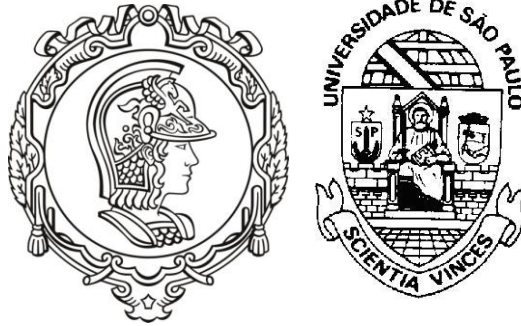


Universidade de São Paulo

Escola Politécnica



Engenharia Química

Vitor Gazzaneo

Modelagem do Equilíbrio Líquido-Líquido para o sistema Água-
Ácido Acético-Acetato de Butila

Prof. Orientador José Luis Pires Camacho

Índice

Resumo	3
Recomendações	3
1. Introdução.....	3
2. Fundamentos Teóricos.....	4
2.1. Sistemas em Equilíbrio.....	4
2.2. Modelo NRTL.....	6
2.2.1. O Modelo Termodinâmico.....	6
2.2.2. Valores Indicados.....	6
3. Métodos.....	7
3.1. Mudança de base no Diagrama Ternário	7
3.2. Ajuste de Modelo.....	8
3.3. Faixa de Parâmetros	8
3.4. Uso do Microsoft Excel® para estimar parâmetros	9
3.5. Uso do MatLab® para estimar parâmetros.....	9
3.6. Utilização do Aspen®: Simulação	10
4. Resultados e Discussão	11
4.1. Casos Avaliados.....	12
4.2. Simulação dos Casos	13
4.3. Fontes de Erros	18
5. Conclusões	19
6. Bibliografia	19

Índice de Figuras e Tabelas

Figura 1. Dependência entre solução e ferramentas de resolução.....	11
Figura 2. Simulação das soluções geradas segundo a indicação 1.	13
Figura 3. Simulação das soluções geradas segundo a indicação 2.	14
Figura 4. Simulação das soluções geradas segundo a indicação 3.	15
Figura 5. Caso I2.D com tie-lines inclusas.	16
Figura 6. Caso I3.A com tie-lines inclusas.	17
Figura 7. Caso I3.B com tie-lines inclusas.	18
Tabela 1. Faixas para os parâmetros α_{ij} segundo indicações.	9
Tabela 2. Malha criada para avaliação de parâmetros – faixa indicada por literatura.	9
Tabela 3. Malha criada para avaliação de parâmetros – faixa “matemática”.....	10
Tabela 4. Casos resolvidos para indicação 1.....	12
Tabela 5. Casos resolvidos para indicação 2.....	12
Tabela 6. Casos resolvidos para indicação 3.....	12

Resumo

Este trabalho trata do ajuste do modelo termodinâmico NRTL ao sistema Água – Ácido Acético – Acetato de Butila, em equilíbrio líquido-líquido. Sua aplicação é na operação unitária extração, no caso, com objetivo de remoção do ácido acético de soluções aquosas.

Recomendações

Recomenda-se que sejam avaliados outros modelos termodinâmicos, além do NRTL, com o objetivo de verificar quais ajustam o sistema em questão, e se algum o ajusta de melhor maneira. Outra possibilidade seria prosseguir com um estudo dos parâmetros de transporte de massa.

1. Introdução

O equilíbrio líquido-líquido é um estado termodinâmico, onde duas ou mais fases líquidas coexistem, sem quaisquer modificações de composição. Neste estado, idealmente, todo o transporte de massa possível já ocorreu e atingiu-se uma mínima quantidade de energia.

Modelos termodinâmicos para o equilíbrio líquido-líquido, usualmente, consideram a *energia livre de Gibbs* para a previsão do estado de equilíbrio. Alguns exemplos são NRTL, Unifac e Uniquac.

O ajuste destes modelos a dados experimentais é de muita importância para operações unitárias da indústria química que envolvem equilíbrios desta natureza. Estes modelos possibilitam previsões de estado de equilíbrio e a aplicação prática de operações unitárias como a extração líquido-líquido.

2. Fundamentos Teóricos

2.1. Sistemas em Equilíbrio

Se um sistema está em equilíbrio, cada um de seus componentes possui o mesmo valor de atividade em qualquer que seja a fase deste sistema. Isto é:

$$a_i' = a_i'' \quad (1)$$

Desenvolvendo, ambos os termos da equação, obtém-se uma expressão que associa o coeficiente de atividade com as composições molares do estado de equilíbrio:

$$\gamma_i' * x_i' = \gamma_i'' * x_i''$$
$$\frac{\gamma_i'}{\gamma_i''} - \frac{x_i''}{x_i'} = 0 \quad (2)$$

Como os modelos termodinâmicos normalmente geram valores do tipo $\ln \gamma$, a expressão acima pode, por sua vez, constar, por conveniência, sob a seguinte forma:

$$[\ln \gamma_i' - \ln \gamma_i''] - \ln \left(\frac{x_i''}{x_i'} \right) = 0 \quad (3)$$

Sendo:

a'_i e a''_i - Atividades do componente i nas fases ' e ''.

x'_i e x''_i - Composições do componente i nas fases ' e ''.

γ'_i e γ''_i - Coeficientes de Atividade do componente i nas fases ' e ''.

