

## TESTES DE CONSISTÊNCIA TERMODINÂMICA NA ANÁLISE DE DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DE FASES EM SISTEMAS BINÁRIOS

J.F. GUIMARÃES, jefferson@alunos.eel.usp.br<sup>1</sup>

P.F. ARCE-CASTILLO, parce@usp.br<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Departamento de Engenharia Química

**Resumo:** Do ponto de vista da termodinâmica, nem todos os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários e ternários que constam na literatura são válidos. O teste de consistência termodinâmica é o método mais eficiente para determinar a veracidade ou não destes dados. Este trabalho visa aplicar o método de consistência termodinâmica a dados obtidos em experimentos de equilíbrio líquido-vapor previamente selecionados e analisados, utilizando o modelo termodinâmico (equação cúbica de estado) de Peng-Robinson. Os dados experimentais foram submetidos aos testes de consistência termodinâmica fazendo-se uso de métodos numéricos e linguagens computacionais. Dados experimentais de vários sistemas binários de equilíbrio líquido-vapor foram analisados, dentre os quais encontrou-se dados considerados termodinamicamente consistentes e alguns inconsistentes. As análises comprovam que nem todos os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor encontrados na literatura são confiáveis e que deve-se analisar a certeza de tais valores antes de fazer uso deles.

**Palavras-chave:** Consistência termodinâmica, Equilíbrio de fases, Equações cúbicas de Estado.

## TESTS OF THERMODYNAMIC CONSISTENCY IN THE ANALYSIS OF EXPERIMENTAL DATA OF PHASE EQUILIBRIUM IN BINARY SYSTEMS

**Abstract.** From the point of view of the thermodynamics, not even all the experimental data of vapor-liquid equilibrium of binary and ternary systems that are in the literature are valid. The thermodynamics consistency test is the most efficient method to determine the truthfulness or not of these data. This work aims to apply the method of thermodynamic consistency to data obtained in experiments of vapor-liquid equilibrium, previously selected and analyzed, by using the thermodynamic model (cubic equation of state) of Peng-Robinson. The experimental data were subjected to the tests of thermodynamic consistency by using of numerical methods and computational languages. Experimental data of several binary systems of vapor-liquid equilibrium were analyzed, from which it was found data considered, in terms of the thermodynamics, consistent and some inconsistent. The analyses prove that not even all the experimental data of vapor-liquid equilibrium found in the literature are reliable and that it is necessary to analyze the certainty of such values before using them.

**Keywords:** Thermodynamic consistency, Phase equilibrium, Cubic equations of state.

### 1. INTRODUÇÃO

Sabe-se que a equação de Gibbs-Duhem relaciona os coeficientes de atividade de todos os componentes de uma mistura. Se todos os dados necessários para o cálculo destes coeficientes estiverem disponíveis, deverão obedecer a esta equação; caso contrário, os dados não são verdadeiros ou houve erros graves na sua obtenção experimental. No entanto, a conformidade dos dados com a equação não significa necessariamente que estes dados são corretos, pois é possível – mas não provável – que dados incorretos fortuitamente possam satisfazê-la. Infelizmente, na literatura encontram-se dados de equilíbrio de fases (equilíbrio líquido-vapor) que não satisfazem a equação de Gibbs-Duhem e, portanto, são considerados incorretos sob a ótica da termodinâmica (McDermott e Ellis, 1965; Liebermann e Fried, 1972).

Testes de consistência termodinâmica de dados experimentais têm por objetivo ratificar a veracidade e confiabilidade dos valores obtidos a fim que estes possam ser utilizados como base para projetos e trabalhos mais complexos sem oferecer riscos à segurança. Para isso, lança-se mão de técnicas computacionais e numéricas associadas a modelos termodinâmicos e abordagens específicas e, assim, analisam-se os dados a fim de dar um parecer final a respeito de sua consistência sob a ótica da termodinâmica (Smith et al., 2007).

As equações cúbicas de estado (EdE) são frequentemente usadas para cálculos de equilíbrio de equilíbrio de fases a baixas e altas pressões e, por esta razão, são muito utilizadas na aplicação de testes de consistência termodinâmica. A obtenção dos parâmetros utilizados nestas equações vem da termodinâmica estatística. No entanto, modelos empíricos, como o de Peng-Robinson (PR) são muito mais simples, embora sejam equações cúbicas, e permitem que os valores necessários para a aplicação das abordagens utilizadas nos testes, como por exemplo, a abordagem gamma-phi, sejam mais facilmente obtidos. Por isso, este modelo termodinâmico é um dos mais utilizados em Engenharia Química (Arce, 2003; Valderrama, 2003).

