

## **AValiação DOS MODELOS DE NRTL E RAOULT UTILIZANDO DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE COMPOSTO BINÁRIO ÁLCOOL ALÍLICO E ACETONITRILA SOB DIFERENTES TEMPERATURAS**

Paulo Eduardo Silva Martins<sup>1</sup>, Marília Moura de Salles Pupo<sup>2</sup>, Nailson Lima Santos<sup>1</sup>,  
Elcides Rodrigues da Silva<sup>1</sup>, Marco Antônio Franco Lemos Filho<sup>1</sup>

<sup>1</sup>.Pós-graduandos da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da Universidade Estadual Paulista/UNESP, Campus de Jaboticabal-SP, Brasil.

Email: paulo\_xx\_martins@hotmail.com

<sup>2</sup>.Graduada em Engenharia Ambiental pela Universidade Tiradentes

### **RESUMO**

O equilíbrio líquido-vapor do binário álcool alílico e acetonitrila foi estudado a partir de dados no equilíbrio determinado às temperaturas de 40°C e 80°C. Os dados de equilíbrio líquido-vapor foram obtidos através da literatura. Para o binário álcool alílico / acetonitrila foi levantada uma curva experimental para ambas as temperaturas. Os dados foram comparados com os métodos de Raoult e NRTL, sendo os melhores resultados obtidos pelo método de NRTL, já que este considera apenas a fase vapor como ideal, enquanto o modelo de Raoult considera ambas as fases como ideais.

**PALAVRAS-CHAVE:** Acetonitrila, álcool alílico, equilíbrio vapor-líquido

### **EVALUATION OF NRTL AND RAOULT MODELS USING LIQUID-VAPOR EQUILIBRIUM EXPERIMENTAL DATA OF BINARY COMPOUNDS OF ALLYL ALCOHOL AND ACETONITRILE UNDER DIFFERENT TEMPERATURES**

### **ABSTRACT**

The liquid vapor balance of the binary allyl alcohol /acetonitrile was studied based on the balance determined at the temperature of 40° C and 80° C. The data balance of liquid vapor were obtained through bibliographic reviews. An experimental curve was obtained for the binary allyl alcohol/acetonitrile at the both temperature. The data were compared with the methods of Raoult and NRTL, of which the best results came from the NRTL method, as this considers only the ideal vapor phase, while the Raoult model considers both phases as ideal

**KEYWORDS:** Allyl Alcohol, Acetonitrile, Vapor Liquido Equilibrium

### **1. INTRODUÇÃO**

Técnicas de simulação de processos industriais vêm sendo utilizadas nos maiores centros de tecnologia do país para compreender os fenômenos físico-químicos presentes nas etapas dos processos, aperfeiçoar o aproveitamento energético das unidades industriais, melhorar a qualidade dos produtos, prever efeitos de mudanças na carga das unidades e resolver problemas operacionais de plantas existentes.

Segundo MAFRA (2005), em um projeto de uma indústria química, cerca de 70% dos custos estão relacionados com as unidades de separação e purificação, cujos princípios estão fundamentados no particionamento diferenciado de cada componente entre as fases em equilíbrio.

Para PASSOS et. al (2007), o conhecimento do equilíbrio de fases é fundamental para eliminar operações onerosas no desenvolvimento industrial e assim economizar energia e capital.

Entre os vários processos existentes na indústria química, destaca-se a produção de isopreno (2-metil-1,3-butadieno), largamente usado na produção de poliisopreno, substituto da borracha natural, sendo a sua aplicação mais nobre a produção de borracha termoplástica SIS, composta de estireno e isopreno (OLIVEIRA, 2005).

Ainda segundo OLIVEIRA (2005), o isopreno é obtido basicamente da destilação extrativa de uma corrente de hidrocarbonetos com cinco átomos de carbono, por intermédio de um solvente misto, contendo acetonitrila, água, álcool alílico e acetona.

Este trabalho se propõe a levantar dados de equilíbrio Álcool Alílico e Acetonitrila, de interesse para simulações do processo de produção de isopreno, procurando a partir desses dados fazer uma comparação entre os métodos de NRTL e Raoult e analisá-los.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão de literatura deste trabalho aborda os seguintes tópicos:

- Fundamentação do equilíbrio de fases;
- Método de Raoult;
- Método de NRTL;
- Dados do Sistema Álcool Alílico e Acetonitrila.