Os coeficientes de atividade, por sua vez, dependem das composições em cada fase, dados, segundo modelos termodinâmicos, por funções do tipo:

$$\ln \gamma'_i = f(x'_1, x'_2, x'_3) \quad (4)$$

$$\ln \gamma''_i = f(x''_1, x''_2, x''_3) \quad (5)$$

Os coeficientes de atividades só geram valores que tornam as expressões I e II verdadeiras, quando perfeitamente ajustados aos dados experimentais e vice-versa. Isso não ocorre na prática. Sendo assim, estas expressões passam a ser encaradas como expressões de erro:

$$E_n = \frac{\gamma'_i}{\gamma''_i} - \frac{x''_i}{x'_i} \quad (6)$$

$$E_n = [\ln \gamma'_i - \ln \gamma''_i] - \ln \left(\frac{x''_i}{x'_i} \right) \quad (7)$$

É importante destacar que apesar de estar duas expressões de erro partirem de um mesmo equacionamento, na prática, elas podem apresentar diferenças na resolução e obtenção de solução. Isso porque expressões que envolvem o termo "ln" normalmente comprimem valores, afetando a precisão e a convergência para uma solução.

2.2. Modelo NRTL

2.2.1. O Modelo Termodinâmico

O modelo termodinâmico NRTL (*nonrandom two-liquid*) oferece vantagens na representação especialmente de misturas fortemente não-ideais e de sistema parcialmente imiscíveis [1]. Para um sistema multicomponente, com m componentes, ele é dado por:

Coeficiente de Atividade

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^m x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} \right) \quad (8)$$

Onde:

$$G_{ji} = e^{-\alpha_{ji} \tau_{ji}} \quad (9)$$

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ij} \quad (10)$$

Sendo:

α_{ji} , τ_{ji} e τ_{ij} – parâmetros do modelo;

x_j – composição de um componente j .

γ_i – o coeficiente de atividade.

2.2.2. Valores Indicados

Os parâmetros de interação binária α_{ji} representam a tendência das espécies i e j se misturarem de maneira não aleatória[SH]. Eles podem ser tratados tanto como parâmetros ajustáveis, quanto como parâmetros fixos.

Há autores que fixam todos os valores de α_{ji} e variam o restante dos parâmetros, enquanto, outros consideram faixas de variação. Dados destes parâmetros são escassos [1], não havendo consenso quanto a sua utilização.

Os valores de α_{ji} normalmente variam de 0.2 a 0.47^[1,2], e existem algumas indicações:

Indicação 1 ^[2]:

Faixa	Indicação
$0.200 < \alpha_{ij} < 0.426$	Região de miscibilidade entre i e j
$0.426 < \alpha_{ij} < 0.470$	Região de imiscibilidade entre i e j

Indicação 2 ^[1]:

Sugere-se que sejam fixados em 0,3.

Não há indicações de valor para os parâmetros τ .

Indicação 3:

A faixa de valores de α_{ji} variando de 0 a 1 é matematicamente consistente.

3. Métodos

3.1. Mudança de base no Diagrama Ternário

Todos os dados utilizados haviam sido obtido em base mássica. Realizou-se uma passagem para base molar através da seguinte equação.

$$x_i = \frac{x_{m,i}/M_i}{x_{m,1}/M_1 + x_{m,2}/M_2 + x_{m,3}/M_3} \quad (11)$$

Sendo:

x_i – Fração Molar do componente i .

$x_{m,i}$ – Fração Mássica do componente i .

M_i – Massa Molecular do componente i .

3.2. Ajuste de Modelo

Os dados utilizados para o ajuste do modelo foi obtidos de ensaios experimentais realizados anteriormente [3]. Eles foram previamente tratados conforme explicado na sessão 3.1, para que, posteriormente, fosse realizado o ajuste do modelo.

Partindo das premissas apresentadas na sessão 2.1., os parâmetros do modelo termodinâmico foram estimados de forma a minimizar o máximo o possível as expressões (6) ou (7) aplicadas aos pontos experimentais.

Cada ponto experimental representou um estado de equilíbrio, o qual continha, portanto:

- 3 composições x_i' e 3 composições x_i'' ;
- 3 expressões para $\ln \gamma_i'$ e 3 expressões para $\ln \gamma_i''$;
- 3 expressões de erro, E_n , uma para cada componente.

(Sendo ' e '' referências a cada uma das fases no equilíbrio líquido-líquido)

Os valores absolutos dos 3 erros de cada ponto experimental foram somados, gerando-se um valor de erro associado aquele estado de equilíbrio. O erro de todos os pontos experimentais foi somado, originando um erro total.

O problema foi tomado como um problema de minimização de erro total. Estimaram-se os parâmetros do modelo termodinâmico NRTL que fazem que o erro total seja o menor possível.

3.3. Faixa de Parâmetros

Houveram duas principais formas de tratar a estimativa de parâmetros. Como haviam apenas indicações para os parâmetros binários α_{ij} (sessão 2.2.2.), foi baseado nestes parâmetros que ela forma elaboradas.

- I. Fixar valores de α_{ij} segundo a indicação 2. Então, estimar os melhores valores para o restante dos parâmetros, isto é, aqueles que minimizem a função erro total. Deste modo, temos:

$$\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{23} = 0,3$$

- II. Criar uma faixa de valores em formato de malha com todas as possíveis combinações de parâmetros α_{ji} e obter, para, cada combinação, um conjunto de restantes parâmetros que minimizem a função erro total. Consideram-se as indicações 1 e 3 (tabela 1).

Tabela 1. Faixas para os parâmetros α_{ij} segundo indicações.

		Indicação 1		Indicação 3	
i	j	Faixa α_{ij}		Faixa α_{ij}	
1	2	0.426	0.470	0.000	1.000
1	3	0.200	0.426	0.000	1.000
2	3	0.200	0.426	0.000	1.000

(1: Água/ 2:Acetato de Butila/ 3:Ácido Acético.)

3.4. Uso do Microsoft Excel® para estimar parâmetros

O Excel® foi o principal programa utilizado para a adequação dos modelos. A ferramenta utilizada do mesmo foi o *Solver*. Selecionaram-se os parâmetros do modelo a serem variados e o objetivo foi minimizar o erro total, obtido pela soma dos erros de todos os pontos.

A algoritmo utilizado para convergência foi o Método de GRG Não Linear. O objetivo foi sempre minimizar o valor da célula correspondente ao erro total.

