



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

PROJETO DE EBULIÔMETROS DE CIRCULAÇÃO DA FASE VAPOR E TESTES COM MISTURAS DE DODECANO+TWEEN 20 E CURVA DE DESTILAÇÃO DE GASOLINA

Humberto N.M. Oliveira (Dr-PRH-ANP 14), Cristian Kelly Moraes de Lima, André Luís N. Mota (IC-PRH-ANP 14), Afonso Avelino Dantas Neto e Osvaldo Chiavone-Filho

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

Resumo – Este trabalho apresenta um dispositivo para medir dados de equilíbrio vapor-líquido (ELV) para baixas pressões, de fácil construção e baixo custo. O ebuliômetro proposto, todo em vidro, é uma modificação do tipo Othmer que recircula somente a fase de vapor. As dimensões e especificações do refervedor, célula de equilíbrio, condensador, amostradores das fases líquida e vapor, conexões e tubos, foram projetadas de modo que o estado de regime permanente é facilmente obtido e que possa ser aplicado tanto para soluções concentradas como diluídas. O aquecimento é realizado por uma resistência externa, tipo fita, que é ajustada através de um regulador de voltagem. As resoluções exigidas de leitura de temperatura e pressão são pelo menos 0,1 K e 0,07 kPa, respectivamente. A simplicidade e eficiência do dispositivo foram demonstradas pelas medidas de dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema aquoso binário com acetona. Duas versões de amostragem da fase vapor são apresentadas e testadas para a determinação de dados de pressão de vapor do dodecano com tensoativo TWEEN 20 e para a caracterização da gasolina através da curva de destilação. Com base nos resultados os projetos dos ebuliômetros e os procedimentos experimentais demonstraram eficiência, baixo custo e ampla faixa de aplicação, inclusive para a caracterização de frações relativamente leves de petróleo.

Palavras-Chave: Ebuliômetro; Equilíbrio Líquido-Vapor; Curva de Destilação; Tensoativo Tween 20.

Abstract – This work presents an apparatus to measure vapor-liquid equilibrium (VLE) data at low pressures of easy construction and low cost. The proposed all-glass ebulliometer is a modification of the Othmer type, which recirculates only the vapor phase. The dimensions and specifications of the boiler, equilibrium cell, condensers, samplers, connections and tubes were designed, in a way that the desired steady state is easily reached and 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 required resolutions of temperature and pressure are at least 0.1 K and 0.07 kPa, respectively. The simplicity and efficiency of the apparatus were demonstrated with measurements of vapor-liquid equilibrium data for the binary aqueous system with acetone. Two versions of vapor sampler are presented and tested for the determination of vapor pressure data of dodecane+tween 20 mixtures and for the characterization of gasoline through true boiling point distillation curve. Based on the results, the designed ebulliometers and the corresponding experimental procedures demonstrated to be efficient, of low cost and to cover wide range of system application, inclusive for the characterization of relatively light fractions of petroleum.

Keywords: Ebulliometer; Vapor-Liquid Equilibrium; Distillation Curve; Surfactant Tween 20.

1. Introdução

Este trabalho tem como objetivo apresentar os projetos de dois projetos de ebuliômetros de circulação da fase vapor para medir dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) à baixas pressões, caracterizados por sua simplicidade de construção e operação, bem como baixo custo.

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 está diretamente relacionada com a escolha de um método experimental adequado e também com as dificuldades operacionais que podem introduzir erros.

Hala et al. (1967) classificou os métodos experimentais para determinação de dados de ELV como: (1) destilação, (2) circulação, (3) estático, (4) orvalho e bolha e (5) fluxo. Os mais aplicados destes métodos são estáticos e circulação que são discutidos com mais detalhes na literatura (Aim e Hála, 1988; Abbott, 1986).

Métodos de circulação foram revisados por Hála (1967) e Malanowski (1982), os quais formularam as exigências de um projeto de uma célula de circulação (Macedo, 1984).