## 2. CONSISTÊNCIA TERMODINÂMICA

A análise de consistência termodinâmica pode ser feita utilizando-se diferentes métodos, os quais dependem do modelo termodinâmico. O objetivo principal é que o modelo seja capaz de ajustar exatamente os dados experimentais e possa ser utilizado para aplicar o teste de consistência termodinâmica baseado na equação de Gibbs-Duhem. O teste de consistência termodinâmica pode ser aplicado a dados experimentais de equilíbrio para sistemas binários e sistemas ternários (Smith et al., 2007; Peng e Robinson, 1976; Valderrama, 2003).

### 2.1. Equação de Gibbs-Duhem em função das Propriedades Parciais Molares

A equação de Gibbs-Duhem relaciona propriedades de mistura e propriedades parciais e pode ser escrita de maneira geral da seguinte forma:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x} dP + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x} dT - \sum_i x_i d\bar{M}_i = 0 \quad (1)$$

Essa equação tem que ser satisfeita para todas as variações de pressão (P), temperatura (T) e a propriedade parcial molar ( $\bar{M}_i$ ) causada por mudanças de estado em uma fase homogênea. Quando se tem o caso particular, em que pressão e temperatura são constantes, a Equação 1 é simplificada na Equação 2:

$$\sum x_i d\bar{M}_i = 0 \quad (T \text{ e } P \text{ constantes}) \quad (2)$$

Isto significa que se as propriedades parciais molares puderem ser calculadas, pode-se submeter dados termodinâmicos experimentais a um teste de consistência termodinâmica através da equação de Gibbs-Duhem (Smith et al., 2007).

Para o equilíbrio de fases líquido-vapor em sistemas binários a baixas pressões, pode ser feito um rearranjo na Equação 2. A Equação 3 mostra a expressão de Gibbs-Duhem em termos da propriedade molar parcial: o logaritmo natural dos coeficientes de atividade dos componentes no sistema binário:

$$\int_{x_i}^{x_f} \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) dx_1 = 0 \quad (3)$$

Para sistemas binários a baixas pressões, pode-se calcular as propriedades parciais molares necessárias na utilização da equação de Gibbs-Duhem através da chamada abordagem gamma-phi (Walas, 1985), expressa na Equação 4:

$$y_i \hat{\phi}^V P = x_i \gamma_i P_i^{sat} POY_i \hat{\phi}_i^{sat} \quad (4)$$

A abordagem gamma-phi ( $\gamma - \phi$ ) é um método muito eficiente de obtenção dos coeficientes de atividade para sistemas a baixas pressões. Nestas condições pode-se considerar o fator de Poynting (POY) e o coeficiente de fugacidade do componente i na saturação ( $\hat{\phi}_i^{sat}$ ) como valores próximos a 1,0. Sendo assim, a forma final da abordagem será a Equação 5:

$$y_i \hat{\phi}^V P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (5)$$

Fazendo-se uso da Equação 5, pode-se calcular os coeficientes de atividade dos componentes da mistura binária para cada valor de fração molar. Assim, será possível utilizar a equação de Gibbs-Duhem e verificar se os dados experimentais são coerentes e podem ser aplicados em algum estudo ou projeto. Ainda na Equação 5, o coeficiente de fugacidade da fase vapor ( $\hat{\phi}^V$ ) é calculado através da Equação de Estado (EdE) de Peng-Robinson

(Peng e Robinson, 1976). Esta equação é capaz de correlacionar e prever propriedades de equilíbrio líquido-vapor.

### 3. MODELO TERMODINÂMICO. EQUAÇÃO CÚBICA DE ESTADO DE PENG-ROBINSON

O método da equação de estado (EdE) é utilizado para correlacionar e prever o equilíbrio de fases de sistemas complexos. Combinações apropriadas e regras de mistura são utilizadas para descrever a dependência de concentração dos parâmetros do modelo. As equações cúbicas de estado, que são aquelas derivadas da proposta de Van der Waals, tal como a EdE de Peng-Robinson, são muito utilizadas para analisar o comportamento termodinâmico destes sistemas complexos (Peng e Robinson, 1976).