3.5. Uso do MatLab® para estimar parâmetros

Como a variação dos parâmetros no Excel® depende fortemente do chute inicial, havia a possibilidade de que, dentro das faixas de variação, houvesse algum valor para os parâmetros α_{ji} que não fosse avaliado nas iterações da ferramenta *Solver*. Assim, optou-se pela utilização de um outro programa que fosse capaz de avaliar diversos valores pré-determinados deste parâmetros.

No MatLab®, criou-se uma malha do tipo (a,b,c), onde cada ponto representa uma combinação de parâmetros α_{ij} situada dentro de uma faixa escolhida. Foram criadas duas malhas, uma para tipo de indicação, 1 ou 3.

Estas malhas foram criadas segundo a tabela 2 e 3, a seguir.

Tabela 2. Malha criada para avaliação de parâmetros – faixa indicada por literatura.

i	j	Faixa α_{ij}		Δ	Incremento	Nº de Pontos	Dimensão
1	2	0.426	0.470	0.044	0.005	10	a
1	3	0.200	0.426	0.226	0.005	45	b
2	3	0.200	0.426	0.226	0.005	45	c

Tabela 3. Malha criada para avaliação de parâmetros – faixa “matemática”.

i	j	Faixa α_{ij}		Δ	Incremento	Nº de Pontos	Dimensão
1	2	0.000	1.000	1.000	0.02	50	a
1	3	0.000	1.000	1.000	0.02	50	b
2	3	0.000	1.000	1.000	0.02	50	c

(1: Água/ 2:Acetato de Butila/ 3:Ácido Acético.)

Para cada ponto (a,b,c), o MatLab® foi programado para obter os parâmetros τ que minimizassem o erro total. Utilizou-se a rotina “*fmincon*” do software. O menor erro total obtido foi considerado aquele correspondente aos parâmetros α_{ij} , dentro da faixa indicada, que melhor ajustariam o modelo aos dados experimentais.

3.6. Utilização do Aspen®: Simulação

O software Aspen Plus® foi utilizado para simulação com os parâmetros obtidos para o modelo. Foi gerado um diagrama ternário com os parâmetros avaliados e foram plotados todos os pontos experimentais.

Caso não fosse utilizado o simulador, haveria a necessidade de resolução de diversos sistemas de equações, onde cada estado de equilíbrio entre duas fases corresponderia a um sistema de equações algébricas. Cada sistema destes, no entanto, não é de tão simples resolução, por isto, o uso do simulador.

4. Resultados e Discussão

Como resultados, obtiveram-se diversos conjuntos, cada um com 9 parâmetros ($3 \alpha_{ij}$, $3 \tau_{ji}$ e $3 \tau_{ij}$). A obtenção de cada conjunto de parâmetros dependeu tanto do uso de um determinado software, quanto de uma expressão específica para o erro e de uma indicação de parâmetros α_{ij} . Em resumo, temos o seguinte esquema (figura 1):

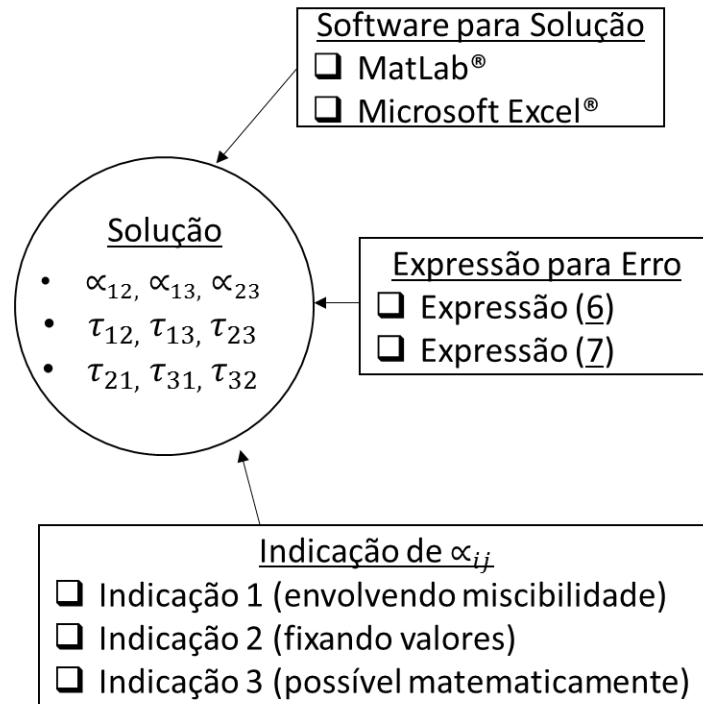


Figura 1. Dependência entre solução e ferramentas de resolução.

Foram realizadas todas as possíveis combinações entre as maneiras de obtenção de solução, combinando software utilizado, expressão para erro e indicação de parâmetros α_{ij} .

4.1. Casos Avaliados

Foram divididos diversos casos, de acordo com a indicação utilizada. As tabelas 4, 5 e 6, abaixo, mostram a divisão dos casos e o resultado obtido após a sua solução.

Tabela 4. Casos resolvidos para indicação 1.

Caso	α_{12}	α_{13}	α_{23}	τ_{12}	τ_{21}	τ_{13}	τ_{31}	τ_{23}	τ_{32}	Erro Total	Software	Expressão Erro
I1.A	0.426	0.20	0.343	10.770	2.776	2.107	2.318	10.003	3.860	3.989	Excel®	(6)
I1.B	0.442	0.20	0.322	6.029	3.421	15.867	4.452	16.157	1.193	4.140	Excel®	(7)
I1.C	0.426	0.37	0.375	3.583	2.951	3.801	4.316	3.388	2.442	0.228	MatLab®	(7)
I1.D	0.426	0.20	0.313	11.095	2.984	2.806	5.065	3.555	4.076	3.208	MatLab®	(6)

Tabela 5. Casos resolvidos para indicação 2.