Este trabalho mostra o projeto de duas células A e B de equilíbrio com circulação da fase vapor, de fácil construção e operação, mas preocupando-se com medidas incorretas da temperatura, devido à ausência da bomba de Cottrell, no caso de circulação de ambas as fases. Cuidados no projeto e na forma de operação do dispositivo foram determinados de forma que se evita condensação parcial ou superaquecimento. Um projeto próspero de circulação de vapor foi apresentado por Othmer (1928) que gerou uma série de modificações. Hakuta (1977) apresentou uma versão do destilador de Othmer do qual este trabalho aplicou como ponto inicial.

Além das especificações da célula de Othmer modificada, este trabalho apresenta os equipamentos auxiliares, de modo que reproduções dos dispositivos podem ser executadas com uma relação de custo-benefício relativamente baixo.

São apresentados dados experimentais para o sistema aquoso com acetona, misturas de tween diluído em dodecano + Tween 20, e finalmente uma curva de destilação da gasolina sem aditivos, visando sua caracterização.

2. Experimental

2.1 Aparato

A Figura 1 apresenta um esquema geral dos equipamentos para a obtenção dos dados de ELV, usando o método proposto de 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, tanque pulmão, 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 para determinar as composições das fases líquida e vapor no equilíbrio.

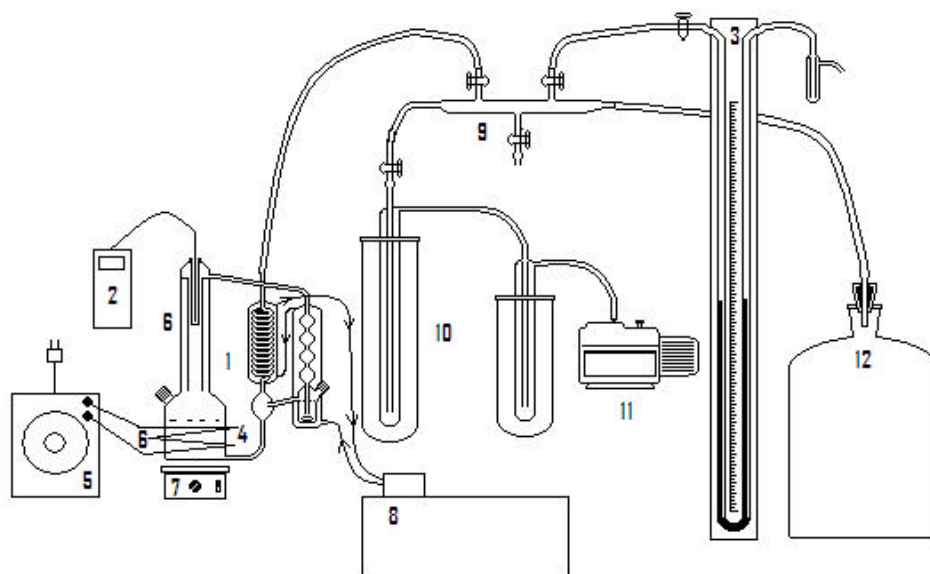


Figura 1. Dispositivos do equilíbrio líquido-vapor: (1) célula de Othmer modificada; (2) Termômetro digital PT-100 ($\pm 0,1$ K); (3) manômetro de mercúrio tipo tubo em U ($\pm 0,07$ kPa); (4) fita de aquecimento externo (200 W); (5) regulador de voltagem ou variac (0-220 V); (6) gargalo do ebuliômetro 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. Células de Circulação

A Figura 2 fornece as especificações dos dois projetos das células de circulação desenvolvidos neste trabalho. O projeto “A” trata-se de um sistema mais avançado e orientado para a determinação de dados de ELV para maior faixa de sistemas, pois o coletor de amostra da fase vapor dispõe de camisa de refrigeração para evitar vaporização, ou alteração da amostra e também de agitador. Esse projeto também dispõe de um contador de condensado, que facilita o controle da recirculação pela regulação do aquecimento. O projeto “B” é mais adequado para a caracterização via curvas de destilação, pela facilidade de amostragem do destilado. Esse projeto foi testado para caracterizar uma amostra de gasolina bruta e os resultados são similares aos dados obtidos em destiladores padrão importado de alto custo.

