

# Aspecte privind echilibrul lichid-vapori al sistemelor binare propilenă și propan în solvenți anhidri N-metilpirolidonă și dimetilformamidă

MIHAELA PETRE\*, COSTICĂ STRĂTULĂ

Universitatea Petrol-Gaze Ploiești, Facultatea de Tehnologia Petrolului și Petrochimie, Departamentul de Inginerie Chimică și Petrochimică, Bdul. București, Nr. 39, 100519, Ploiești, România

*The paper presents propylene and propane solubilities in two anhydrous solvents: dimethylformamide (DMF) and n-methylpyrrolidone (NMP). Solubility data have been obtained for the binary system propylene-propane in solvents at temperature range 20... 60°C and the pressure range between 2 and 6 bar. The new experimental data are fitted with Soave-Redlich- Kwong (SRK) and Peng Robinson (PR) equation of state for binary interaction parameters calculus. Next, the calculated solubilities were compared with experimental data.*

*Keywords: propylene, propane, NMP, DMF, solubility data, equation of state*

Interesul pe care îl prezintă la ora actuală recuperarea propilenei din diverse fluxuri de gaze, ne-a determinat să propunem un nou procedeu pentru separarea ei, complet diferit de superfracționarea clasică, procedeu bazat pe absorbția propilenei la presiuni mici (2...6 bar) în diverși absorbantți utilizați și ca solvenți în procesul de fracționare extractivă cum sunt: N-metilpirolidona (NMP) și dimetilformamida (DMF) [1]. Pentru proiectarea proceselor de absorbție și de desorbție a propilenei este însă necesară cunoașterea datelor de echilibru lichid-vapori pentru binarele propan-NMP, propilenă-NMP, propan-DMF, propilenă-DMF. În acest scop s-au determinat experimental noi date de solubilitate a propilenei și propanului în cei doi absorbantți, la temperaturi de 0, 20, 40, 60°C și presiuni în domeniul 2...6 bar.

Pentru prelucrarea datelor de solubilitate s-au folosit două ecuații de stare consacrate Soave-Redlich- Kwong (SRK) [2] și Peng Robinson (PR) [3] și o regulă de amestecare dependentă de compoziție de tip van der Waals, cu un singur parametru [4]. Parametrul de interacțiune  $k_{ij}$  s-a obținut din regresia datelor experimentale de solubilitate, pentru fiecare binar în parte, cu ajutorul programului de simulare PRO/II Simulation Science [5].

În finalul lucrării se prezintă o comparație între solubilitățile propilenei și propanului în cei doi absorbantți, calculate cu ecuațiile de stare și cele obținute experimental.

*Date experimentale privind solubilitatea propilenei și propanului în absorbantții NMP și DMF anhidri*

Solubilitățile propilenei și propanului în NMP și DMF anhidre la diferite temperaturi și presiuni s-au obținut experimental cu un aparat de echilibru de construcție proprie. Detaliile privind părțile componente ale aparatului de echilibru, modul de lucru și metodologia de calcul a solubilității celor două gaze în absorbantți lichizi, sub formă de fracție molară, au fost prezentate în detaliu într-o lucrare anterioară [6].

Datele experimentale de solubilitate a propilenei și propanului în NMP și DMF sunt prezentate în tabelele 1...4.

\* email: mihaelampetre@yahoo.com.

Tabelul 1  
SOLUBILITATEA PROPILENEI ÎN NMP ANHIDRĂ

Temperatura: 0 °C	
Presiunea finală, bar	Fracția molară a propilenei $x_{C_3}$
2.41	0.115563
1.745	0.08259
0.721	0.03197
Temperatura: 20 °C	
4.30	0.1077
3.17	0.0798
1.53	0.0356
0.98	0.0228
Temperatura: 40 °C	
5.32	0.0762
4.12	0.0588
2.462	0.0349
1.84	0.0259
Temperatura: 60 °C	
5.22	0.0484
4.551	0.0428
3.636	0.0349
2.046	0.0184

*Ecuații de stare pentru corelarea datelor de echilibru lichid-vapori în sistemele de hidrocarburi-absorbantți*