Caso	α_{12}	α_{13}	α_{23}	τ_{12}	τ_{21}	τ_{13}	τ_{31}	τ_{23}	τ_{32}	Erro Total	Software	Expressão Erro
I2.A	0.3	0.3	0.3	12.095	3.971	1.502	3.501	14.511	1.743	1.453	Excel®	(6)
I2.B	0.3	0.3	0.3	6.278	2.203	4.875	-0.722	3.241	0.783	0.081	Excel®	(7)
I2.C	0.3	0.3	0.3	13.540	3.730	3.100	2.580	3.140	2.280	1.164	MatLab®	(6)
I2.D	0.3	0.3	0.3	4.310	1.880	-2.750	-1.310	-5.200	1.640	0.634	MatLab®	(7)

Tabela 6. Casos resolvidos para indicação 3.

Caso	α_{12}	α_{13}	α_{23}	τ_{12}	τ_{21}	τ_{13}	τ_{31}	τ_{23}	τ_{32}	Erro Total	Software	Expressão Erro
I3.A	0.208	0.221	0.194	14.452	2.271	0.546	1.205	1.835	-0.062	1.926	Excel®	(6)
I3.B	0.113	0.000	0.326	36.535	2.314	0.730	2.072	1.437	0.258	6.353	Excel®	(7)
I3.C	0.220	0.100	0.380	22.161	3.930	-0.746	7.652	6.690	2.016	0.693	MatLab®	(6)
I3.D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	MatLab®	(7)

Para os casos I3.C e I3.D, o software MatLab® tentou varrer a faixa matemática de 0 a 1, segundo os critérios apresentados na sessão 3.5. Para o caso o caso I3.D, o uso da expressão de erro (7) fez com que o programa parasse de funcionar subitamente, não obtendo uma boa convergência associada à rotina de minimização adotada. No caso I3.C, o uso da expressão (6) fez com que toda a malha foi varrida com sucesso, gerando-se diversos valores de erro total associados e um mínimo.

4.2. Simulação dos Casos

As soluções foram simuladas, gerando-se diagramas ternários. Os dados experimentais foram plotados no mesmo diagrama que pudesse ser feita uma comparação (figuras 2 a 4). A divisão de casos foi mantida.

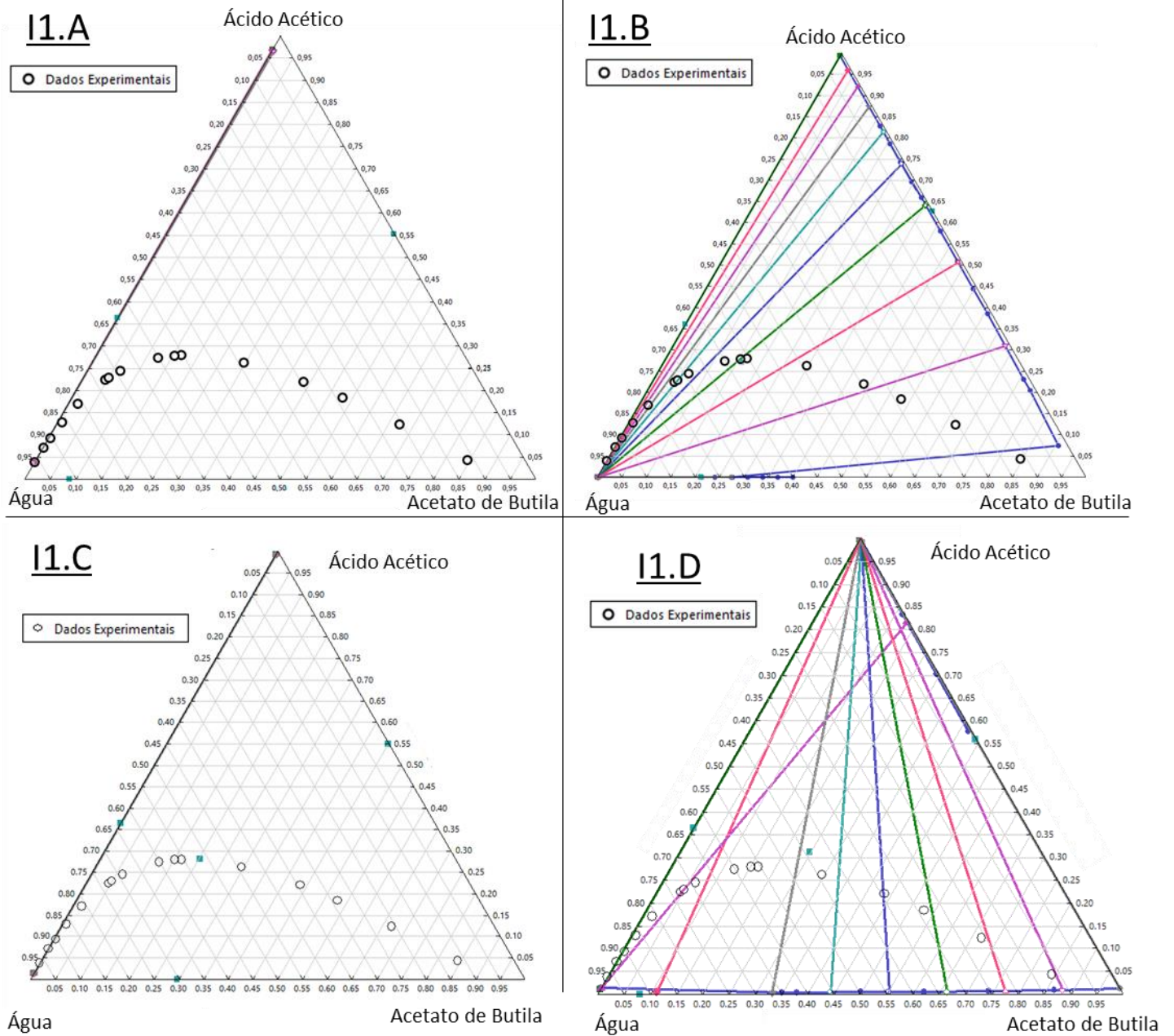


Figura 2. Simulação das soluções geradas segundo a indicação 1.

