 e a2, através do método integral. O resultado da razão entre as áreas foi de 0,57, mostrando que o teste de área não é adequado para os dados experimentais em estudo, uma vez que os valores dos coeficientes de atividade para os componentes água e MEG são bastante próximos de 1.

3.1.2 Teste de consistência dos desvios

Utilizando o Consist foi possível obter os desvios relativos para o cálculo da fase vapor em comparação aos dados experimentais através de várias iterações realizadas pelo programa. Para os dados se

mostrarem consistentes o desvio absoluto médio em y deve ser menor que 0,01. A Tabela 4 mostra os resultados obtidos para o sistema em estudo.

Tabela 4: Teste de consistência de desvios para o sistema Água (1) + MEG (2).

	Isobárico	Isotérmico
DESVIO P	0,00303	0,00302
DESVIO Y	0,00236	0,00085

Através da tabela 5 é possível observar que tanto os dados experimentais isobáricos quanto os dados isotérmicos são consistentes, pois $\Delta y_1 < 0,01$ para ambos os sistemas.

3.2 Predição do equilíbrio líquido-vapor

Para a predição dos dados de ELV, plotou-se os gráficos com os dados simulados pelos modelos e os dados experimentais obtidos na literatura, estabelecendo uma comparação entre estes. Primeiramente, estudou-se uma abordagem gama-phi onde a fase vapor foi descrita pela equação de estado (EDE) SRK+CPA e os coeficientes de atividade foram calculados pelo modelo UNIFAC 1 coeficiente, para dados isobáricos e isotérmicos, como pode ser visto nas Figuras 2 e 3.

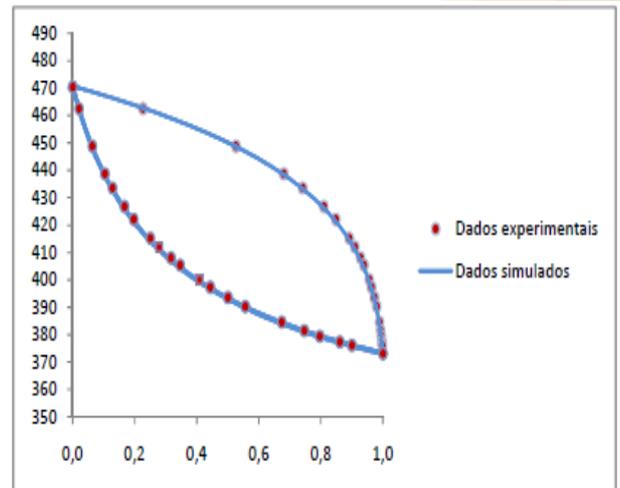


Figura 2: Comparação dos dados simulados pelo modelo SRK+CPA+UNIFAC com os dados experimentais para o sistema Água (1) + MEG (2) a 101,33 kPa.

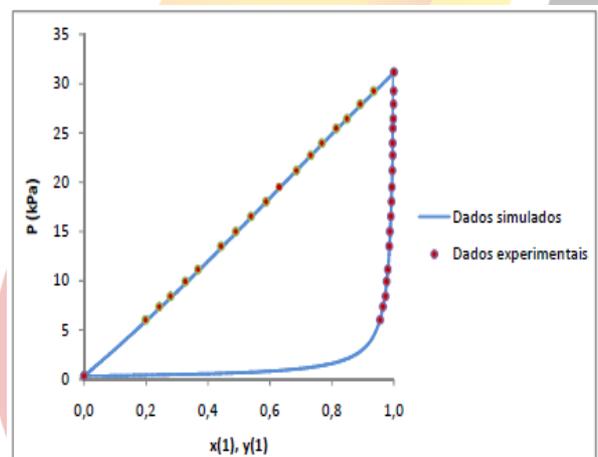


Figura 3: Comparação dos dados simulados pelo modelo SRK+CPA+UNIFAC com os dados experimentais para o sistema Água (1) + MEG (2) a 343,15 K.

Observando as Figuras 2 e 3 pode-se afirmar que o modelo aplicado é capaz de

predizer os dados experimentais do sistema binário em estudo.

Em seguida, uma segunda abordagem, fi-fi, foi utilizada também para dados a pressão e temperatura constantes. Nesse caso, ambas as fases utilizaram a mesma EDE do tipo SRK+CPA, combinada com a regra de mistura QMR/K. Foi possível observar que este modelo combinado com a regra de mistura QMR/K descreve razoavelmente os dados experimentais do sistema estudado, como mostra as Figuras 4 e 5.