Ecuațiile de stare sunt utilizate pe scară largă în calculul proprietăților amestecurilor lichid-vapori. Calculul echilibrelor între faze în amestecuri de fluide este efectuat fie prin metoda coeficienților de activitate cuplată cu o ecuație de stare, fie prin metoda ecuației de stare aplicată ambelor faze. Prima metodă se poate aplica pentru o mare varietate de amestecuri și este potrivită pentru echilibre de faze la presiuni joase și moderate. A doua metodă a fost inițial utilizată numai la presiuni înalte. În momentul de față, ecuațiile de stare care utilizează funcții de temperatură cu parametri determinați din presiuni de vapori sunt aplicabile pe domenii largi de temperaturi și presiuni, inclusiv în zona presiunilor joase. În plus, ele fac

**Tabelul 2**  
SOLUBILITATEA PROPANULUI ÎN NMP ANHIDRĂ

Temperatura: 0 °C	
Presiunea finală, bar	Fracția molară a propanului $x_{C_3}$
4.43	0.126535
3.45	0.095444
2.386	0.065544
1.651	0.043334
0.988	0.024387
Temperatura: 20 °C	
4.67	0.0899
4.19	0.0786
3.445	0.0625
2.47	0.0423
1.41	0.0229
Temperatura: 40 °C	
6.08	0.0765
5.14	0.0632
4.342	0.0528
2.813	0.0326
1.26	0.0146
Temperatura: 60 °C	
5.393	0.0426
4.60	0.0372
3.80	0.0304
3.022	0.0240
2.62	0.0208

**Tabelul 3**  
SOLUBILITATEA PROPILENEI ÎN DMF ANHIDRĂ

Temperatura: 0 °C	
Presiunea finală, bar	Fracția molară a propilenei $x_{C_3}$
1.85	0.121638
1.221	0.081378
0.762	0.048831
0.192	0.011844
Temperatura: 20 °C	
3.78	0.1250
2.88	0.0977
1.6	0.0524
0.569	0.0179
Temperatura: 40 °C	
3.53	0.0661
2.42	0.0448
1.448	0.0268
Temperatura: 60 °C	
4.67	0.0538
3.15	0.036
1.507	0.0168

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{aT}{V(V+b)};$$

$$a(T) = a_c \alpha; \quad \alpha = [1 + m_{SRK} (1 - T_r^{-1})]^2; \quad m_{SRK} = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2;$$

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha; \quad \Omega_a = 0,42748;$$

$$b = b_c = \Omega_b \frac{R T_c}{P_c}; \quad \Omega_b = 0,08664; \quad Z_c^{SRK} = 0,3333.$$

unde:  $a$  este parametrul molecular care reflectă forțele de atracție intermoleculară;

$b$  – covolumul.

$a_c$  - valoarea lui  $a$  în punctul critic;

$\omega$  - factorul acentric Pitzer;

$T_r$  - temperatura redusă;

$\alpha$  - funcția de temperatură.

**Tabelul 4**  
SOLUBILITATEA PROPANULUI ÎN DMF ANHIDRĂ

Temperatura: 0 °C	
Presiunea finală, bar	Fracția molară a propanului $x_{C_3}$
3.1	0.083931
1.622	0.041298
1.32	0.032549
0.831	0.018139
Temperatura: 20 °C	
4.379	0.0714
3.57	0.0582
2.6	0.0407
0.974	0.0140
Temperatura: 40 °C	
5.75	0.0652
4.745	0.0526
3.55	0.0375
1.869	0.0185
Temperatura: 60 °C	
5.9	0.0418
4.78	0.0345
3.556	0.0248
2.007	0.0131

posibil calculul proprietăților calorice și volumice ale amestecurilor.

În lucrarea de față, pentru calculul echilibrului lichid-vapori s-au utilizat două ecuații cubice de stare cu doi parametri care s-au aplicat ambelor faze: Soave-Redlich-Kwong (SRK) și Peng - Robinson (PR). Forma ecuațiilor este prezentată în tabelele 5 și 6.

Parametrii  $a$  și  $b$  (tabelul 5 și 6) sunt complet determinați prin impunerea condițiilor de punct critic [2].