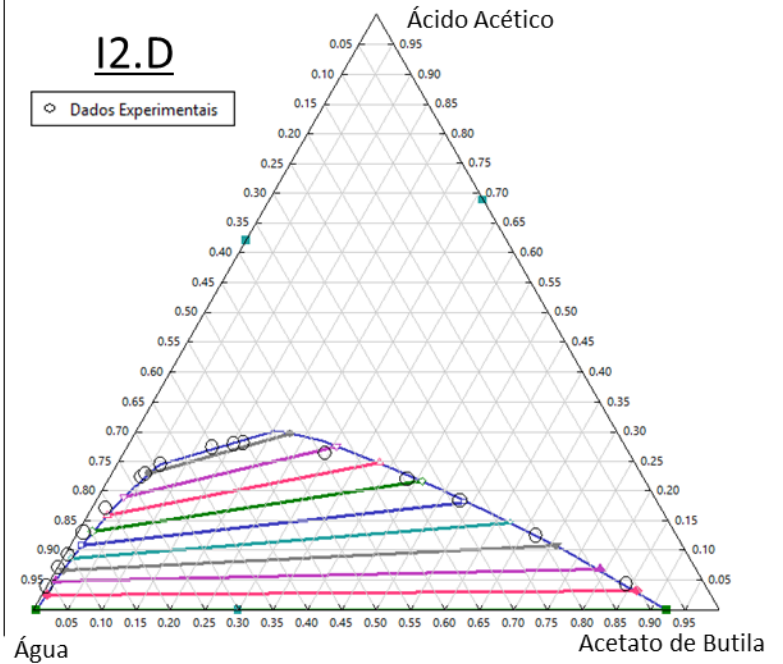
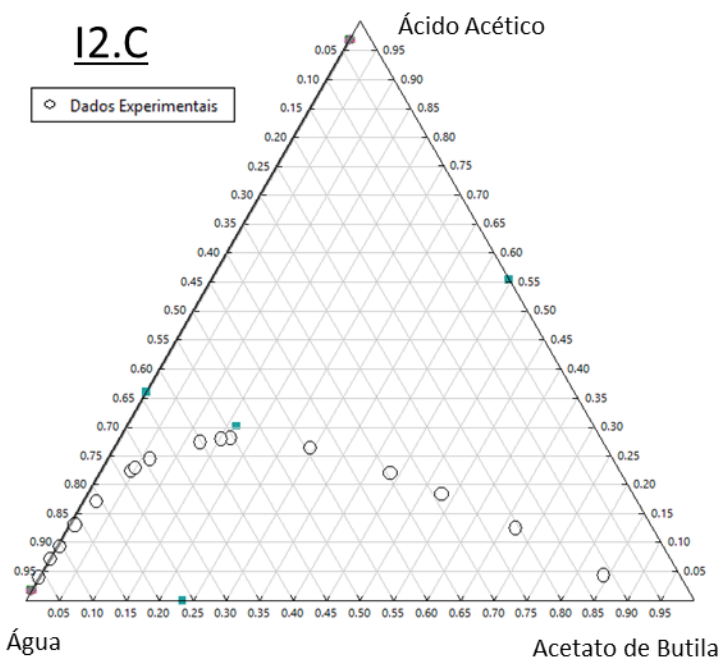
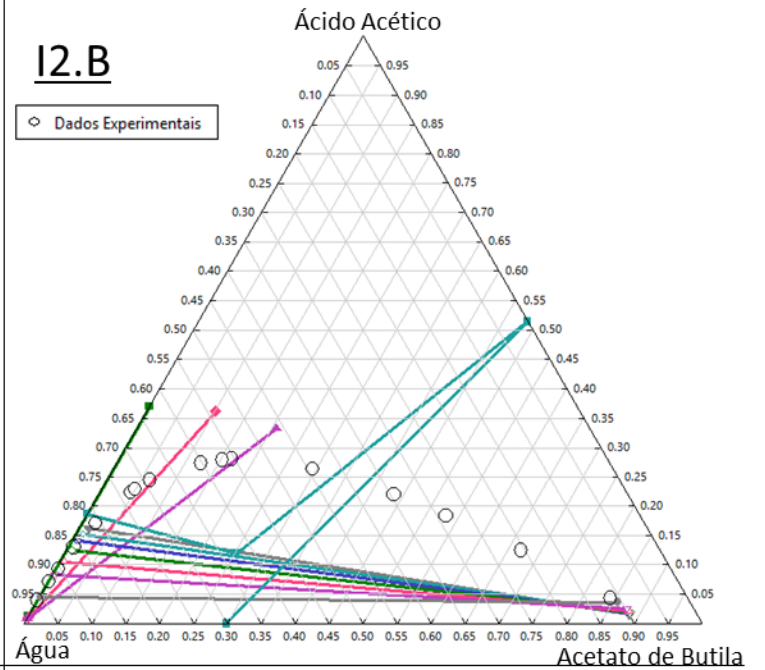
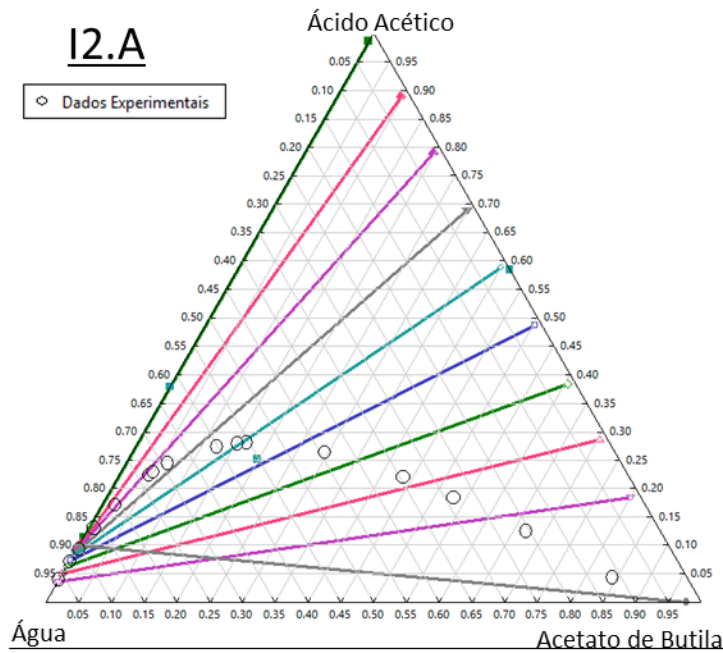
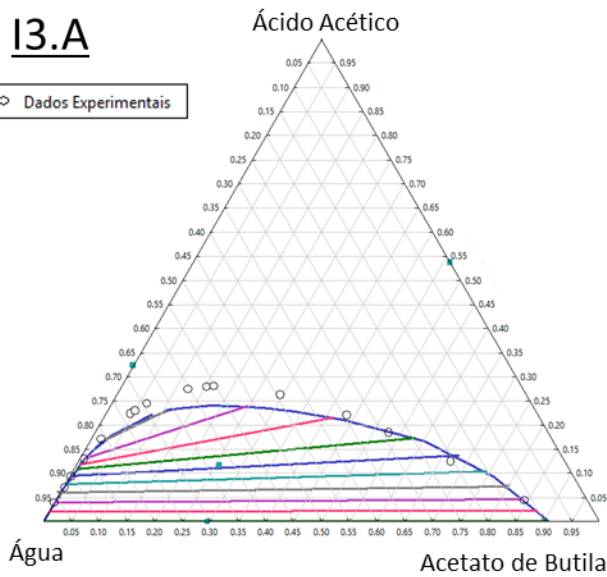