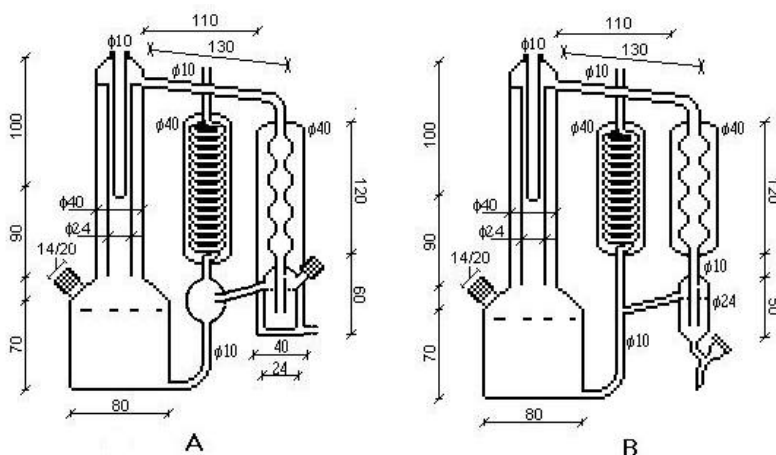


Figura 2. Ebulliômetros de circulação da fase vapor desenvolvidos; com dimensões em milímetros.

2.3. Reagentes

Os dados apresentados na tabela 1 indicam os reagentes utilizados nas análises com suas respectivas purezas e fornecedores.

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

Substância	Fornecedor	Densidade a 25,0°C (g/mL)	Pureza (%)
Água bi-destilada	Lab.termodinâmica	0,99704	-
Acetona	VE TEC	0,78658	99,6
Dodecano	Merck	0,74421	? 99
Tween 20	CPQ	1,09610	96-108
Gasolina s/ aditivos	Refinaria	0,79910	-

2.4. Procedimentos

Para assegurar que não há vazamento, submete-se o sistema a uma pressão de 20 kPa e observa-se a manutenção da pressão, dada pelo nível da coluna de mercúrio, pelo menos 30 min. 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 Wmáx, 230) foi usado no referedor 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 supraaquecimento do sistema, requer um controle na voltagem do variac (tipo ATV-215 M). Inicia-se normalmente com os componentes puros e recomenda-se a determinação da faixa de voltagem ótima a ser usada para cada substância, antes de trabalhar com as misturas. Porém, 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 referedor 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 ebuliômetro proposto neste trabalho provê a mistura da fase líquida por uma barra magnética.

O banho termostático (TE-184 TECNAL) é acionado temperatura em 3°C para a água de circulação para evitar a perda de vapores do sistema. Gelo é adicionado nos traps com a finalidade de condensar os vapores arrastados pelo sistema de vácuo quando em operação, protegendo a bomba. Após os condensadores do ebuliômetro 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 e reduz-se a pressão do sistema até a pressão de trabalho. Posteriormente, fecha-se a válvula de vácuo e desliga-se a bomba à vácuo (TE-581 TECNAL).

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 ebuliômetro. 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 fita fique acima do ponto de ebulição da mistura, aproximadamente 5°C e com isto evitar sobre super 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 ebuliômetro, sendo aproximadamente 60 gotas por minuto no contador de refluxo, faixa esta recomendada por Malanowski (1982) para a caracterização do estado equilíbrio. Após a mistura permanecer no estado equilíbrio durante 30 minutos registra-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 e sua pressão com um manômetro de mercúrio tipo tubo em U. Posteriormente, despressuriza-se o sistema à pressão ambiente e coletadas amostras das fases líquida e vapor para análise. As amostras coletadas do sistema acetona + água e gasolina aproximadamente 10 mL, foram analisadas através de um densímetro Anton Paar (modelo DMA 60).