În cazul amestecurilor, trebuie ținut cont de o nouă variabilă, compoziția, exprimată cel mai frecvent prin fracțiile molare. Una dintre cele mai simple funcții prin care se poate exprima dependența de compoziție a unui parametru de amestec este funcția pătratică [4]:

$$Q_m = \sum_i \sum_j x_i x_j Q_{ij} \quad (1)$$

unde:

$Q_m$  reprezintă un parametru oarecare al amestecului;

$x_i, x_j$  - fracțiile molare ale componentelor respectivi în faza considerată;

$Q_{ij}$  - parametru de interacțiune exprimat printr-o regulă de combinare a parametrilor de component pur; dacă această regulă este de tipul medie aritmetică sau geometrică, suma dublă din ecuația (1) se reduce la forma simplă:

$$Q_{ij} = \frac{Q_{ii} + Q_{jj}}{2} \Rightarrow Q_m = \sum_i x_i Q_i \quad (2)$$

**Tabelul 5**  
ECUAȚIA DE STARE SOAVE-REDLICH-KWONG [2]

Tabelul 6  
ECUAȚIA DE STARE PENG-ROBINSON [3]

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)};$$

$$a(T) = a_c \alpha; \quad \alpha = [1 + m_{PR}(1 - T_r^{1/2})]^2; \quad m_{PR} = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2;$$

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha; \quad \Omega_a = 0,45724;$$

$$b = b_c = \Omega_b \frac{R T_c}{P_c}; \quad \Omega_b = 0,07780; \quad Z_c^{PR} = 0,3074.$$

Tabelul 7  
REZULTATELE ANALIZEI DE REGRESIE PENTRU SISTEMELE BINARE PROPAN-ABSORBANȚI

Binar	Nr. pct. exp	Ecuția Soave-Redlich-Kwong (SRK)				Ecuția Peng - Robinson (PR)			
		Parametrul de interacțiune $k_{ij}$				Parametrul de interacțiune $k_{ij}$			
		$k_{ja}$	$k_{jb}$	$k_{jc}$	DMAXA %	$k_{ja}$	$k_{jb}$	$k_{jc}$	DMAXA %
Propilenă-NMP	15	0.423	-147.77	11234.26	1.57	0.405	-132.2	8840.52	1.71
Propan-NMP	20	0.976	-514.09	72792.73	3.96	0.956	-496.7	70117.47	2.74
Propilenă-DMF	14	0.789	-323.88	33300.79	0.27	0.74	-294.6	29384.32	2.21
Propan-DMF	16	1.021	-467.7	61201.51	3.50	0.971	-438.9	57325.054	3.20

respectiv:  $Q_{ij} = (Q_{ii} Q_{jj})^{1/2} \Rightarrow Q_m = (\sum_i x_i Q_i^{1/2})^2$  (3)

unde:

$Q_{ii}$ ,  $Q_{jj}$  reprezintă parametrii pentru componentii puri (notațiile  $Q_{ii}$  și  $Q_{jj}$  sunt echivalente).

Pentru a obține proprietăți calculate ale amestecurilor în mai bună concordanță cu valorile experimentale, în expresia termenului  $Q_{ij}$  se introduce un parametru de interacțiune binar,  $k_{ij}$ , iar în acest caz ecuațiile (2) și (3) devin:

$$Q_{ij} = \frac{Q_{ii} + Q_{jj}}{2} (1 - k_{ij}); \quad Q_{ij} = (Q_{ii} Q_{jj})^{1/2} (1 - k_{ij}), \quad (4)$$

parametrul de interacțiune  $k_{ij}$  obținându-se prin regresie din datele experimentale ale amestecului.

Regulile de amestecare pătratică sunt utilizate pentru constantele  $a$  și  $b$ . Pentru parametrul  $a$  se folosește o regulă de combinare medie geometrică, iar pentru parametrul  $b$  o regulă de combinare medie aritmetică, care conduce la o regulă de amestecare liniară în compoziție.

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}; \quad b = \sum_i x_i b_i \quad (5)$$

în care regula de combinare pentru  $a_{ij}$  este:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (6)$$

Regulile de amestecare de tipul celor descrise de ecuația (6) se numesc în literatură [4] reguli de amestecare convenționale cu un parametru.

*Regresia datelor de solubilitate pentru determinarea parametrilor binari de interacțiune hidrocarbură-absorbant*

Datele de solubilitate obținute experimental pentru binarele: propan-NMP, propilenă-NMP, propan-DMF, propilenă-DMF și care au fost prezentate în tabelele 1..4,

sunt utilizate pentru calculul datelor de echilibru lichid-vapori pentru binarul propilenă-propan. Parametrul de interacțiune din ecuația (4) s-a obținut din regresia datelor experimentale de solubilitate, pentru fiecare binar în parte.