### 2.1. FUNDAMENTAÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES

Segundo MAFRA (2005), os processos de destilação, assim como processos de extração e adsorção, são caracterizados pelo contato entre duas ou mais fases que inicialmente estão deslocadas do equilíbrio.

O estado de equilíbrio é definido como sendo o estado no qual todos os potenciais de provocarem algum tipo de fluxo são nulos (MAFRA, 2005).

Para que duas ou mais fases estejam em equilíbrio, algumas condições devem ser satisfeitas: as pressões das fases devem ser iguais (equilíbrio mecânico), assim como as temperaturas (equilíbrio térmico) e os potenciais químicos (equilíbrio termodinâmico dos constituintes) (VAN NESS et al., 2000).

Segundo MAFRA (2005), em função de envolver propriedades mensuráveis (T e P), o equilíbrio térmico e mecânico de um sistema são facilmente detectados quando a temperatura e a pressão das fases são iguais, ou seja:

$$\bullet \quad T^{(1)} = T^{(2)} = T^{(3)} \dots T^{(\infty)} \quad (1)$$

$$\bullet \quad P^{(1)} = P^{(2)} = P^{(3)} \dots P^{(\infty)} \quad (2)$$

Onde 1,2,3 e  $\infty$  indicam as fases.

Entretanto, para que se garanta o equilíbrio termodinâmico de um sistema, o equilíbrio químico também deve ser atingido, ou seja, o potencial químico de um componente em uma fase deve ser igual ao potencial do mesmo componente em quaisquer das demais fases presentes (MAFRA, 2005):

$$\bullet \quad \mu^{(1)} = \mu^{(2)} = \mu^{(3)} \dots \mu^{(\infty)} \quad (3)$$

O potencial químico de uma espécie em uma mistura é definido pela relação matemática descrita a seguir (VAN NESS et al., 2000):

$$\bullet \quad \mu_i = (\bar{G} / \bar{n}_i)_{T,P,n_j \rightarrow i} \quad (4)$$

Onde G representa a energia livre de Gibbs, n o número de moles e o subscrito fora dos parênteses especifica as propriedades mantidas constantes, nesse caso, a temperatura, a pressão, e o número de moles de todas as espécies exceto a espécie i.

Uma função auxiliar denominada fugacidade (f) é proposta em termos do potencial químico, ou da energia livre de Gibbs. A relação entre G e a fugacidade (f) é dada pela equação cinco (VAN NESS et al., 2000).

$$\bullet \quad dG = RTd(\ln f_i) \quad (5)$$

na qual:

R: constante universal dos gases;

T: temperatura absoluta;

f<sub>i</sub>: fugacidade do componente i.

Desta forma, chega-se ao fundamento de equilíbrio químico para um sistema fechado, baseado na isofugacidade de cada componente, ou seja:

$$\bullet \quad f_i^{(1)} = f_i^{(2)} = f_i^{(3)} \dots f_i^{(\infty)} \quad (6)$$

Ainda segundo VAN NESS et al., (2005), embora a fugacidade seja uma propriedade abstrata na grande maioria dos casos, duas funções auxiliares surgem para relacioná-la com propriedades mensuráveis (PVT): o coeficiente de fugacidade ( $\Phi$ ) e o coeficiente de atividade ( $\bar{Y}$ ).

O coeficiente de fugacidade representa o distanciamento do componente na mistura real da fase gasosa em relação ao gás ideal, enquanto que o coeficiente de atividade mede a não-idealidade em relação à solução ideal, é relacionado com modelos de energia livre de Gibbs de excesso.

Para sistemas de baixa e média pressão costuma-se utilizar o coeficiente de fugacidade para expressar as não-idealidades da fase vapor e o coeficiente de atividade para as não-idealidades da fase líquida, abordagem conhecida como "gama-fi" (MAFRA, 2005).

Segundo PASSOS et al. (2005), o coeficiente de fugacidade do componente puro ou de misturas pode ser calculado por equações de estado, entretanto, com relação ao coeficiente de atividade da fase líquida, a prática usualmente empregada para seu cálculo faz uso de modelos derivados de expressões dadas para a energia livre de Gibbs em excesso, que relacionam-se com a composição e a temperatura.

