AVALIAÇÃO DO EFEITO DE UM AGENTE ARRASTADOR NA MISTURA ÁGUA E 1-PROPANOL POR MEIO DO XSEOS

Erich Potrich[1], Larissa Souza Amaral[2]

[1]*Universidade do Estado do Amapá, Macapá, Brasil (erich.potrich@ueap.edu.br)*
[2]*Instituto Federal do Sul de Minas Gerais, Brasil (larissa.bioengenharia@alumni.usp.br)*

Resumo: Foi estudado os efeitos de compostos arrastadores na mistura água e 1-propanol quanto ao rendimento da destilação. A mistura de água e 1-propanol forma um azeótropo, interrompendo o processo de separação. A adição de um arrastador na mistura poderá possibilitar uma separação mais eficiente, principalmente se formar um ponto de azeotropia heterogênea ternária. O efeito desse arrastador foi determinado pelo método de contribuição de grupos UNIFAC, utilizando-se da abordagem computacional do XSEOS.

Palavras-chave: Azeotropia; Mistura água-1-propanol; Arrastador.

INTRODUÇÃO

Destilação azeotrópica heterogênea é um processo largamente praticado para a desidratação de uma vasta gama de materiais, incluindo ácido acético, clorofórmio, etanol, e muitos álcoois superiores. Segundo Benedict e Rubin (1945), o princípio da destilação azeotrópica consiste em adicionar uma nova substância (arrastador) a uma mistura, de maneira a aumentar a volatilidade relativa dos dois componentes chaves e tornar, assim, relativamente fácil a separação. A substância adicionada forma um azeótropo com um ou mais dos constituintes da mistura e, em consequência, está presente na maioria dos pratos da coluna em concentração apreciável.

Dadas as não idealidades, a divisão de fases, os limites de destilação presentes, e à possível existência de múltiplos estados estacionários em tal sistema, colunas como estas podem ser extremamente difíceis para simular e para operar. Uma abordagem computacional para o problema pode poupar muitas dores de cabeça.

Dentre das várias abordagens computacionais possíveis, destaca-se o XSEOS, devido ao seu baixo gasto computacional e sua fácil instalação. O XSEOS é um add-in gratuito para Excel para o cálculo de propriedades termodinâmicas. Com mais de 22.000 linhas de comando, cobre várias áreas da Termodinâmica da Engenharia Química. A sua utilização foi descrita por Castier (2008).

Dos vários modelos termodinâmicos que o XSEOS calcula, o UNIFAC é um dos métodos mais utilizados. O método UNIFAC supõe que a mistura líquida é uma solução das unidades estruturais (denominadas grupos e subgrupos) que constituem as moléculas em vez de considerá-las como uma mistura das próprias moléculas. Desta maneira, as propriedades de uma mistura podem ser representadas pela soma das contribuições individuais de cada um dos grupos que compõem a mesma.

MATERIAL E MÉTODOS

Um ponto de azeotropia ocorre quando a fração molar da fase líquida (X_i) é igual a fração molar da fase vapor (Y_i). O equilíbrio líquido-vapor da mistura 1-propanol e água, inclusive seu ponto de azeotropia, está representado na Figura 1.

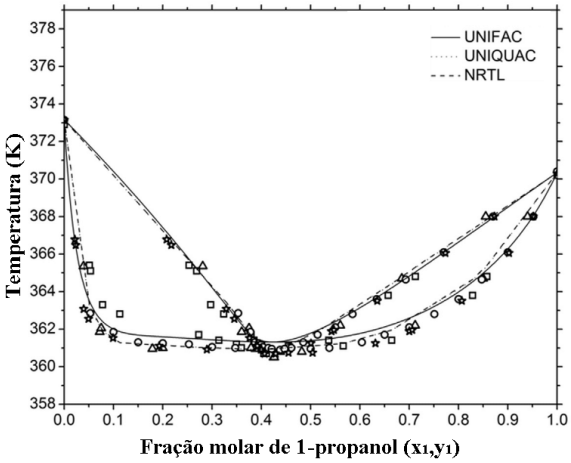

Figura 1. Equilíbrio líquido-vapor da mistura 1-propanol e água à 1 atm.

Fonte: Devi *et al.* (2017)

No caso de um azeótropo heterogêneo, duas fases líquidas ocorrem. As frações molares das fases líquidas devem estar relacionadas com a fração molar geral da fase líquida de acordo com o seguinte balanço de conservação de mols:

$$X_i \cdot Ml = x_i^{alfa} \cdot Ml^{alfa} + x_i^{beta} \cdot Ml^{beta} \quad (1)$$

e

$$Ml = Ml^{alfa} + Ml^{beta} \quad (2)$$

Onde: Ml é o número de mols total das fases líquidas, x_i^{alfa} é a fração molar de i na fase líquida alfa, Ml^{alfa} é o número de mols da fase alfa, x_i^{beta} é a fração molar de i na fase beta e Ml^{beta} é o número de mols da fase beta.