Pentru regresie s-a folosit programul de simulare *PRO/II Simulation Science* care conține subprogramul *REGRESS DATA* [5]. Ținând cont de faptul că ecuațiile de stare sunt ecuații neliniare, programul folosește algoritmul "Weighted Orthogonal Distance Regression" elaborat de *National Institute of Standards and Technology* și un algoritm de regresie neliniară *ANLS*, propus de *SIMSCI*.

Tipul ecuației neliniare care corelează parametrul de interacțiune cu temperatura este:

$$k_{ij} = k_{ija} + \frac{k_{ijb}}{T} + \frac{k_{ijc}}{T^2} \quad (7)$$

unde  $T$  reprezintă temperatura de echilibru, K.

S-a ales ca funcția obiectiv pentru care se face optimizarea să fie cea de minimizare a erorilor între presiunea de vapori experimentală și cea calculată, de forma:

$$f(k_{ij}) = \sum \left| \frac{P_{exp} - P_{calc}}{P_{exp}} \right| \cdot \frac{100}{N} \quad (8)$$

unde:

$P$  reprezintă presiunea de vapori;

$N$  - Numărul total de puncte experimentale pentru care se face calculul;

Indicii "exp" și "calc" desemnează mărimile experimentale, respectiv calculate.

Rezultatele regresiei sunt analizate prin procentul deviației maxime absolută (*DMAXA%*) între presiunea calculată și cea experimentală.

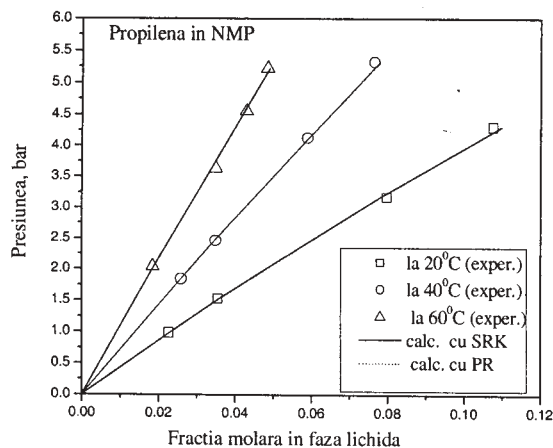


Fig. 1. Comparație între solubilitatea propilenei în *NMP* anhidră obținută experimental și cea calculată cu cele două ecuații de stare

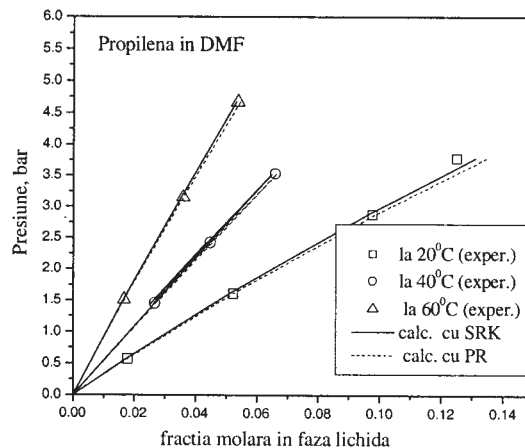


Fig. 3. Comparație între solubilitatea propilenei în *DMF* anhidră obținută experimental și cea calculată cu cele două ecuații de stare

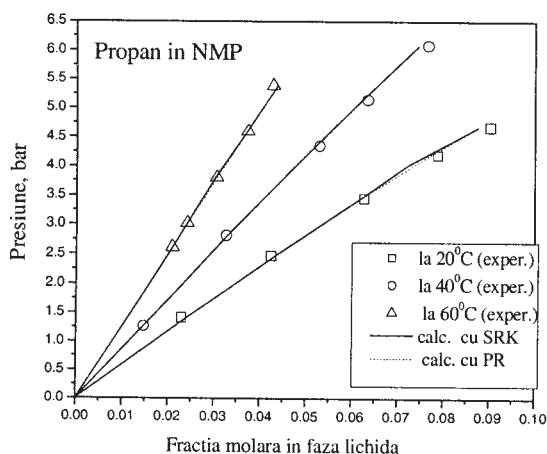


Fig. 2. Comparație între solubilitatea propanului în *NMP* anhidră obținută experimental și cea calculată cu cele două ecuații de stare