Para obter novos pontos PT_{xy} , a composição da mistura em cada ensaio foi alterada e a pressão do sistema foi levado até o ponto desejado. Posteriormente, aguarda-se que o sistema atinja o regime permanente para se coletar a amostra e determinar o novo ponto, e assim sucessivamente até obter todos os dados de ELV para as misturas.

Inicialmente preparamos uma curva de calibração a 25 °C por densimetria para o sistema acetona+água, a partir de misturas sintéticas com composições conhecidas com o objetivo de determinar as composições das fases líquida e vapor deste sistema.

A obtenção dos dados de pressão de vapor e temperatura para o sistema em equilíbrio dodecano+Tween 20, através do ebuliômetro da figura 2A, foram realizados a várias concentrações de tween 20 e pressões.

Para a obtenção das temperaturas de ebulição da curva de destilação da gasolina sem aditivos utilizou-se o ebuliômetro da figura 2B, e aguardava-se que o sistema atingisse o estado de equilíbrio na pressão constante de 760 mmHg,

3. Resultados e Discussões

3.1 Pressão de Vapor das Substâncias Puras

As medidas de ELV foram realizadas em condições isobáricas na faixa do ebuliômetro. Estas medidas foram realizadas antes das misturas binárias, para se conhecer o comportamento e a faixa das condições operacionais.

As medidas das pressões vapor dos componentes puros representam o teste de confiabilidade do ebuliômetro e da metodologia aplicada. Para o sistema acetona+ água os valores da pressão de vapor apresentaram um desvio < 0,3 % em relação aos valores apresentados pela correlação de Anotoine da literatura (Gmehling, 1995) e também serviram para calibração do termômetro.

3.2. Medidas do Equilíbrio Líquido-Vapor pra o Sistema Acetona + Água.

As medidas do ELV para o sistema acetona+água foram realizados à pressão constante de 93,33 kPa. O teste de consistência termodinâmica dos desvios com o modelo UNIQUAC dos dados obtidos de temperatura versus composição a pressão constante apresentados na figura 3 foram satisfatórios ($\gamma = 0,009$). Os dados registrados por Ernst et al. (1932) a 101,326 kPa estão também plotados para mostrar a concordância dos dados observados principalmente em termos da curva $T-x$, devido ao fato de que as composições do vapor foram geradas por modelagem apresentadas no banco de dados de Gmehling (1995).

A figura 4 descreve o comportamento da temperatura de ebulição das misturas de dodecano com o tensoativo não-iônico tween 20 (“polyethylene glycol sorbitan monolaurate”; peso molecular aproximado 1228), determinado a partir dos 12 pares de pressão e temperatura medidos a cada diluição com o ebuliômetro (figura 2A). Os valores dos pontos de ebulição normal de cada mistura foram obtidos através da correlação de Antoine dos respectivos pares. Cinco diluições de tween 20 em dodecano foram realizadas. Na adição de quantidades do tensoativo não iônico tween 20 no ebuliômetro de Othmer contendo dodecano, observou-se que o vapor condensado à baixas temperaturas e pressões apresentou uma coloração branca clara e o líquido presente no referedor do ebuliômetro uma pequena formação de precipitado castanho escuro, que foi intensificada a medida que aumentou a concentração do tween 20. O aumento da temperatura de ebulição da dodecano gerada pela adição do tween 20 foi mais acentuado, inicialmente.

A Figura 5 apresenta os dados de equilíbrio, à pressão 760 mmHg, da curva de destilação da gasolina sem aditivo, obtida através do ebuliômetro de Othmer modificado (figura 2B). 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.