No azeótropo heterogêneo, as fases líquidas estão em equilíbrio entre si e também com a fase vapor, logo as seguintes condições devem ser satisfeitas:

$$y_i \cdot P = x_i^{alfa} \cdot \gamma_i^{alfa} \cdot P_i^{sat} = x_i^{beta} \cdot \gamma_i^{beta} \cdot P_i^{sat} \quad (3)$$

Onde: P é a pressão total do sistema, γ_i^{alfa} é o coeficiente de atividade de i na fase líquida alfa, P_i^{sat} é a pressão de saturação e i na temperatura do sistema e γ_i^{beta} é o coeficiente de atividade de i na fase líquida beta. Os coeficientes de atividade foram calculados utilizando o modelo UNIFAC. As pressões de saturação foram calculadas de acordo com as equações presentes no software DIADEM.

$$P_{sat} = \exp(A + \frac{B}{T} + C.lnT + DT^E) \quad (4)$$

Onde a temperatura (T) é dada em Kelvin (K) e P_{sat} é dada em Pascal (Pa). As constantes A, B, C, D e E variam para cada substância e foram retiradas da base de dados do DIADEM.

Para que todas as condições citadas acima fossem satisfeitas, a minimização da seguinte função objetivo foi realizada no programa Excel para Windows, utilizando a ferramenta "Solver":

$$FO = Erro1 + Erro2 + Erro3 \quad (5)$$

Sendo:

$$Erro1 = \sum_{i=1}^{NC} (X_i - y_i)^2 \quad (6)$$

$$Erro2 = \sum_{i=1}^{NC} \left(X_i \cdot Ml - \left(x_i^{alfa} \cdot Ml^{alfa} + x_i^{beta} \cdot Ml^{beta}\right)\right)^2 \quad (7)$$

$$Erro3 = \sum_{i=1}^{NC} \left(x_i^{alfa} \cdot \gamma_i^{alfa} - x_i^{beta} \cdot \gamma_i^{beta}\right)^2 \quad (8)$$

Onde FO é a função objetivo, Erro1 é o erro associado à condição de azeotropia, Erro2 é o erro associado a condição de conservação de número de moles das fases líquidas e Erro3 é o erro associado à condição de equilíbrio entre as duas fases líquidas.

Durante o processo de minimização, as frações molares gerais da fase líquida, as frações molares de cada fase líquida, o número de mols da fase alfa, e a temperatura do sistema foram considerados as variáveis de decisão (ou seja, foram as variáveis ajustadas para minimizar a função objetivo). As frações molares da fase vapor e o número de mols da fase líquida beta foram calculados da seguinte forma:

$$y_i = \frac{x_i^{alfa} \cdot \gamma_i^{alfa} \cdot P_i^{sat}}{P} \quad (9)$$

$$Ml^{beta} = 1 - Ml^{alfa} \quad (10)$$

O valor de 1 na equação acima foi a base de cálculo escolhida para o número total de moles nas fases líquidas.

É necessário, primeiramente, o teste da metodologia em vários equilíbrios azeotropos ternários, os dados encontrados na literatura foram do equilíbrio água-propanol-arrastador. Na Tabela 1 temos os dados retirados de Dimian *et al*. (2004).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 é apresentado os dados calculados utilizando-se do XSEOS. Devido ao baixo erro em comparação a Tabela 1, comprovou-se a eficiência da metodologia. Estimou-se os valores das composições globais e a temperatura do ponto azeotrópico para alguns arrastadores alcanos e alcenos, determinando o tipo de azeotropia, se binária ou ternária. Os valores estimados estão na tabela 3.

CONCLUSÃO

A metodologia aqui empregada se mostrou uma ferramenta útil na estimativa de equilíbrios azeotrópicos não disponíveis na literatura ou de difícil obtenção experimental, devido a seu baixo gasto computacional e aos seus resultados próximos dos da literatura.

REFERÊNCIAS

BENEDICT, M.; RUBIN, L.C. Extractive and azeotropic distillation, Transactions of the American Institute of Chemical Engineers, v. 41 p. 353, 1945.

CASTIER, M. XSEOS: an Open Software for Chemical Engineering Thermodynamics. Chemical Engineering Education, v. 42(2), p. 74-81, 2008.

DEVI, V.K.P.J.; SAI, P.S.T.; BALAKRISHNAN, A.R. Heterogeneous azeotropic distillation for the separation of n-propanol + water mixture using n-propyl acetate as entrainer. Fluid Phase Equilibria, v. 447, p. 1-11, 2017.

DIMIAN, A.C.; OMOTA, F.; BLIEK, A. Entrainer-Enhanced Reactive Distillation. Chemical Engineering and Processing, v. 43, p. 411-420, 2004.

Tabela 1. Dados experimentais retidos da literatura das frações molares dos equilíbrios ternários Água+1-Propanol+Arrastador.