Ainda segundo PASSOS et al. (2005), existem vários modelos para energia livre de Gibbs em excesso na literatura. A certa temperatura, a energia livre de Gibbs em excesso é função da composição do sistema, e em menor grau, da pressão, sendo que para pressões baixas e moderadas, a dependência da pressão pode ser desprezada. Assim, os modelos adotados para a representação do coeficiente de atividade da fase líquida ficam em função da temperatura e da composição do sistema. Esses modelos levam em conta a energia de interação entre as moléculas, expressa na forma de parâmetros binários, bem como a organização das mesmas na mistura. Alguns exemplos de modelos são Wilson e NRTL, este último utilizado neste artigo.

## 2.2. MÉTODO DE RAOULT

De acordo com VAN NESS et al. (2000), os estudos termodinâmicos são aplicados para o equilíbrio líquido/vapor (ELV) no intuito de encontrar, através de cálculo, as temperaturas, as pressões e as composições de fases em equilíbrio, sendo o modelo de Raoult o mais simples utilizado para descrever o comportamento de sistemas em equilíbrio líquido/vapor.

A lei de Raoult, que se aplica a uma solução líquida ideal em equilíbrio com um vapor (que é um gás ideal) é obtida considerando-se a fase líquida como uma solução ideal e obtêm-se (TEIXEIRA, 2003):

$$\bullet \quad y_i P = x_i P_i^{\text{sat}} \quad (7)$$

Ainda segundo TEIXEIRA (2003), a maioria dos sistemas não segue a lei de Raoult, e são descritos em termos dos desvios em relação à lei de Raoult.

Segundo PASSOS (2005), fazendo a solução ideal de Raoult, assume-se que os componentes interagem entre si de forma similar quando comparadas as interações quando eles estão sozinhos, ou puros.

## 2.3. MÉTODO NRTL

De acordo com STRANGEVITCH (1997), o modelo de NRTL vem do inglês “nonrandom, two-liquid”, foi proposto por RENON & PRAUSNITZ em 1968, está fundamentado no conceito de composição local, porém pode ser aplicado a sistemas parcialmente miscíveis, o que não é possível para o modelo de Wilson.

Segundo PRAUSNITZ et al. (1999), outra característica do modelo de NRTL é o fato deste possuir três parâmetros ( $g_{ij} - g_{ii}$ ,  $g_{ij} - g_{jj}$  e  $\alpha_{ij}$ ), enquanto o modelo de Wilson possui apenas dois parâmetros ( $\lambda_{ij}$  e  $\lambda_{ji}$ ).

Ainda segundo PRAUSNITZ et al. (1999), o parâmetro  $\alpha_{ij}$  está relacionado com a aleatoriedade da mistura e quando este parâmetro é igual a zero a mistura é completamente randômica e o modelo de NRTL se reduz ao Modelo de Margules (Outro método) com dois sufixos, enquanto que os parâmetros  $g_{ij}$  e  $\lambda_{ij}$  se equivalem, ou seja, são parâmetros de energia característicos das interações i-j.

Se por um lado o modelo NRTL consegue representar bem tanto sistemas simples quanto complexos, por outro lado exige que os dados experimentais utilizados nos ajustes dos parâmetros possuam grande precisão devido à existência de três parâmetros a serem ajustados.

O modelo de NRTL é definido assim (WILDING et al., 2002):

$$\bullet \quad \frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left[ \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right] \quad (8)$$

$$\bullet \quad \ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (9)$$

$$\bullet \quad \ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (10)$$

onde,

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad \tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \quad G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21})$$

## 2.4. DADOS DO SISTEMA ÁLCOOL ALÍLICO E ACETONITRILA

No sistema Alcoóis Alílico e Acetonitrila foram encontrados os parâmetros de NRTL nas temperaturas 40°C e 80°C de acordo com WILDING et al. (2002).

