

MODELO TERMODINÂMICO PARA SISTEMAS ENVOLVENDO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO – BAIXAS PRESSÕES

Enildo A. Bernardes - obj.ura@ZAZ.COM.BR

Universidade Federal de Uberlândia – Faculdade de Engenharia Química - Av. João Naves de Ávila, 2160 - 38408 100 – Uberlândia –MG

Moilton R. Franco Júnior - moilton@ufu.br

Universidade Federal de Uberlândia – Faculdade de Engenharia Química - Av. João Naves de Ávila, 2160 - 38408 100 – Uberlândia –MG

Resumo. *A predição do equilíbrio líquido-líquido (ELL) para sistemas envolvendo espécies usadas na indústria química tem sido bastante explorada. Alguns métodos que englobam misturas binárias tem mostrado bom desempenho na obtenção de dados de equilíbrio em baixas pressões. Algumas regras de mistura, tais como a de Wong-Sandler e a MHV1, associadas às conhecidas equações para energia livre de Gibbs em excesso (G^{ex}) tais como, NRTL e UNIQUAC, mostram a concordância com dados experimentais. Para sistemas submetidos a altas pressões, a equação de Peng-Robinson combinada com a regra de mistura de Wong-Sandler e uma G^{ex} , tem mostrado excelentes resultados mesmo para sistemas polares envolvendo associação. Neste trabalho aproveitou-se os parâmetros ajustados por Escobedo e Sandler, (1998), através do método de Levenberg-Marquardt (IMSL, 1979), para determinar dados de equilíbrio de sistemas compostos por álcoois orgânicos, água e hidrocarbonetos. Resultados aceitáveis foram obtidos para os sistemas submetidos a pressões baixas, para os quais eram disponíveis dados experimentais. Estudos de aplicação desta metodologia estão sendo empreendidos, em nosso laboratório, para sistemas a altas pressões.*

Palavras-chave: Equilíbrio líquido-líquido, baixas-pressões, regras de mistura, equação de estado cúbica.

1. INTRODUÇÃO

A descrição do equilíbrio líquido-líquido (ELL) tem sido, tradicionalmente, feita através de modelos de coeficientes de atividade (ou energia livre de Gibbs em excesso, G^{ex}) que possuem, notoriamente, capacidade preditiva limitada sendo, devido à sua própria origem, incapazes de representar os efeitos da pressão nos dados experimentais. Além disso, modelos de G^{ex} não podem ajustar os efeitos de temperatura sob o ELL, a menos que uma dependência da temperatura seja atribuída aos parâmetros de interação binária do modelo. Equações de estado cúbicas, aliadas às equações usuais de G^{ex} , tem sido uma maneira de contornar esta

falha dos modelos tradicionais. As equações cúbicas de van der Waals e Peng-Robinson tem sido as preferidas dos pesquisadores (Kolasinka, Moorwood e Wenzel, 1983; Mathias & Copeman, 1983) que trabalham com modelos para descrição do comportamento do equilíbrio líquido-líquido.

Recentemente, regras de mistura incorporando um modelo de G^{ex} tem sido utilizadas, entre essas, a regra de mistura WS (Wong e Sandler, 1992) tem sido amplamente aplicada para correlações e predições de equilíbrio líquido-vapor (ELV). A regra de mistura WS faz a igualdade da energia livre de Helmholtz de uma equação cúbica de estado, no limite de pressão infinita, com uma equação obtida de um modelo de coeficiente de atividade tradicional, tal como, Wilson, NRTL ou UNIQUAC (Reid, Prausnitz e Poling, 1988). Conforme resultados observados no trabalho de Escobedo & Sandler (1998), o modelo de G^{ex} utilizado dentro da regra de mistura não influencia, numa média global, os valores da composição de equilíbrio das fases, portanto, nesse trabalho, escolhemos apenas um modelo de energia livre de Gibbs para comparação.

Visando testar e comparar a capacidade e robustez desta metodologia face aos tradicionais modelos de G^{ex} bem como aqueles resultados obtidos por Escobedo & Sandler, (1998), buscou-se incluir, entre as misturas binárias, aquelas envolvendo componentes polares e apolares inclusive aqueles que, normalmente, formam ligações de hidrogênio. Este procedimento tem como objetivo envolver o maior número de casos possíveis de comportamentos de misturas que apresentam equilíbrio líquido-líquido.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

As equações de estado cúbicas tem sido um recurso para representação do comportamento dos sistemas líquidos e gasosos. Algumas delas pode ser encontrada em Reid, Prausnitz e Poling (1988). Peng & Robinson (1975), propuseram a seguinte modificação da equação de estado cúbica de van der Waals:

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a(T)}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (1)$$

onde P é pressão do sistema, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura, V é o volume molar da mistura e a e b são parâmetros dos componentes (i,j) presentes na mistura (Reid, Prausnitz e Poling, 1988). Regras de mistura como a de Wong-Sandler (1992), foram desenvolvidas para cálculo destes parâmetros em misturas (a_m e b_m), e podem ser verificadas no trabalho de Orbey & Sandler (1997) na forma das seguintes equações:

$$\frac{a_m}{RT} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left[\frac{\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT} \right)}{2} \right] (1 - k_{ij}) \frac{\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{A^{ex}}{cRT}}{\left(1 - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{A^{ex}}{cRT} \right)} \quad (2)$$

$$b_m = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left[\frac{\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT} \right)}{2} \right] (1 - k_{ij})}{\left(1 - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{A^{ex}}{cRT} \right)} \quad (3)$$

onde c é a constante igual a $(1/\sqrt{2})\ln(\sqrt{2}-1)$ para a equação de estado utilizada, A^{ex} é a energia livre de Helmholtz equivalente ao modelo de G^{ex} empregado e k_{ij} é o parâmetro de iteração binária da equação de estado aplicada às misturas. O modelo de G^{ex} é uma forma modificada da equação NRTL e é fornecido pela seguinte equação:

$$\frac{G^{ex}}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j (A_{ji} / RT) [\exp(-\mathbf{a}_{ji} A_{ji} / RT)]}{\sum_k x_k \exp(-\mathbf{a}_{ki} A_{ki} / RT)} \quad (4)$$

onde o \mathbf{a}_{ij} é um parâmetro de iteração binário considerado constante para um dado par e o parâmetro A_{ij} será escrito como uma função da temperatura, introduzindo-se três parâmetros binários, através da equação:

$$A_{ij} = a_{ij,1} + a_{ij,2}T + \frac{a_{ij,3}}{T} \quad (5)$$

Os parâmetros de interação binária, da equação (5), para cada mistura, estão contidos na Tabela 1. A expressão integrada para cálculo do coeficiente de fugacidade (\hat{f}_i) de um componente na mistura pode ser obtida integrando a expressão de definição de \hat{f}_i , para uma específica equação de estado cúbica, para um componente i na mistura homogênea binária:

$$\begin{aligned} \ln \hat{f}_i &= \ln \left[\frac{P(V-b)}{RT} \right] + \frac{1}{b_m} \left(\frac{\partial nb_m}{\partial n_i} \right) \left(\frac{PV}{RT} - 1 \right) + \\ & \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{a_m}{RTb_m} \right) \left[\frac{1}{a_m} \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a_m}{\partial n_i} \right) - \frac{1}{b_m} \left(\frac{\partial nb_m}{\partial n_i} \right) \right] * \\ & \ln \left[\frac{V + b_m (1 - \sqrt{2})}{V + b_m (1 + \sqrt{2})} \right] \end{aligned} \quad (6)$$

No equilíbrio, a equação da isofugacidade dos componentes nas fases é dada por:

$$x_i^I \hat{f}_i^I = x_i^{II} \hat{f}_i^{II} \quad (7)$$

onde x_i é a fração molar do componente i na fase I ou II , respectivamente. As restrições de que o somatório das composições molares dos componentes, em cada fase, é unitário, deve ser obedecida:

$$\sum_{i=1}^N x_i^I = 1 \quad (8)$$

$$\sum_{i=1}^N x_i^{II} = 1 \quad (9)$$

Fixadas a pressão e a temperatura de equilíbrio, é possível, solucionando o conjunto de equações não-lineares acima, determinar as composições das fases. Os modelos de Flory-Huggins, NRTL e UNIQUAC (Reid, Prausnitz e Poling, 1988) tem sido os mais explorados para representar a função de G^{ex} que aparece nas regras de misturas. Segundo conclusões do trabalho de Escobedo & Sandler (1998), os resultados de predição de equilíbrio líquido-líquido não são influenciados pela equação de G^{ex} usada dentro da regra de mistura.

3. RESULTADOS

Para este trabalho, selecionou-se um conjunto de dez sistemas cujos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido (ELL), encontram-se em Sorensen & Arlt (1979). O critério de escolha das misturas apresentou-se baseou-se nas seguintes características: diferença de polaridade dos compostos presentes na mistura (polar-polar, apolar-polar) e na capacidade de haver associação dos compostos por ligações de hidrogênio entre moléculas do próprio componente puro ou entre componentes distintos da mistura. Estas diferenças conferem interessantes comportamentos da mistura, resultando em diferentes exemplos de diagramas de equilíbrio líquido-líquido. Os sistemas explorados por Escobedo & Sandler (1998) foram: Nitrometano-Ciclohexano, Metanol-Hexano, Furfural-Ciclohexano, Metanol-CS₂, Estireno-Água, 1-Butanol-Água, 2-Butanol-Água, Ciclohexano-Água, 2-Butoxietanol-Água, todos a 1 bar, com exceção do sistema 2-Butoxietanol onde haviam dados publicados nas pressões de 201, 401, 601 e 781 bar. Apenas alguns sistemas foram testados visando comparar com aqueles explorados por Escobedo & Sandler, (1998). Este trabalho visa avaliar os sistemas em equilíbrio em pressões baixas (1bar), as misturas em altas pressões serão ainda referenciados e prontamente discutidas.