A EdE de Peng-Robinson, através de seus parâmetros, regras de mistura e das propriedades críticas dos componentes envolvidos, permite prever os valores dos coeficientes de fugacidade dos componentes que formam as misturas binárias e ternárias e, assim, aplicar a abordagem gamma-phi a estes sistemas para predição e modelagem dos dados obtidos experimentalmente (Arce, 2003; Valderrama, 2003). Esta equação pode ser representada de duas formas principais: em termos de P, V e T (Equação 6), ou em termos do fator de compressibilidade, z (Equação 7).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_c}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (6)$$

$$z^3 - (1 - B)z^2 + (A - 2B - 3B^2)z - AB + B^2 + B^3 = 0 \quad (7)$$

Na Equação 6, tem-se que P é a pressão do sistema, R é a constante geral dos gases ideais, T é a temperatura absoluta, v é o volume molar, e a<sub>c</sub>, e b são constantes. Essas constantes dependem das propriedades críticas e das regras de misturas. Para determinar o valor do fator de compressibilidade em cada fase, calcula-se o valor do coeficiente de fugacidade correspondente à fase. Neste caso, apenas é de interesse o maior valor de z que corresponde à fase vapor. As constantes “A” e “B” na Equação 7 variam de acordo com a substância e são determinadas usando as Equações 8 e 9 e as regras de mistura (Equações 10-12).

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (8)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (9)$$

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad (10)$$

$$a_{i,j} = (1 - k_{i,j})\sqrt{a_i a_j} \quad (11)$$

$$b = \sum_i y_i b_i \quad (12)$$

Nos cálculos, o valor de k<sub>ij</sub> foi mantido em zero. Por fim, o modelo termodinâmico propõe que o coeficiente de fugacidade, obtido com a EdE de Peng-Robinson, a ser usado na abordagem gamma-phi pode ser calculado pela Equação 13:

$$\ln \hat{\phi}_i^V = (z^V - 1) - \ln(z^V - B) + \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left( \frac{z^V + (1 - \sqrt{2})B}{z^V + (1 + \sqrt{2})B} \right) \quad (13)$$

### 4. RESULTADOS E DISCUSÕES

Para aplicar-se o teste de consistência termodinâmica a dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor, fez-se uso de algumas propriedades características (propriedades críticas) dos compostos envolvidos nas misturas binárias avaliadas (Tabela 1). Estas propriedades foram necessárias no uso do modelo termodinâmico de Peng-Robinson e na abordagem gamma-phi.

O método de análise de consistência termodinâmica de dados experimentais foi aplicado aos sistemas mostrados na Tabela 2. Nessa tabela, também se apresentam o número de dados experimentais, o intervalo de temperatura e o intervalo de pressão dos dados experimentais.

Como explicitado na Equação 3, para serem considerados dados experimentais termodinamicamente consistentes, o valor da integral deve ser igual ou muito próximo de zero. Porém, ao lançar mão de técnicas numéricas de integração, comete-se um erro sistemático da própria técnica e os resultados sofrem leves desvios do valor que seria obtido com a integração pelo método analítico. Sendo assim, considerou-se um desvio de  $\pm 0,07$  no valor absoluto obtido para classificar os dados como termodinamicamente consistentes ou não. Os resultados foram obtidos aplicando-se todos esses critérios e são apresentados na Tabela 3.

Tabela 1 – Propriedades críticas e fator acêntrico dos compostos puros.

Substância	Massa molecular (g/mol)	Temperatura crítica (K)	Pressão crítica (atm)	Fator acêntrico
Cicloexano	84,161	553,8	40,266	0,20805
n-heptano	100,204	540,2	27,042	0,34947
Dietilamina	73,138	496,6	36,615	0,30386
Dietiletanolamina	117,191	592,0	31,384	0,78176
Etanol	46,069	514,0	60,657	0,64356
Etano	30,070	305,2	48,083	0,09949
Trifluorometano	70,014	299,0	47,532	0,26415
Água	18,015	647,1	217,67	0,34486
Dodecano	170,338	658,0	17,962	0,57639
Metanol	32,042	512,5	79,783	0,56583
Benzeno	78,114	562,1	48,310	0,21030
Pentano	72,150	469,7	33,259	0,25151
Propano	44,097	369,8	41,924	0,15229
Isobutano	58,123	407,8	35,924	0,18352
n-butano	58,123	425,1	37,464	0,20016
terc-butanol	74,123	506,2	39,201	0,61520
Tolueno	92,141	591,8	40,543	0,26401

Considerando-se estas condições, obtiveram-se os seguintes resultados finais: os sistemas binários: propano + n-butano, pentano + dodecano, heptano + dodecano, dietilamina + etanol e dietilamina + dietiletanolamina foram considerados termodinamicamente inconsistentes, pois o valor da integral excede a margem de erro considerada; os sistemas binários: terc-butanol + tolueno, propano + isobutano, metanol + benzeno, etanol + água, etano + trifluorometano, cicloexano + n-heptano e etanol + dietiletanolamina foram considerados termodinamicamente consistentes (o valor da integral dentro da margem de erro considerada).

