

Avaliação da capacidade preditiva de metodologias de contribuição de grupos na modelagem do equilíbrio líquido-vapor em sistemas graxos e biodiesel

Erick M. Domingues(IC), Roberta Ceriani (PQ).

Resumo

A partir de um banco de dados contendo 114 diferentes misturas (pseudo)binárias, (pseudo)ternárias e multicomponentes de sistemas graxos e biodiesel (Corrêa et al., 2015), esse trabalho investigou a capacidade preditiva das diferentes versões do UNIFAC na modelagem de dados de equilíbrio líquido-vapor utilizando abordagem gamma-phi, sendo a fase vapor ideal. As pressões de vapor foram calculadas por equações de Wagner da base ThermoDataEngine do Aspen Plus para os compostos não graxos e pelo método de contribuição de grupos de Ceriani et al. (2013) para os compostos graxos. Para fins de comparação, a abordagem da lei de Raoult também foi testada.

Palavras Chave: Equilíbrio Líquido Vapor, Compostos Graxos, Biodiesel.

Introdução

Dados experimentais de propriedades-chaves na modelagem e simulação computacional de processos da indústria de óleos/gorduras e biodiesel não estão largamente disponíveis na literatura aberta e dessa maneira metodologias de alta capacidade preditiva são bastante procuradas. Nesse estudo, diferentes versões do UNIFAC (Original, original $r^{2/3}$, original $r^{3/4}$ e Dortmund) em conjunto com a metodologia preditiva para pressão de vapor¹ foram testadas para 114 misturas distintas contendo pelo menos um composto graxo, a partir do banco de dados BDCGB-LPT-ELV.² Essas misturas estão divididas em 94 (pseudo)binárias, 10 (pseudo)ternárias e 10 multicomponentes, contemplando tanto dados isotérmicos como isobáricos (em sua maioria).

Resultados e Discussão

Os dados de ELV obtidos² foram compilados em sub-rotina do Matlab para cálculo do ponto de bolha pela abordagem gamma-phi, sendo a fase vapor ideal. A lei de Raoult também foi aplicada para fins de comparação. As pressões de vapor foram calculadas pela equação Wagner obtidas na base ThermoDataEngine do Aspen Plus para os compostos não graxos e pelo método de contribuição de grupos de Ceriani et al.¹ A comparação dos métodos foi feita em termos dos desvio médios relativos (DMR) entre os dados de pressão (dados isotérmicos) ou temperatura (dados isobáricos) experimentais e calculados. Também foram compilados os valores máximos (γ_{max}) e mínimos (γ_{min}) dos coeficientes de atividade de cada mistura.

Das 94 misturas (pseudo)binárias, 23 são consideradas ideais. O DMR médio destas para a lei de Raoult ficou entre 0,3 e 11,1% sendo apenas 3 misturas com DMR superior a 7,5%. As 71 misturas (pseudo)binárias restantes tiveram valores de γ_{max} e γ_{min} entre 0,4 e 160,49. Nesses casos, as 4 versões do UNIFAC analisadas apresentaram valores próximos de desvios, 0,3 e 33,6% sendo 3 misturas superiores a 10%. Para as misturas pseudobinárias e multicomponentes não foram identificadas misturas ideais. As 10 misturas (pseudo)ternárias tiveram valores de γ_{max} e γ_{min} entre 0,52 e 160. Nesses casos, as 4 versões do UNIFAC apresentaram desvios entre 4,4 e 91. Em relação à misturas multicomponentes estas tiveram o γ entre 0,75 e 1,54. O DMR médio foi entre 12,6 e 57,5%.

Conclusões

De uma forma geral, as quatro versões do UNIFAC analisadas trouxeram um valor muito próximo de DMR para os sistemas investigados. Em 72 deles, a lei de Raoult mostrou-se adequada, com DMR menor que 5%. Os maiores DMR foram encontrados em misturas mais polares ou multicomponentes.

Agradecimentos

Erick M. Domingues agradece ao PIBIC pela concessão da bolsa de IC.

¹ CERIANI, R., GANI, R., LIU, Y.A. Prediction of vapor pressure and heats of vaporization of edible oil/fat compounds by group contribution. *Fluid Phase Equilib.*, v. 337, p. 53-59, 2013.

² 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, Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ 2014.