A Tabela 1 contém os parâmetros de interação para a equação de estado cúbica de Peng & Robinson (k_{ij}), e aqueles da equação de G^{ex} ($a_{ij,k}, \mathbf{a}$) otimizados pelo método de Levenberg-Marquardt (IMSL, 1979), vale ressaltar que a faixa de temperatura para os dados experimentais isobáricos (1 bar) variou de 260 a 410 K, em média.. Desvios absolutos médios na composição do componente 1, em cada fase, encontram-se na Tabela 2, para o trabalho de Escobedo & Sandler (1998), bem como os obtidos neste trabalho. Nem todos sistemas foram testados mas se observa que os desvios absolutos médios aqui obtidos encontram-se sempre abaixo daqueles da literatura, o que pode estar indicando diferenças no critério de convergência de cada autor. O *software* foi desenvolvido no ambiente do MAPLE 4 sendo o método de Newton aquele utilizado para solução do sistema de equações não-lineares, uma vez que as rotinas internas do MAPLE não conseguiram resolver o sistema de equações haja vista sua altíssima não-linearidade.

Tabela 1. Parâmetros Otimizados para modelo utilizando a regra de W-S e equação NRTL.

Sistema	a_{12}	k_{12}	$a_{12,1} \times 10^{-3}$ cal/mol	$a_{12,2} \times 10^0$ cal/molK	$a_{12,3} \times 10^{-6}$ calK/mol	$a_{21,1} \times 10^{-3}$	$a_{21,2} \times 10^0$ cal/molK	$a_{21,3} \times 10^{-6}$ calK/mol
Nitrometano-Ciclohexano	0,150	-0,690	2,506	0	0	2,400	0	0
Metanol-Hexano	0,200	0,349	0,294	0	0	1,469	0	0
Furfural-Ciclohexano	0,220	-0,481	1,331	0	0	2,555	0	0
Metanol-CS ₂	0,125	-3,250	2,832	0	0	5,736	0	0
Estireno-Água	0,200	0,940	2,783	0	0	3,503	0	0
1-Butanol-Água	0,400	0,692	8,827	-18,02	-1,168	4,551	4,81	-1,247
2-Butanol-Água	0,200	0,325	11,199	-21,14	-1,680	8,510	0,53	-1,706
Ciclohexano-Água	0,200	0,170	-0,876	6,21	0,017	8,563	3,32	-1,785
2-Butoxietanol-Água	0,350	0,600	44,132	-64,44	-7,960	-25,68	46,15	4,594

Tabela 2. Desvio absoluto médio na fração molar utilizando Modelo NRTL e regra de Wong-Sandler para sistemas em baixa pressão. (Escobedo & Sandler: **E-S**; Bernardes & Franco: **B-F**)

Sistema (1-2)	Fase rica no componente (1)		Fase rica no componente (2)	
	E-S	B-F	E-S	B-F
Nitrometano-Ciclohexano	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Furfural-Ciclohexano	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$
Metanol-Hexano	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$
Metanol-CS ₂	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
2-Butanol-Água	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$

Diagramas de equilíbrio $T-x$ (temperatura da mistura em função da composição molar do componente na fase) contendo os pontos experimentais e os preditos, ilustram melhor os resultados. Gráficos permitem visualizar o desempenho do modelo na descrição do comportamento das fases, principalmente no ponto crítico onde os modelos de G^{ex} , normalmente falham não fechando o envelope de fases. A Figura 1 representa os resultados obtidos através do modelo e os dados experimentais da literatura para o sistema 2-Butanol-Água (1 bar).

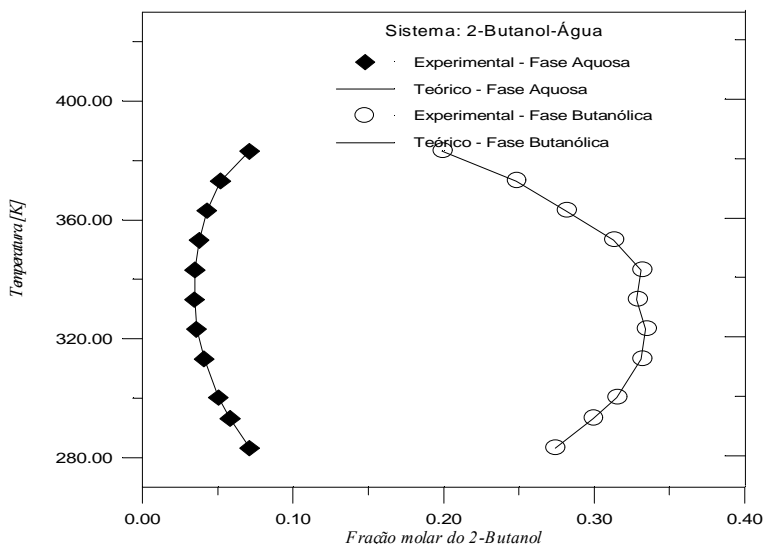


Figura 1- Correlação do equilíbrio líquido-líquido para o sistema 2-Butanol-Água.