Tabela 2 – Características dos sistemas binários testados com a abordagem gamma-phi.

Sistema	Pontos experimentais	Temperatura (K)	Pressão (kPa)	Referências
terc-Butanol + Tolueno	26	383,8 – 355,7	101,3	Martinez-Soria et al. (1999)
Propano + n-butano	16	270,0 – 310,0	142,6 a 720,6	Kayukawa et al. (2005)
Propano + isobutano	33	260,0 – 320,0	161,2 a 1318,3	Kayukawa et al. (2005)
Pentano + dodecano	16	299,6 – 453,6	70,0 e 100,0	Maia de Oliveira et al. (2002)
Metanol + benzeno	10	331,1 - 343,8	101,3	Rodrigues et al. (2005)
Heptano + dodecano	18	345,2 – 482,1	40,0; 70,0 e 100,0	Maia de Oliveira et al. (2002)
Etanol + água	13	333,1	48,3 a 72,6	Mertl (1972)
Etano + trifluorometano	40	188,3 – 212,8	56,9 a 85,4	Zhang et al. (2006)
Dietilamina + etanol	26	303,6 – 345,6	40,0 e 80,0	Yang et al. (2014)
Dietilamina + dietiletanolamina	30	303,6 – 428,1	40,0 e 80,0	Yang et al. (2014)
Cicloexano + n-heptano	17	353,8 – 371,4	100,7	Rodrigues et al. (2005)
Etanol + dietiletanolamina	32	329,6 – 428,1	40,0 e 80,0	Yang et al. (2014)

Isto significa que os dados dos primeiros sistemas não podem ser utilizados para projetos maiores, pois poderiam causar erros de cálculo e, possivelmente, prejuízos ao desenvolvimento do processo. Por outro lado, os dados experimentais dos demais sistemas binários são considerados de uso confiável, ou seja, podem ser aplicados em grandes projetos sem o receio de acarretarem prejuízos (Raman, 1985)

Tabela 3 – Resultados da consistência termodinâmica.

Sistema	Valor da Integral (*)	Consistência termodinâmica
Ter-Butanol + Tolueno	0,00914	CONSISTENTE
Propano + n-Butano	0,19251	INCONSISTENTE
Propano + Isobutano	0,03904	CONSISTENTE
Pentano + Dodecano	-3,70068	INCONSISTENTE
Metanol + Benzeno	-0,02811	CONSISTENTE
Heptano + Dodecano	-1,09875	INCONSISTENTE
Etanol + Água	-0,05315	CONSISTENTE
Etano + Trifluorometano	-0,06262	CONSISTENTE
Dietilamina + Etanol	0,22373	INCONSISTENTE
Dietilamina + Dietiletanolamina	0,17233	INCONSISTENTE
Ciclohexano + n-Heptano	-0,01754	CONSISTENTE
Etanol + Dietiletanolamina	0,03568	CONSISTENTE

(\*) valores absolutos obtidos aplicando-se a Equação 3 através do método: integração numérica (Simpson).

Graficamente pode-se visualizar a consistência termodinâmica de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor. Isto acontece porque o significado geométrico de uma integral é o valor da área abaixo de uma curva (Stewart, 2002). Logo, para satisfazer a equação, os diagramas resultantes de  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$  versus  $x_1$  devem ter área acima e abaixo do eixo das abscissas numericamente iguais. Assim, o valor final das áreas somadas deverá ser zero, considerando-se que acima do eixo o sinal é positivo e abaixo é negativo, o que estaria de acordo com a Equação 3. Alguns resultados em forma gráfica são apresentados nas seguintes figuras para alguns sistemas binários estudados neste trabalho. A Figura 1 apresenta os resultados obtidos para o sistema binário: terc-butanol + tolueno, a Figura 2 mostra os resultados para o sistema binário: etanol + água, enquanto a Figura 3 mostra os resultados obtidos para o sistema binário: ciclohexano + n-heptano.