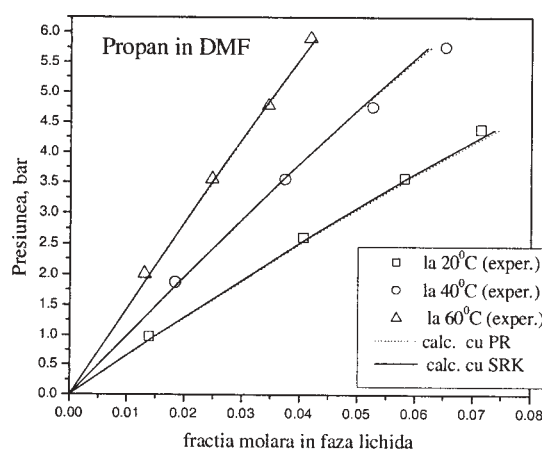


Fig. 4. Comparație între solubilitatea propanului în *DMF* anhidră obținută experimental și cea calculată cu cele două ecuații de stare

Rezultatele analizei de regresie pentru sistemele binare prezente în lucrare sunt prezentate în tabelul 7.

#### Calcularea solubilităților propilenei și propanului în prezență de *NMP* și *DMF* și compararea lor cu datele de solubilitate obținute experimental

Cu ajutorul ecuațiilor de stare *SRK* și *PR*, pentru binarele: propilenă-*NMP*, propan-*NMP* și propilenă-*DMF*, propan-*DMF*, s-au calculat solubilitățile hidrocarburilor respective în cei doi absorbantți, la aceleași temperaturi și presiuni ca cele folosite la obținerea experimentală a datelor de solubilitate. Pentru calcul s-a folosit programul *PRO-II*. Rezultatele obținute prin aceste calcule sunt prezentate comparativ, cu cele obținute din datele experimentale, și pentru ambii absorbantți, în figurile 1-4.

Pe baza datelor din figurile 1-4 se poate trage concluzia că nu există deosebiri semnificative între solubilitățile determinate experimental și cele calculate cu ecuațiile *SRK* și *PR*.

#### Concluzii

Noile date de solubilitate a propilenei și propanului în *NMP* și *DMF* s-au prelucrat cu ecuațiile de stare *SRK* și *PR*, în vederea obținerii datelor de echilibru lichid-vapori pentru binarele hidrocarbură-absorbantți anhidri. În cazul amestecurilor binare a fost necesară determinarea parametrilor de interacțiune  $k_{ij}$  din regulile de amestecare convenționale cu un parametru. Aceștia au fost obținuți prin regresia datelor de solubilitate. Pentru regresie s-a

folosit programul de simulare *PRO/II Simulation Science* care conține subprogramul *REGRESS DATA*.

S-au calculat, cu ecuațiile de stare *SRK* și *PR*, solubilitățile hidrocarburilor respective în cei doi absorbantți la aceleași temperaturi și presiuni ca cele folosite la obținerea experimentală a datelor de solubilitate și s-a constatat că nu sunt deosebiri semnificative între valorile solubilității propilenei și propanului în absorbantții anhidri obținute experimental și cele calculate. Acest lucru arată că datele experimentale prezentate în acest studiu sunt confirmate de calculul realizat cu cele două ecuații de stare consacrate.

#### Bibliografie

- 1.STRĂTULĂ, C., Fraționarea, Principii și Metode de Calcul, Ed. Tehnică, București, 1986, p.165
- 2.SOAVE, G., Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State, Chem. Eng. Sci., 35, 1972, p.1197
- 3.PENG, D. Y., ROBINSON, D. B., A New Two-Constants Equation of State, Ind. Eng. Chem. Fund., 15, 1976, p. 59
- 4.GEANĂ, D., FEROIU, V., Ecuații de stare- Aplicații la echilibre de faze, Editura Tehnică, București, 2000, p. 7
- 5.\*\*\* PRO/II, Reference Manual, Simulation Science Inc., 1995
- 6.PETRE, M., STRĂTULĂ C., Influența conținutului de apă în solvenții N-metilpirolidonă și dimetilformamidă asupra solubilității propilenei și propanului, Rev. Chim. (București), 57, nr. 12, 2006, p. 1269

Intrat în redacție: 19.05.2006