Figura 3. Simulação das soluções geradas segundo a indicação 2.

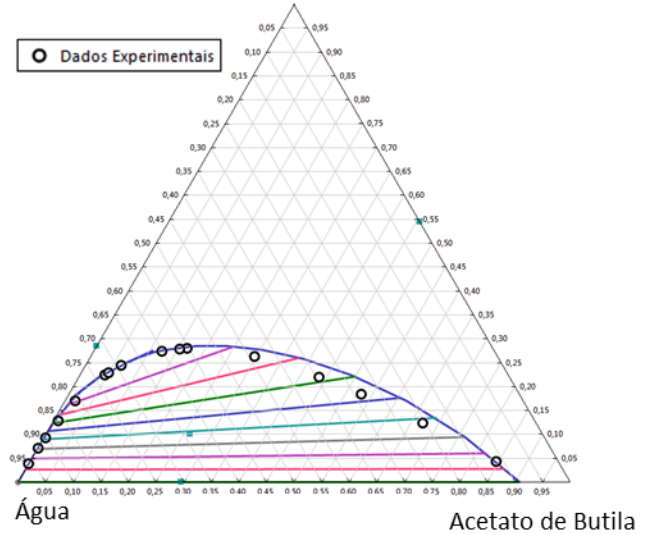
13.A

○ Dados Experimentais



13.B

○ Dados Experimentais



13.C

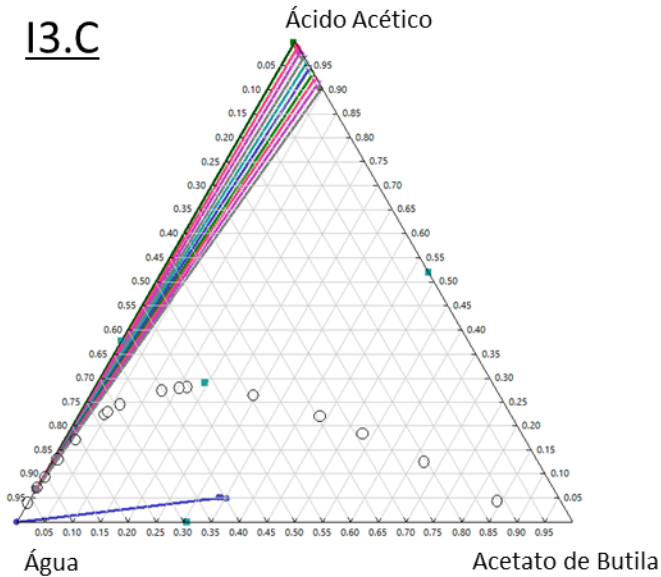


Figura 4. Simulação das soluções geradas segundo a indicação 3.

É possível notar que apenas os casos 12.D, 13.A e 13.B apresentaram diagramas com uma curva binodal bem definida e que ajustava bem os pontos experimentais. Para estes casos, incluíram-se, também, as tie-lines experimentais para o enriquecimento da comparação (figuras 5 a 7).