Nota-se nas Figuras 1 e 2 que apesar de alguns pontos se afastarem do eixo das abscissas, a simetria das áreas acima e abaixo do eixo indica um valor absoluto de área próximo de zero, o que indica que os dados experimentais destes sistemas binários são termodinamicamente consistentes. Enquanto na Figura 3, percebe-se que os pontos variam bem próximos ao eixo horizontal, afastando-se um pouco apenas nos extremos. Esta pouca variação de valores e a variação praticamente simétrica nos extremos também conferem um somatório de área total próximo de zero, encaixando-se no critério de consistência termodinâmica da equação de Gibbs-Duhem.

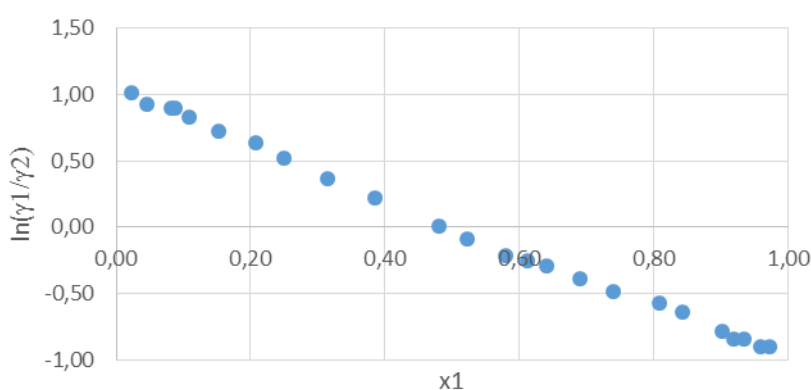


Figura 1. Resultados obtidos para o sistema binário: terc-butanol + tolueno

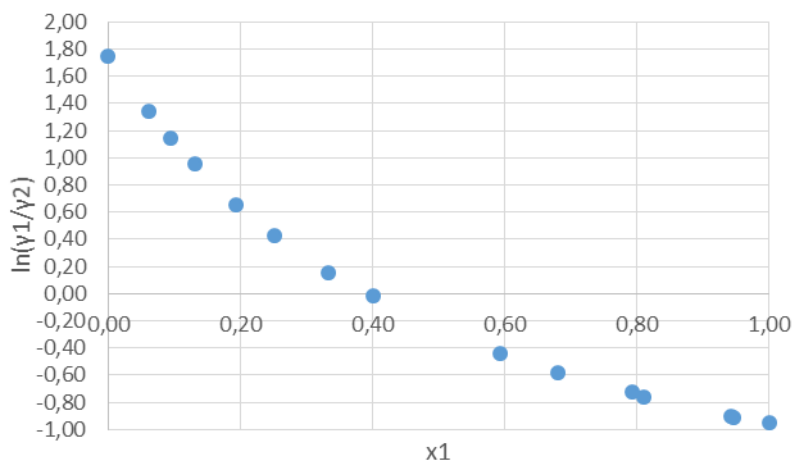


Figura 2. Resultados obtidos para o sistema binário: etanol + água

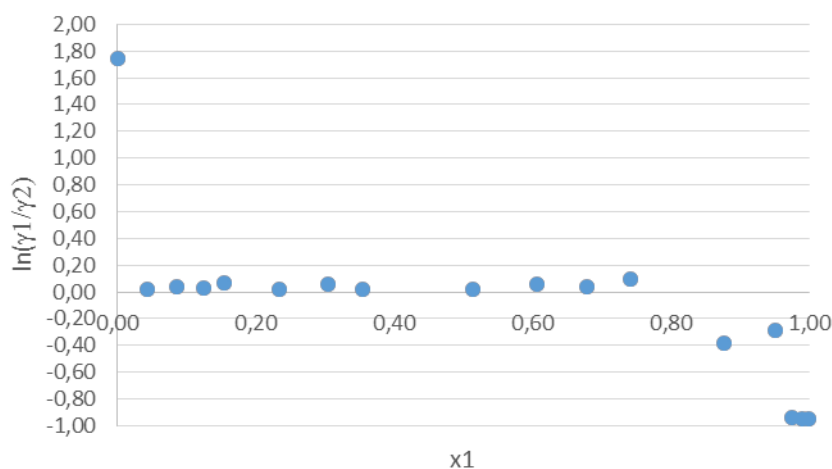


Figura 3. Resultados obtidos para o sistema binário: ciclohexano + n-heptano.