4. CONCLUSÕES

Um conjunto representativo de sistemas binários que apresentam equilíbrio líquido-líquido foram testados utilizando a regra de mistura de Wong-Sandler aplicada à equação original de Peng-Robinson. Observa-se que a introdução de parâmetros de interação binária com dependência da temperatura nas equações de G^{ex} , melhoram a correlação do modelo face aos tradicionais modelos da literatura. A regra de mistura associada ao modelo de G^{ex} mostrou-se apropriada mesmo para aqueles sistemas que apresentam associação como, por exemplo, o 2-butanol-água.

Os baixos desvios absolutos no cálculo da composição das fases recomendam a aplicação do método para misturas binárias em baixas pressões. A Tabela 2 mostra que este trabalho apresentou resultados mais promissores que aqueles encontrados na literatura, haja vista os menores desvios encontrados. Estudos completos, em altas pressões envolvendo misturas binárias e ternárias, estão sendo empreendidos.

Agradecimentos

Os autores agradecem Eliana Henriques Marqui, técnica do LPT (UNICAMP) pelo auxílio na revisão bibliográfica e coleta de dados experimentais da literatura. À Prof. Dra. Valéria Viana pela contribuição na parte computacional.

REFERÊNCIAS

Escobedo-Alvarado, G. N. & Sandler, S. I., 1998. Study of EOS- G^{ex} Mixing Rules for Liquid-Liquid Equilibria. *AIChE Journal*, Vol. 44, No. 5, 1178.

IMSL, IMSL Library, IMSL Inc. Houston, 1979.

Kolasinka, G., Moorwood, R. A. S. e Wenzel, H., 1983. Calculation of vapour-liquid and liquid-liquid equilibrium by an equation of state. *Fluid Phase equilibria*, 13, 121.

- Mathias, P. M. e Copeman, T. W., 1983. Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures evaluation of the various forms of the local composition concept. *Fluid Phase Equilibria*, 13,91.
- Moriyoshi, T. S., Kaneshina, K., Aihara e K. Yabumoto, 1975. Mutual solubility of 2-butanol+Water Under High pressure. *J. Chem. Thermodynamic*, 7, 537.
- Orbey, H. & Sandler, S. I., 1997. A comparison of Huron-Vidal Type Mixing Rules of Mixtures of Compounds with large Size Differences, and a New Mixing Rule. *Fluid Phase Equilibria*, 132, 1.
- Peng, D. & Robinson, D., 1976. A New Two Constant Equation of State. *Ind. Chem. Eng. Fundam.*, 15, 59.
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M. & Poling, B. E., 1988. *The Properties of Gases & Liquids*. McGraw-Hill, New York.
- Sorensen, J. M. & Arlt, W., 1979. *Liquid-liquid Equilibrium Data Compilation: 1. Binary Systems*. DECHEMA Data Series, Vol. V, part 1, Frankfurt.
- Wong, D. S. & Sandler, S. I., 1992. A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State. *AIChE Journal*, 38, 671.

THERMODYNAMIC MODEL FOR SYSTEMS IN LIQUID-LIQUID EQUILIBRIA – LOW PRESSURES

Abstract. The prediction of liquid-liquid equilibria (LLE) for systems involving compounds from chemical industry has been so much explored. Some methods which involve binary mixtures have been shown good performance for obtaining equilibrium data in low pressures. Some mixing rules such as Wong-Sandler and MHVI, connected with known equations used for representing excess Gibbs energy (G^{ex}), e.g., NRTL and UNIQUAC, show good agreement with experimental data. For systems which are under high pressures, Peng-Robinson equation matched to Wong-Sandler mixing rule and a suitable G^{ex} , has been provided excellent results even for polar and self-associating components. In this work, we took the parameters from Escobedo & Sandler (1998), adjusted through Levenberg-Marquardt method (IMSL, 1979), to correlate LLE data of the systems containing alcohols, hydrocarbons and water. Good results were obtained for the systems under low pressure for which experimental data were available. Studies to apply this methodology for the systems under high pressures have being performed in our laboratory.

Keywords: Liquid-liquid equilibria, low pressures, mixing rules, cubic equation of state.