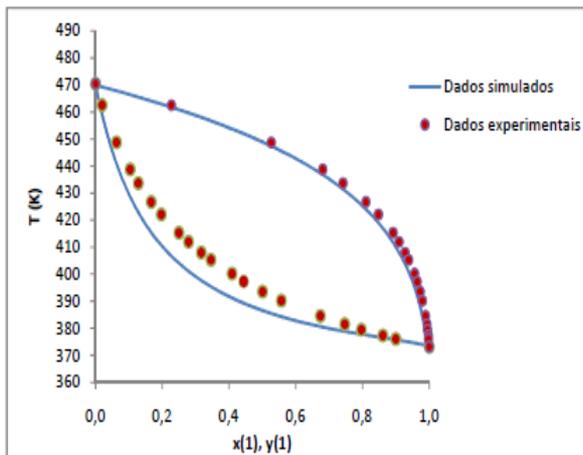


Figura 4: Comparação dos dados simulados pelo modelo SRK+CPA com os dados experimentais para o sistema Água (1) + MEG (2) a 101,33 kPa.

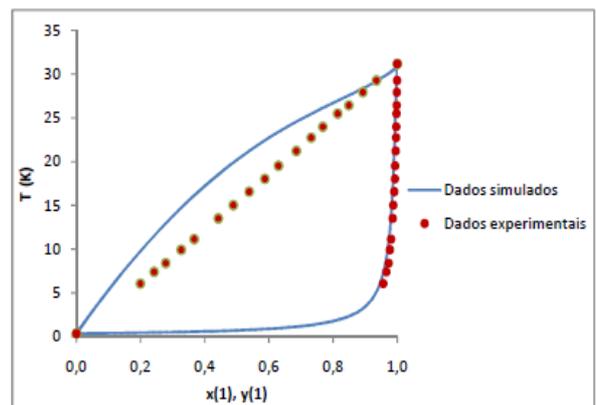


Figura 5: Comparação dos dados simulados pelo modelo SRK+CPA com os dados experimentais para o sistema Água (1) + MEG (2) a 343,15 K.

No geral, observando as Figuras 2, 3, 4 e 5, percebe-se que o modelo UNIFAC 1 coeficiente aliado à equação SRK+CPA melhor prediz os dados experimentais, tanto para o sistema isobárico quanto para o isotérmico. Isso pode ser mais bem visualizado na Tabela 5, a qual apresenta os valores dos desvios relativos no cálculo da temperatura, pressão e composição da fase vapor. apresentou resultados satisfatórios, uma vez que para o teste dos desvios os dados estão de acordo com a classificação de Smith *et al.* (1982). No que diz respeito à predição dos

Tabela 5: Desvios relativos (%) em relação aos dados experimentais.

MODELO	ERRO Y1 (%)	ERRO P (%)	ERRO T (%)
SRK+CPA+UNIFAC 1 coef (P cte)	0,28	-	0,03
SRK+CPA+UNIFAC 1 coef (T cte)	0,04	0,67	-
SRK+CPA+QMR/K (P cte)	0,42	-	0,17

Para a predição dos dados de ELV utilizando o modelo de Hildebrand & Scatchard, o qual assume a fase vapor como ideal, observou-se que este não é adequado para descrever os dados experimentais. Isto é justificado pelo fato de que a equação de Hildebrand & Scatchard é indicada para sistema com soluções regulares, onde a variação da entropia é a mesma que a de uma solução ideal, entretanto para uma solução regular de Hildebrand esta variação não é nula. Logo, como o sistema em estudo é uma solução não ideal esta equação não se aplica para o cálculo do coeficiente de atividade.

4. CONCLUSÃO

Com esse estudo foi possível concluir que o teste de consistência termodinâmica dos dados experimentais, de maneira geral,

dados de equilíbrio do sistema Água (1) + MEG (2), o modelo que melhor descreveu os dados experimentais, isobáricos e isotérmicos, foi o modelo UNIFAC 1 coeficiente combinado com a equação de estado SRK+CPA, apresentando erros com valores inferiores quando comparados ao modelo de EDE SRK+CPA conjugada com a regra de mistura QRM/K. Ainda foi possível concluir que o terceiro modelo abordado, Hildebrand & Scatchard, não descreve de maneira

satisfatória os dados experimentais do sistema binário em estudo.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos a CAPES e CNPq pela estrutura física e apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHIAVONE-FILHO, O.; PROUSTJ, P.; RASMUSSEN, P. *Vapor-Liquid Equilibria for Glycol Ether + Water Systems*. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 38, p. 128-131, 1993.

KAMIHAMA, N.; MATSUDA, H.; KURIHARA, K., TOCHIGI, K.; OBA S. *Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Ethanol + Water + Ethylene Glycol and Its Constituent Three Binary Systems*. J. Chem. Eng. Data, v. 57, p. 339-344, 2012.

LOPES, Francisco Wendell Bezerra. *Equilíbrio líquido-vapor, densidade e volume de excesso para sistemas hidrocarbonetos*. 2001, 34 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal-RN.

OLIVEIRA, H. N. *Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas hidrocarbonetos e de uma nova célula dinâmica*. 2003, 162f. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio grande do Norte, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Natal-RN.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*. 3ªed. New Jersey: Prentice Hall, 1999.

Smith, J.M.; Van Ness, H.C.; Abbott, M.M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 5ª Edição. LTC Editora, 2000.