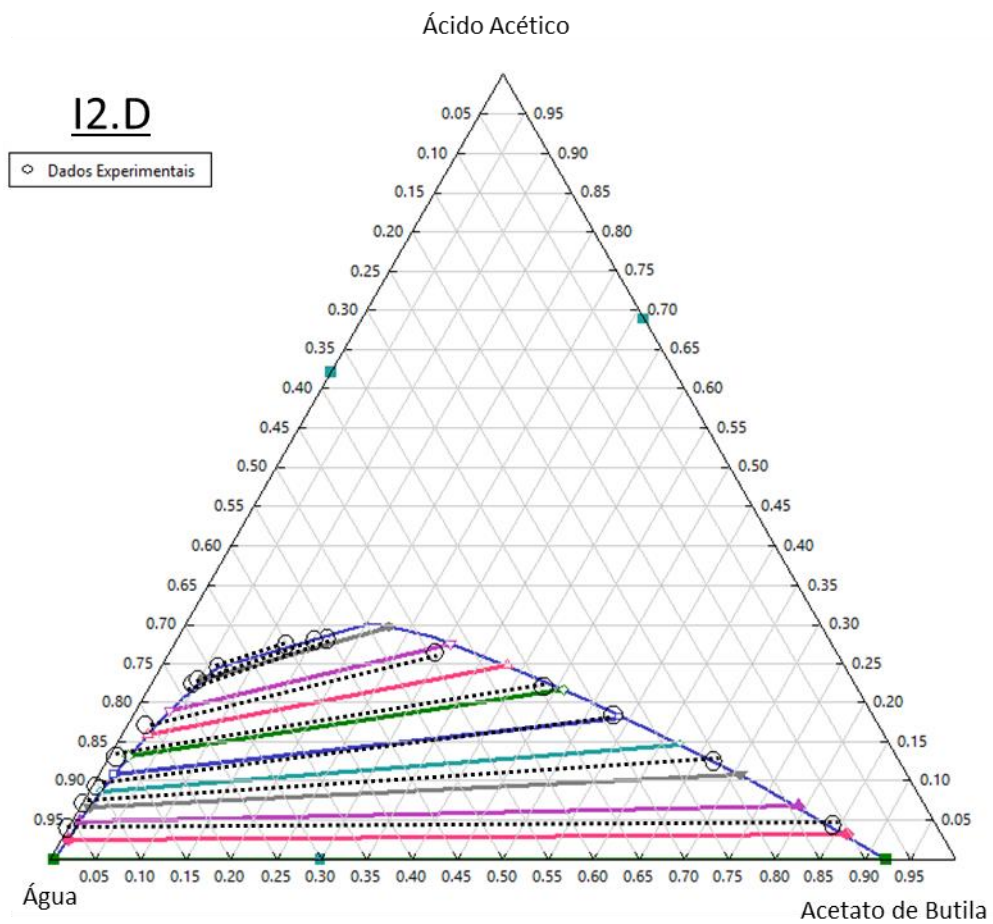


Figura 5. Caso 12.D com tie-lines inclusas.

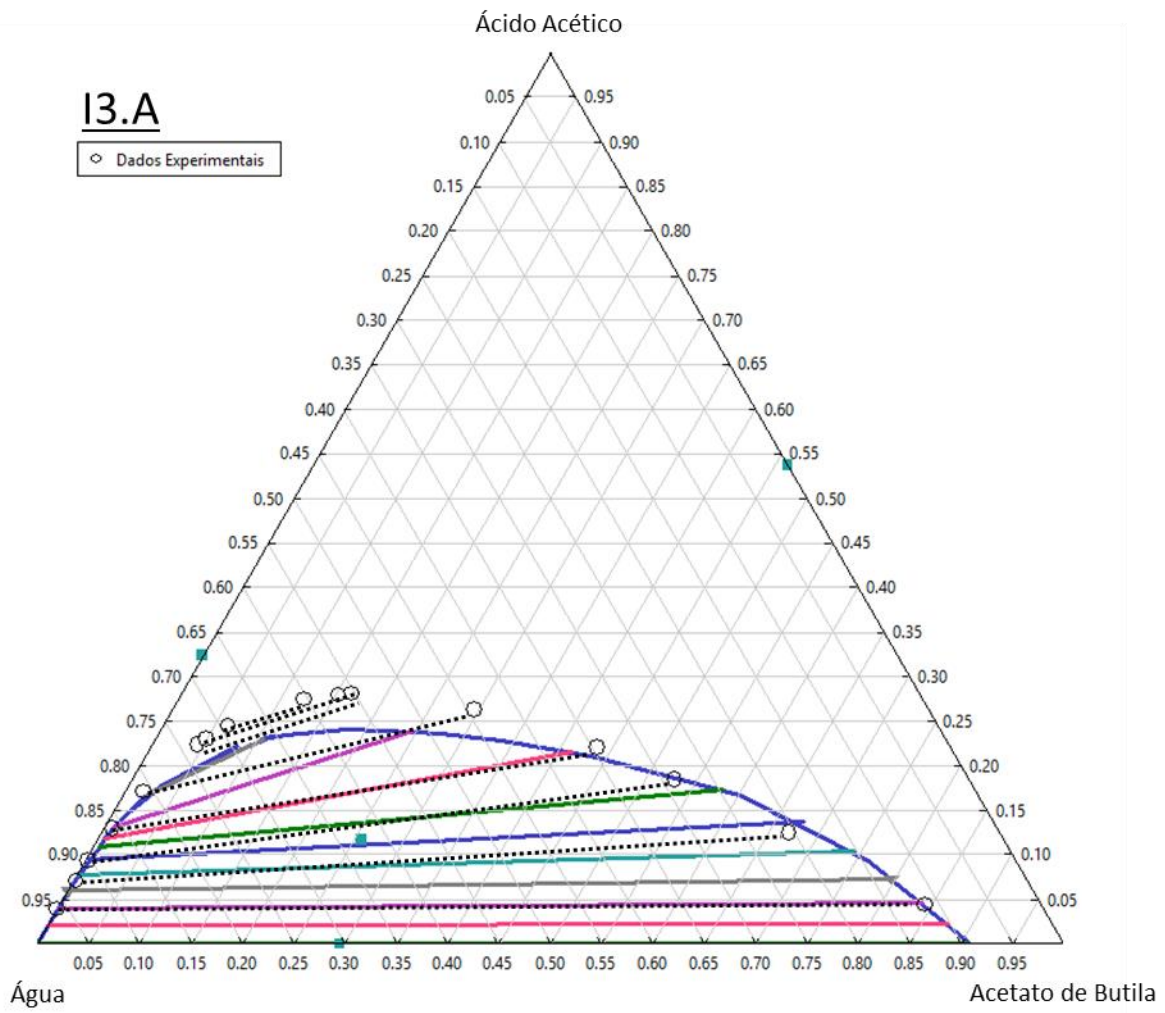


Figura 6. Caso 13.A com tie-lines inclusas.