Segundo WILDING et al. (2002), as composições experimentais seguem de acordo os Quadros 1 e 2 abaixo:

**QUADRO 1:** Medidas do equilíbrio Vapor-Líquido de Álcool Alílico (1) e Acetonitrila (2) à 80°C

Dado Experimental			
X1 (liq)	X2	Y1 (vap.)	P (kPa)
0	1	0	96,24
0,0274	0,9726	0,0259	96,17
0,0591	0,9409	0,0541	95,98
0,1119	0,8881	0,0977	95,41
0,216	0,784	0,1743	93,67
0,3194	0,6806	0,2426	90,94
0,3686	0,6314	0,2738	90,12
0,4429	0,5571	0,3205	88,25
0,4707	0,5293	0,3382	86,85
0,543	0,457	0,3856	84,47
0,5773	0,4227	0,4093	82,86
0,6296	0,3704	0,4478	80,61
0,6536	0,3464	0,4666	79,25
0,8568	0,1432	0,6844	66,86
0,951	0,049	0,8622	58,06
0,9734	0,0266	0,9197	54,95
1	0	1	52,33

Fonte: WILDING et al., (2002)

**QUADRO 2:** Medidas do equilíbrio Vapor-Líquido de Álcool Alílico (1) e Acetonitrila (2) à 40°C

<b>Dado Experimental</b>			
<b>X1 (liq)</b>	<b>X2</b>	<b>Y1 (vap.)</b>	<b>P (kPa)</b>
0	1	0	96,24
0,0262	0,9738	0,0186	96,17
0,0495	0,9505	0,0343	95,98
0,103	0,897	0,0676	95,41
0,2069	0,7931	0,1241	93,67
0,3136	0,6864	0,1747	90,94
0,381	0,619	0,2047	90,12
0,4214	0,5786	0,2225	88,25
0,4861	0,5139	0,2515	86,85
0,5178	0,4822	0,2662	84,47
0,5837	0,4163	0,2989	82,86
0,6808	0,3192	0,3562	80,61
0,7811	0,2189	0,4389	79,25
0,8813	0,1187	0,5779	66,86
0,9413	0,0587	0,7267	58,06
0,974	0,026	0,8542	54,95
1	0	1	52,33

Fonte: WILDING et al., (2002)

Ainda segundo WILDING et al. (2002), os parâmetros de NRTL na temperatura de 80°C são:

$$\tau_{12} = 0,4467 \quad \tau_{21} = 0,1567 \quad e \quad \alpha = 0,2 .$$

E a 40°C são:

$$\tau_{12} = 0,6365 \quad \tau_{21} = 0,1998 \quad e \quad \alpha = 0,2 .$$

### 3. METODOLOGIA

Utilizando os valores experimentais de composição da fase líquida dos Quadros 1 e 2 e as pressões de vapor dos dois compostos da mistura, foram calculadas a pressão total e as composições da fase vapor de forma iterativa em planilha eletrônica empregando a Lei de Raoult, através das equações:

$$P_i = X_{1i} \cdot P_1^s + X_{2i} \cdot P_2^s \quad (11)$$

$$Y_{1i} = X_{1i} \cdot P_1^s / P_i \quad (12)$$

Para o cálculo iterativo da pressão total e das composições da fase vapor através do Modelo NRTL, as mesmas composições experimentais da fase líquida, juntamente com os parâmetros de iteração  $\tau_{12}$ ,  $\tau_{21}$  e  $\alpha$ , foram empregadas nas equações 9 e 10 supracitadas e achados os coeficientes  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ .

De posse destes valores, a pressão foi calculada através da equação:

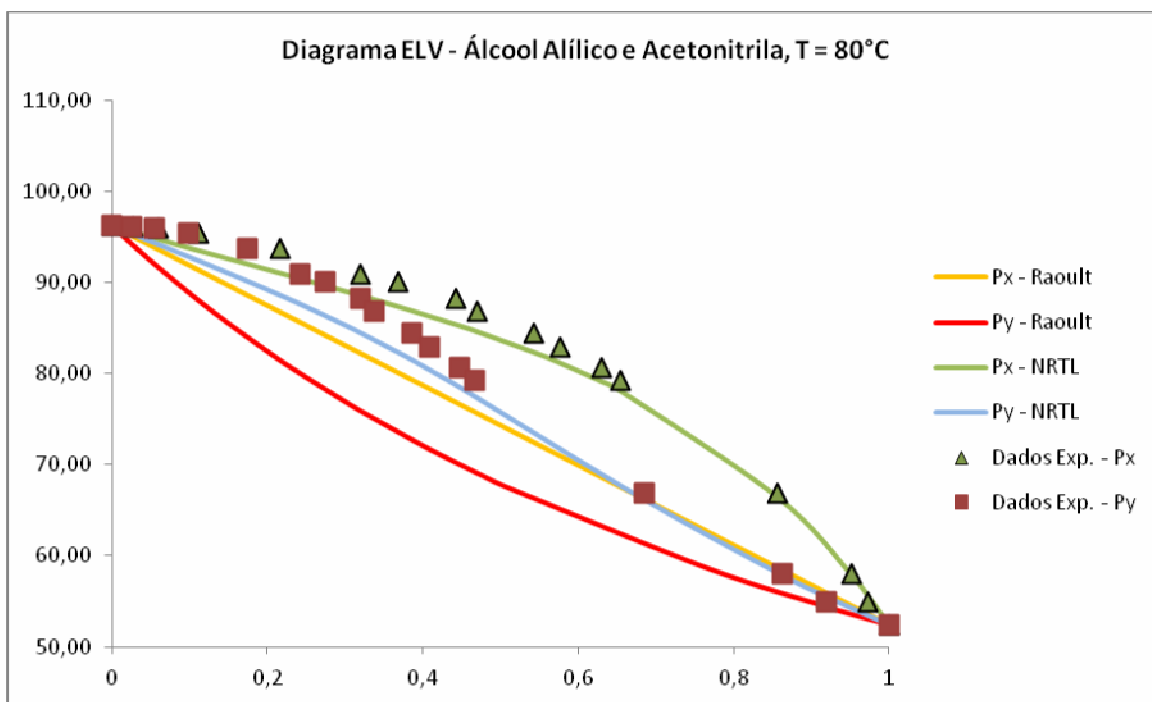
$$P_i = X_{1i} \cdot \gamma_{1i} \cdot P_1^s + X_{2i} \cdot \gamma_{2i} \cdot P_2^s \quad (13)$$

e as composições da fase vapor, através da equação:

$$Y_{1i} = X_{1i} \cdot \gamma_{1i} \cdot P_1^s / P_i \quad (14)$$

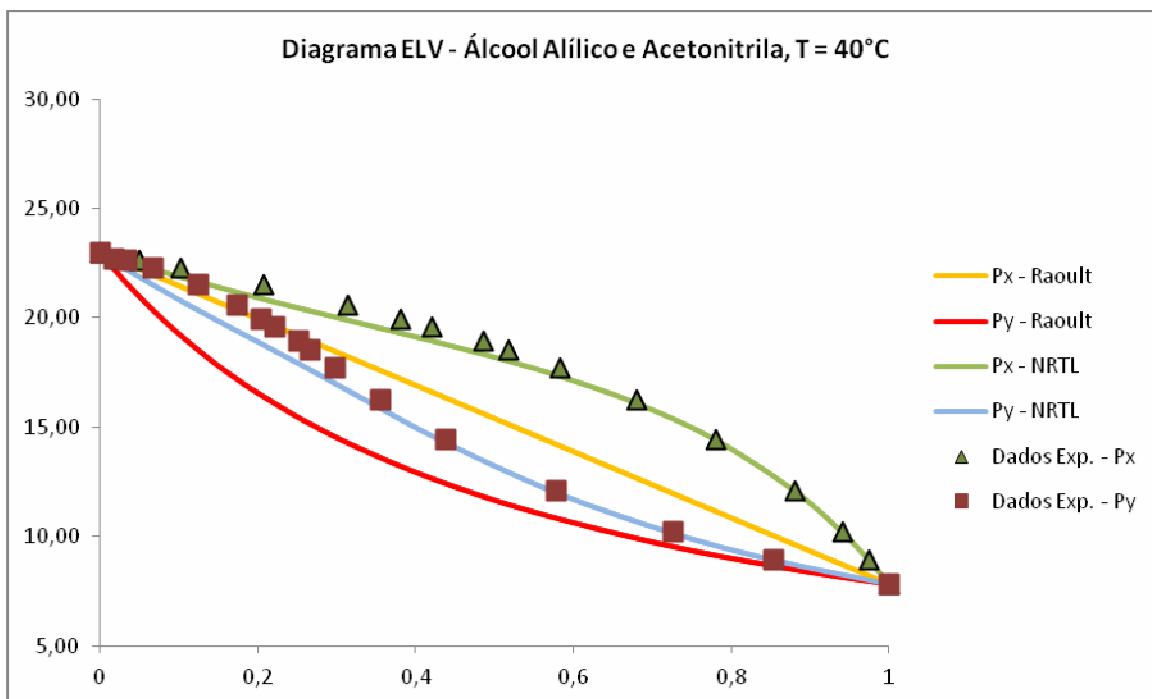
Para avaliar a performance dos modelos foram calculadas correlações lineares bi-caudais de Pearson ( $r$ ) e os coeficientes de determinação ( $r^2$ ).