Arrastador	Azeótropo heterogêneo ternário			Temperatura do azeótropo (°C)
	Água	1-Propanol	Arrastador	
Hexano	0,1900	0,0940	0,7160	59,23
Heptano	0,3810	0,2100	0,4090	75,30
Octano	0,4850	0,2910	0,2240	81,40
Nonano	0,5655	0,3170	0,1175	85,40
2,2,4-trimetilpentano	0,4400	0,2080	0,3520	73,89
1-hexeno	0,0570	0,1530	0,7900	57,07
1-hepteno	0,3330	0,1910	0,4760	73,34
1-octeno	0,4610	0,2880	0,2510	81,57
Ciclohexano	0,2936	0,1036	0,6028	66,55
Ciclohexeno	0,2890	0,1150	0,5960	68,50
1,3-Ciclo-hexadieno	0,2730	0,1040	0,6230	67,75

Fonte: Dimian *et al*. (2004)

Tabela 2. Valores calculados pelo XSEOS das frações molares dos equilíbrios ternários Água+1-Propanol+Arrastador.

Arrastador	Azeótropo heterogêneo ternário (% Erro)			Temperatura do azeótropo (°C)
	Água	1-Propanol	Arrastador	
Hexano	0,1873 (1,42%)	0,1008 (7,23%)	0,7119 (0,57%)	59,92 (1,16%)
Heptano	0,3584 (5,93%)	0,2015 (4,05%)	0,4400 (7,58%)	74,65 (0,86%)
Octano	0,4805 (0,93%)	0,2886 (0,82%)	0,2308 (3,04%)	82,11 (0,87%)
Nonano	0,5449 (3,64%)	0,3440 (8,52%)	0,1111 (5,45%)	85,59 (0,22%)
2,2,4-trimetilpentano	0,3543 (19,48%)	0,2063 (0,82%)	0,4394 (24,83%)	74,53 (0,87%)
1-hexeno	0,1662 (191,58%)	0,0826 (46,01%)	0,7512 (4,91%)	57,00 (0,12%)
1-hepteno	0,3393 (1,89%)	0,1872 (1,99%)	0,4735 (0,53%)	73,26 (0,11%)
1-octeno	0,4704 (2,04%)	0,2768 (3,89%)	0,2528 (0,72%)	81,45 (0,15%)

Ciclohexano	0,2566 (12,60%)	0,1343 (29,63%)	0,6091 (1,05%)	66,72 (0,26%)
Ciclohexeno	0,2746 (4,98%)	0,1400 (21,74%)	0,5853 (1,80%)	68,15 (0,51%)
1,3-Ciclo-hexadieno	0,2634 (3,52%)	0,1328 (27,69%)	0,6038 (3,08%)	67,16 (0,87%)
Média±DP	22,55±56,34	13,85±15,12	4,87±7,01	0,55±0,39

Tabela 3. Valores estimados via XSEOS das frações molares dos equilíbrios ternários Água+1-Propanol+Arrastador.

Arrastador	Azeótropo heterogêneo ternário			Temperatura do azeótropo (°C)	Tipo de Azeotropia
	Água	1-Propanol	Arrastador		
Etano	0,0001	0,0002	0,9998	-88,63	Nenhuma
Propano	0,0003	0,0003	0,9994	-41,96	Nenhuma
Butano	0,0003	0,0003	0,9994	-0,25	Nenhuma
Isobutano	0,0035	0,0022	0,9943	-11,70	Nenhuma
Pentano	0,0538	0,0228	0,9234	34,62	Ternária
Isopentano	0,0432	0,0136	0,9432	26,73	Ternária
2-metilpentano	0,3166	0,0003	0,6832	44,50	Binária
3-metilpentano	0,3340	0,0003	0,6657	46,07	Binária
2-metilhexano	0,4892	0,0000	0,5108	58,52	Binária
3-metilhexano	0,4980	0,0000	0,5020	59,29	Binária
Decano	0,7893	0,0000	0,2107	80,35	Binária
1-propeno	0,0006	0,0002	0,9992	-47,59	Nenhuma
1-buteno	0,0145	0,0002	0,9853	-6,39	Binária
1-penteno	0,1342	0,0003	0,8656	26,70	Binária
1-noneno	0,7308	0,0004	0,2688	76,72	Binária
1-deceno	0,9819	0,0003	0,0178	60,75	Binária
Ciclopropano	0,0005	0,0003	0,9991	-32,66	Nenhuma
Ciclobutano	0,0146	0,0048	0,9806	12,44	Binária
Ciclopentano	0,0967	0,0423	0,8610	45,72	Ternária
Cicloheptano	0,0000	0,6362	0,3638	92,09	Binária
Ciclooctano	0,0060	0,8899	0,1041	97,02	Binária
Ciclopenteno	0,0822	0,0319	0,8859	42,04	Ternária
Ciclohepteno	0,4445	0,2524	0,3031	79,93	Ternária
Cicloocteno	0,5779	0,4215	0,0005	88,24	Binária