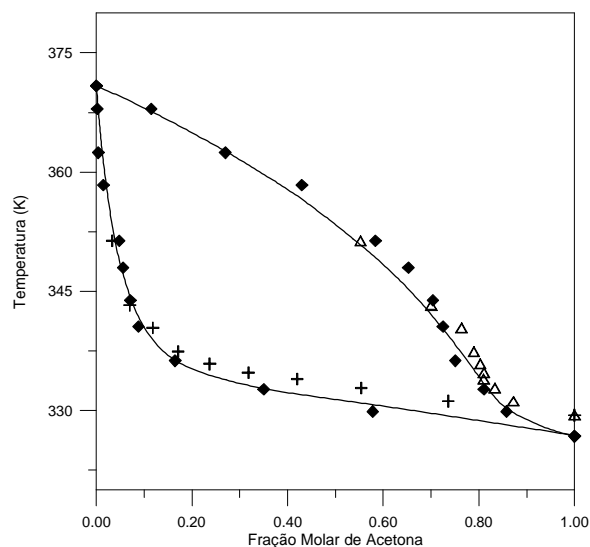


Figura 3. Diagrama T - x - y para o sistema acetona+ água; ∇ correlação UNIQUAC; \triangle dados experimentais observados a 93,33 kPa; $+$ dados experimentais de Ernest et al. (1932) a 101,325 kPa e \diamond valores calculados por Gmehling (1995) a 101,325 kPa estão também plotados para comparação.

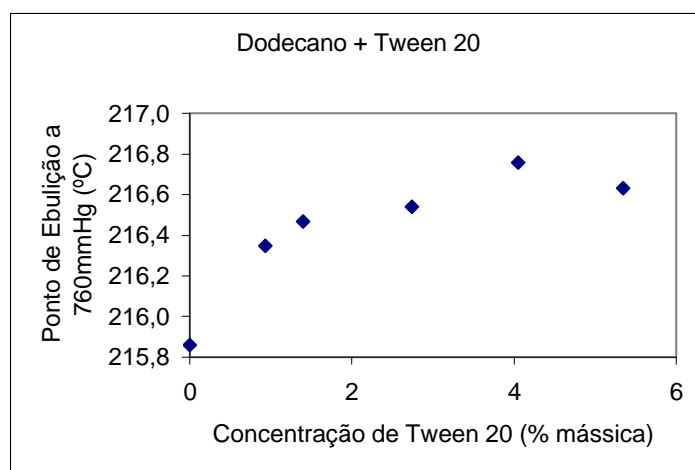


Figura 4. Diagrama Dodecano + Tween 20 a 760 mmHg obtido através da correlação de Antoine dos valores pressão-temperatura a concentração constante.

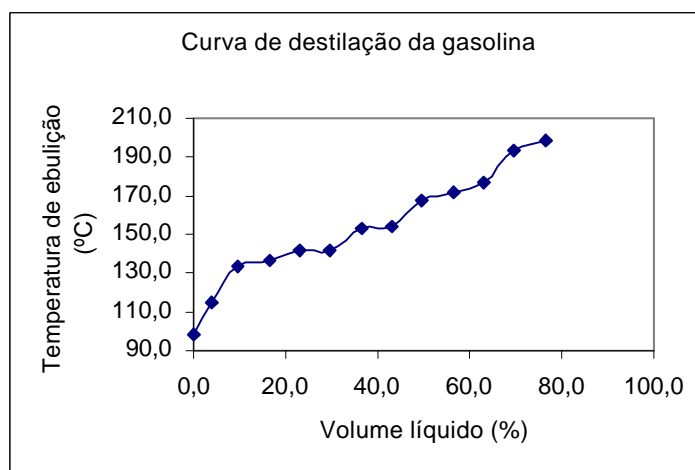


Figura 5. Diagrama Temperatura versus percentagem de volume líquido obtido na destilação da gasolina sem aditivos.