Portanto, não há somente uma maneira de submeter dados experimentais de sistemas binários de ELV ao teste de consistência termodinâmica. A maneira mais precisa de se fazer isso é fazendo os cálculos necessários, entretanto, o método gráfico também pode ser usado desde que os critérios da equação de Gibbs-Duhem sejam realmente satisfeitos.

## 5. CONCLUSÕES

Dos resultados desta pesquisa se pode concluir o seguinte:

- Nem todos os dados experimentais de ELV apresentados na literatura são confiáveis e devem ser submetidos a testes de consistência termodinâmica antes de ganharem aplicação e alguns desses dados experimentais não obedecem à equação de Gibbs-Duhem e não podem ser considerados termodinamicamente consistentes;
- O método proposto neste trabalho, a abordagem gamma-phi, é capaz de concluir se os dados experimentais de ELV a baixas pressões de um determinado sistema binário podem ser considerados termodinamicamente consistentes; e
- A equação de estado de Peng-Robinson precisa apenas de propriedades críticas para obter os coeficientes de fugacidade dos componentes de sistemas binários.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARCE, P.F. *Modelagem e Computação do Equilíbrio Multifásico de Fluidos e Fenômenos Críticos em Solubilidades de Polímeros em Misturas de Dióxido de Carbono Supercrítico + Co-solvente*. Primeiro Relatório: Doutorado em Engenharia Química. Faculdade de Eng. Química, UNICAMP, SP, Brasil, 2003.

KAYUKAWA, Y.; FUJII, K.; YUKISHIRO, Y. Vapor-Liquid Equilibrium (VLE) Properties for the Binary Systems Propane (1) + n-Butane (2) and Propane + Isobutane (3). *J. Chem. Eng. Data*, v. 50, p. 579-582, 2005.

- LIEBERMANN, E.; FRIED, V. Thermodynamic Consistency Test Methods. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v.11, p. 280-281, 1972.
- MAIA DE OLIVEIRA, H. N.; BEZERRA LOPES, F. W.; DANTAS NETO, A. A.; CHIAVONE-FILHO, O. Vapor-Liquid Equilibria for Pentane + Dodecane and Heptane + Dodecane at Low Pressures. *J. Chem. Eng. Data*, v. 47, p. 1384-1387, 2002.
- MARTINEZ-SORIA, V.; PEÑA, M. P.; MONTON, J. B. Vapor-Liquid Equilibrium for the Binary Systems tert-Butyl Alcohol + Toluene, + Isoctane, and + Methylcyclohexane at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data*, v. 44, p. 148-151, 1999.
- McDERMOTT, C.; ELLIS, S.R.M. A Multicomponent Consistency Test. *Chem. Eng. Sci.*, v. 20, p. 293-296, 1965.
- MERLT, I. Liquid-vapor equilibrium. II Phase equilibria in the ternary system ethyl acetate – ethanol – water. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, v. 37, p. 366-374, 1972.
- PENG, D.Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 15, p. 59-64, 1976.
- RAMAN, R. *Chemical Process Computations*. Ed. Elsevier Applied Science Publishers, New York, 1985.
- RODRIGUES, W. L.; MATTEDI, S.; ABREU, J. C. N. Experimental Vapor-Liquid Equilibria Data for binary mixtures of xylene isomers. *J. Chem. Eng.*, v. 22, p. 453-652, 2005.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, 7a Ed., Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 2007.
- STEWART, J. *Cálculo*, 4a Ed., Thomson Learning, Vol I, 2002.
- VALDERRAMA, J. O. The state of the cubic equations of state, *Ind. Eng. Chem. Research*, v. 42, p. 1603-1618, 2003.
- WALAS, S.M. *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. 1a Ed., Butterworth Publishers, Massachusetts, 1985.
- YANG, C.; ZHANG, P.; QIN, Z.; FENG, Y.; ZENG, H.; SUN, F. Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium for the Binary Systems (Diethylamine + Ethanol), (Ethanol + N,N-Diethylethanolamine), and (Diethylamine + N,N-Diethylethanolamine) at p = (80.0 and 40.0) kPa. *J. Chem. Eng. Data*, v. 59, p. 750-756, 2014.
- ZHANG, Y.; GONG, M.; ZHU, H.; WU, J. Vapor-Liquid Equilibrium Data for the Ethane + Trifluoromethane System at Temperatures from (188.31 to 243.76) K. *J. Chem. Eng. Data*, v. 51, p. 1411-1414, 2006.

## 7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.