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO



**GRÁFICO 1:** Diagrama ELV – Álcool Alílico e Acetonitrila à 80°C





**GRÁFICO 2:** Diagrama ELV – Álcool Alílico e Acetonitrila à 40°C

Observamos que há diferenças entre os modelos utilizados e os dados experimentais.

Estas diferenças existem porque no modelo de Raoult, as fases líquida e vapor são consideradas ideais, enquanto no modelo NRTL, apenas a fase vapor é considerada ideal. As diferenças ainda são agravadas porque para a fase líquida do modelo NRTL é prevista a “interação local e distinta” para as diferentes moléculas do sistema, o que gera curvas de não idealidade assimétricas. Quadro 3: Medidas da Correlação de Pearson e Coeficiente de Determinação entre os modelos e os dados experimentais

**QUADRO 3:** Medidas da Correlação de Pearson e Coeficiente de Determinação entre os modelos e os dados experimentais

Temperatura	Correl. Pearson (NRTL e Experimental)	Correl. Pearson (Raoult e Experimental)	Coef. Determinação (NRTL e Experimental)	Coef. Determinação (Raoult e Experimental)
40 °C	0,9998	0,9927	0,9997	0,9854
80 °C	0,9999	0,9966	0,9997	0,9932

O modelo NRTL obteve resultados melhores em relação a Correlação de Pearson nas duas temperaturas estudadas. Observou-se que os modelos tiveram um melhor desempenho com o aumento da temperatura.

Em relação aos Coeficientes de Determinação, o modelo NRTL captou melhor a variabilidade com 99,97% em ambas as temperaturas enquanto que o modelo de Raoult captou 98,54% à 40°C e 99,32% à 80°C

Os dois modelos estudados apresentaram forte correlação linear entre a composição de vapor e a temperatura.



## 5. CONCLUSÃO

Para sistemas não ideais, aparentemente o método de NRTL em relação ao modelo de Raoult fornece uma melhor representação dos dados experimentais.

Justifica-se esta melhor representação em função de que as misturas apresentam forças intermoleculares e é exatamente o coeficiente de atividade presente no método de NRTL que vai levar em consideração estas interações.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MAFRA, M. R.; **Estudo experimental e modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases (líquido-líquido e líquido-vapor) de sistemas de interesse da indústria de fenol**. 2005. 86p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2005.

OLIVEIRA, L. L.; **Modelagem e simulação de uma unidade de isopreno**. 2005. 60 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2005.

PASSOS, R. H. D.; MACEDO, T. C. P.; MOTA, A. K. S.; AMORIM, J. A.; SCHUHLLI, J. B.; CHIAVONE-FILHO, O. ; **Modelagem termodinâmica e estudo do comportamento líquido-vapor de sistemas presentes nas águas produzidas em campos de petróleo**. In: Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 4., 2007, Campinas. **Anais...** Campinas, 2007. 9p.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G.; **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. 2ª ed. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1999, 600p.

STRAGEVITCH, L.; **Equilíbrio líquido-líquido de misturas de não eletrólitos**. 1997. 360p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

TEIXEIRA, A. C.; **Inferências em coluna de destilação multicomponente**. 2003. 38p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M.; SMITH, J. M. **Introdução à termodinâmica da Engenharia Química**. 5ª Edição. Rio de Janeiro: LTC editora, 2000. p. 283-452.

WILDING, W. V.; ADAMS, K. L.; CARMICHAEL, A. E.; HULL, J. B.; JARMAN, T. C.; MARSHALL, T. L. Vapor-Liquid equilibrium measurements for three binary mixtures: Allyl Alcohol/Acetonitrile, 2-Butoxyethanol/Acetic Acid, and 1-Methoxy-2-Propanol/2,3-Epoxy-1-Propanol. **Journal of Chemical & Engineering Data**. p. 740 – 747, Washington, 2002.