4. Conclusões

Os projetos das células de recirculação da fase vapor (Figura 2) usados para a determinação de dados de ELV para os sistemas acetona+água, mistura dodecano+tween 20 e curva de destilação da gasolina foram considerados viáveis. Além disso, os dispositivos são de simples construção, baixo custo comparado com os importados e utilizam equipamentos de tecnologia nacional.

O projeto, dependendo dos materiais aplicados para a sua execução, também pode ser utilizado para a obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas a altas pressões.

A precisão dos dados observados para o sistema acetona+água apresentados na figura 3 foi satisfatoriamente boa, apresentando um aceitável teste de consistência termodinâmica dos desvios, mas pode ser melhorada através do uso de instrumentos mais precisos para a medição da temperatura e a pressão, uso de reagentes com grau de pureza mais elevado, e uso de um gás inerte para evitar a introdução de ar no sistema que pode causar degradação térmica dos componentes e introdução de umidade.

A coloração branca turva observada no coletor de vapor condensado do ebuliômetro de Othmer após adição de tensoativo não iônico tween 20 ao dodecano e formação de um precipitado castanho no refeedor do ebuliômetro, constatou que o projeto do sistema de circulação e condensação da fase vapor do ebuliômetro foi eficiente e que houve degradação do tensoativo com a elevação da temperatura do sistema nas pressões superiores. Portanto, o estudo em pressões mais baixas e conseqüentemente temperaturas mais baixas é indicado para esse sistema.

Com a gasolina sem aditivos, obtida de refinaria, onde as frações mais leves foram evaporadas devido a problemas na sua estocagem, e conseqüentemente houve o aumento no seu ponto de ebulição inicial, foi possível a obtenção da sua curva de destilação através da célula de circulação projetada (figura 2B), permitindo a caracterização da mesma, de forma similar aos destiladores padrão, os quais apresentam custos elevados comparados aos obtidos no proposto dispositivo. Dados de densidade e viscosidade associados na curva de destilação podem ser facilmente obtidos. Essas informações podem ser inseridas em métodos de caracterização, como no simulador de processos Hysys (Hyprotech, 2001), para a devida utilização nos cálculos desejados.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a ANP (Agência Nacional do Petróleo), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e FAPESP (Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo suporte financeiro no desenvolvimento deste trabalho.

6. Bibliografia

- ABBOTT, M. M. Low-Pressure Phase Equilibria: Measurement of VLE. *Fluid Phase Equilibria*, v. 29, p. 193, 1986.
- AIM, K., HÁLA, E. Measurement of Vapor-Liquid Equilibria at Low and Normal Pressures in: *Experimental Thermodynamics: Measurement and Correlation*. Inst. Phys. Chem., Polish Acad. Sci., Warszawa, Czechoslovakia, 1988.
- ERNST, R.C., LITKENHOUS, E.E., SPANYER, J.M. *J. Phys. Chem.*, v. 36, p 842, 1932.
- GMEHLING, J. Dortmund Data Bank. *DDBST Software & Separation Technology*, Oldenburg, Germany, 1995.
- HAKUTA, T., NEGISHI, A., GOTO, T., KATO, J., ISHIZAKA, S. Vapor-liquid equilibria of some pollutants in aqueous and saline solutions. *Desalination*, v. 21, p. 11, 1977.
- HÁLA, E, PICK J., VILÍM, O. Vapor-Liquid Equilibrium, *Pergamon Press*, Oxford, 1967.
- HYPROTECH CENTRE LTD., HYSYS, Version 2.4, Canadá: 2001.
- MACEDO, M.E.R.A. Determinação Experimental, Correlação e Previsão de Equilíbrio de Fases. *Tese de Doutorado Apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto*, Portugal, 1984.
- 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. 20, p. 743, 1928.
- OTHMER, D.F. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 35, p. 614, 1943.