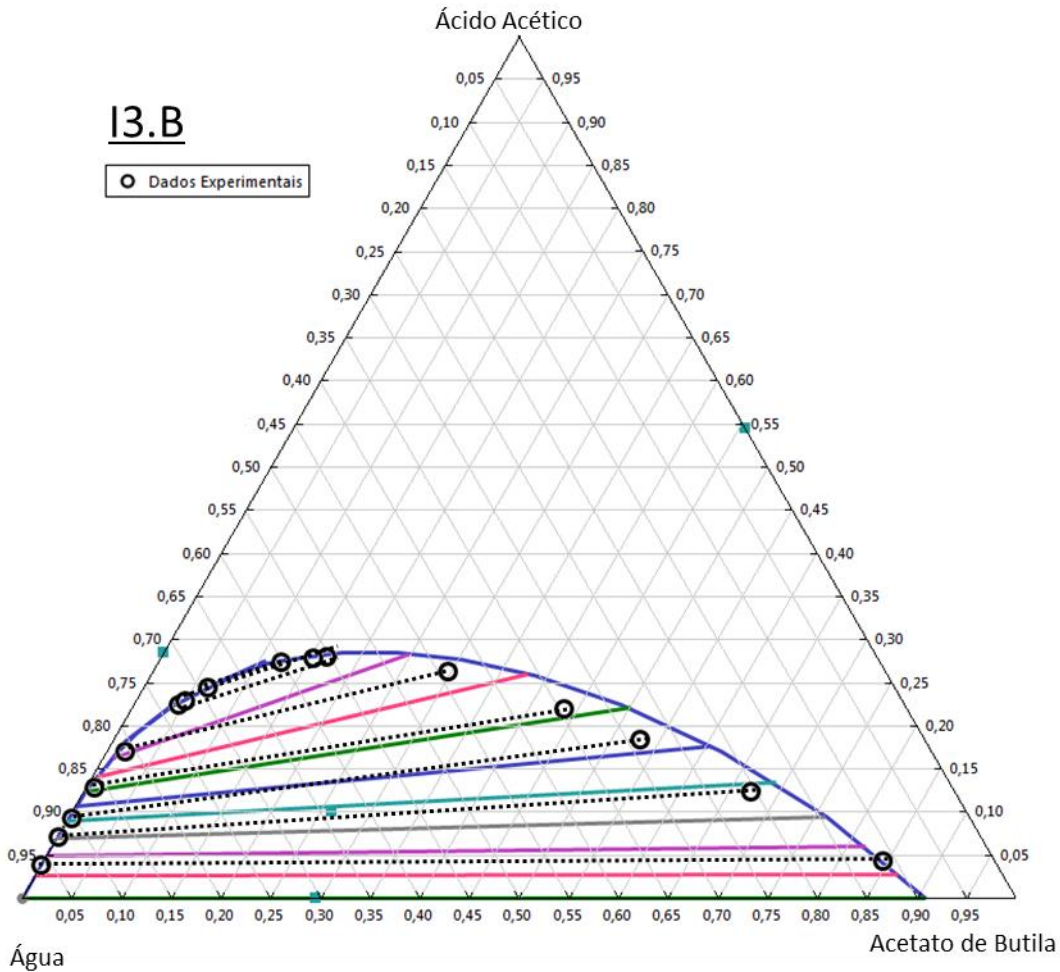


Figura 7. Caso 13.B com tie-lines inclusas.

Pela observação dos gráficos, tem-se que não houve regra para a desenvoltura do software utilizado. Nos casos com indicação 2 o MatLab® gerou melhores resultados, mas naqueles com indicação 3, quem gerou melhores resultados foi o Excel®.

É bastante válido ressaltar que não necessariamente a solução com menor erro total foi aquela que gerou melhor diagrama ternário.

4.3. Fontes de Erros

As condições experimentais as quais foram colhidos os dados utilizados são as principais fontes de erros. O processo de transferência de massa para que o equilíbrio seja atingido e se gerem duas fases imiscíveis é naturalmente demorado, e, no caso, ele esteve sujeito a diversas interferências, como variações na temperatura e eventuais

agitações. Além destes, outros fatores de interferência foram relatados na coleta dos dados experimentais [3].

Outra fonte de erros é a passagem dos dados para base molar, apresentada na sessão 3.1. Ela impõe uma normalização ao dados experimentais, de forma que as frações molares passam a somar 100%. Os dados experimentais, no entanto, apresentam um pequeno erro e a soma das frações mássicas encontra-se entre 98 e 102%.

5. Conclusões

O modelo NRTL ajustou os dados experimentais apenas para as indicações 2 e 3. Considera-se como um bom ajuste, em especial, o caso I2.D, em que o valor dos parâmetros α_{ij} foi fixado em 0.3, já que esta é uma solução não apenas matematicamente válida, mas que se situa entre valores tipicamente reportados pela literatura [1].

6. Bibliografia

[1] Prausnitz, J.M., “Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria”, 3ed., New York: Prentice-Hall, , 1999.

[2] Seader, J.D., “Separation Process Principles”, 3ed., Wiley, 2011.

[3] Gazzaneo, V., “Construção da curva de Equilíbrio Líquido-Líquido para o sistema Água-Ácido Acético-Acetato de Butila”, Relatório de Iniciação Científica, EP, USP, São Paulo, 2013