



Universidade Federal da Bahia
Escola Politécnica
Departamento de Engenharia Química - DEQ
Disciplina: Métodos Computacionais na Engenharia I – ENG-D01
Professora: Karen Pontes

Aluno:

Data:

Trabalho Final sobre Programação aplicada à Engenharia

Muitas espécies químicas, quando misturadas em uma certa faixa de composições para formar uma única fase líquida, podem se dividir em duas ou mais fases líquidas com composições diferentes. Se as fases estão em equilíbrio termodinâmico, o fenômeno é um exemplo de equilíbrio líquido/líquido (ELL), que é importante em operações industriais, como a extração com solvente (Smith et al., 2007). Para um determinado sistema, a condição de equilíbrio baseia-se na igualdade de temperatura, pressão e potencial químico entre as fases. O potencial químico fornece o critério fundamental para o equilíbrio de fases, porém seu valor é muito difícil de ser encontrado. De forma equivalente, o equilíbrio de fases líquido/líquido pode ser representado por:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \quad i = 1, 2, \dots, N$$

onde x_i^α é a composição (fração molar) do componente i na fase α e γ_i^α é o coeficiente de atividade do componente i na fase α . Os coeficientes de atividade de cada fase α ou β vêm da mesma função G^E/RT , logo são funcionalmente idênticos, distinguidos matematicamente somente pelas frações molares das quais eles são funções. Para um sistema líquido/líquido contendo N espécies químicas, o coeficiente de atividade é representado por:

$$\gamma_i^\alpha = \gamma_i(x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_{N-1}^\alpha, T, P)$$

$$\gamma_i^\beta = \gamma_i(x_1^\beta, x_2^\beta, \dots, x_{N-1}^\beta, T, P)$$

onde T é temperatura e P é pressão.

O cálculo do coeficiente de atividade pode ser feito através de um modelo de energia de Gibbs em excesso, como NRTL (*Non Random Two Liquid*) ou UNIQUAC (*UNiversal QUAsi-Chemical*), dentre outros. O objetivo deste trabalho é desenvolver um algoritmo em C++ que calcule o coeficiente de atividade pelo modelo NRTL ou UNIQUAC, dada a composição da mistura, a temperatura e a pressão.

- **Modelo NRTL**

Para misturas multicomponentes, o modelo de NRTL pode ser generalizado para:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} = \frac{\Delta g'_{ij}}{T} \quad (5)$$

$$\ln G_{ij} = -\alpha_{ij} \cdot \tau_{ij} \quad (6)$$

onde α_{ij} é o parâmetro não aleatório, τ_{ij} expressa a diferença na energia de interação sobre a temperatura, $\Delta g'_{ij}$ são os parâmetros de energia de interação, i e j são componentes da mistura sendo que, quando $i = j$, tem-se que $\Delta g'_{ij} = 0$ e $\alpha_{ij} = 0$. Caso tenha dificuldade de interpretar os somatórios, consulte o vídeo https://www.youtube.com/watch?v=IJNwLk3_5bU.

Para exemplificar, consideremos a mistura ternária água (1) + 2-Propanol (2) + etil acetato (3) à pressão atmosférica. Os parâmetros de energia de interação $\Delta g'_{ij}$ a $T = 308,15\text{K}$ e os parâmetros α_{ij} são mostrados na Tabela 1 e Tabela 2, respectivamente (HONG et al., 2002).

Tabela 1: Parâmetros de energia de interação $\Delta g'_{ij}$ (K) a $T=308.15\text{K}$.

$\begin{matrix} i \\ j \end{matrix}$	1-EtA	2-POH	3-W
1-EtA	0.00	927.63	1208.21
2-POH	-55.35	0.00	26.56
3-W	141.33	200.28	0.00

Tabela 2: Parâmetros de energia de interação α_{ij} (K) a $T=308.15\text{K}$.

$\begin{matrix} i \\ j \end{matrix}$	1-EtA	2-POH	3-W
1-EtA	0.0000	0.2875	0.2000
2-POH	0.2875	0.0000	0.3700
3-W	0.200	0.3700	0.0000

- **Modelo UNIQUAC**

O modelo do UNIQUAC para misturas multicomponentes calcula o coeficiente de atividade de acordo com:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right]$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j$$

onde $\ln \gamma_i^C$, é o coeficiente de atividade combinatorial do componente i e $\ln \gamma_i^R$ é o coeficiente de atividade residual,

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_k r_k x_k} \quad (10)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_k q_k x_k} \quad (12)$$

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{ji}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta u'_{ji}}{T}\right) \quad (13)$$

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (14)$$

onde $z = 10$, r_i e q_i são parâmetros estruturais tabelados para cada componente i do modelo UNIQUAC, $\Delta u'_{ji}$ são os parâmetros ajustáveis de energia de interação, i e j são componentes da mistura sendo que, quando $i = j$ tem-se que $\Delta u'_{ij} = 0$, o que implica em $\tau_{ji} = 1$.

Para exemplificar, consideremos a mistura ternária água (1) + 2-Propanol (2) + etil acetato (3). Os parâmetros do modelo de UNIQUAC para esta mistura são resumidos nas Tabela 3 e Tabela 4.

Tabela 3: Parâmetros de energia de interação $\Delta u'_{ij}$ (K).

$\begin{matrix} i \\ j \end{matrix}$	Água (1)	2-Propanol (2)	Etil acetato (3)
Água (1)	0	294.18	131.58
2-Propanol (2)	-139.07	0	797.05
Etil acetato (3)	335.55	-244.10.83	0

Tabela 4: Parâmetros estruturais do modelo UNIQUAC.

	Água (1)	2-Propanol (2)	Etil acetato (3)
r	0.92	2.7791	3.4786
q	1.4	2.508	3.1160

Pede-se:

HONG et al. (2002) reportou dados de equilíbrio para a mistura ternária água (1) + 2-Propanol (2) + etil acetato (3) a diferentes temperaturas e pressão atmosférica. Elabore um algoritmo que calcule o coeficiente de atividade em diferentes condições de equilíbrio para o sistema multicomponente. O programa deve imprimir uma tabela com as composições indicadas na Tabela 2 do Hong et al. (2002) e o coeficiente de atividade para cada fase, aquosa e orgânica. Atenção: o programa deve ser desenvolvido de forma que o número de componentes pode facilmente ser alterado sem necessidade de alterar

as equações do algoritmo. As equipes **A até I** devem implementar o modelo NRTL. As equipes **J até Q** devem implementar o modelo UNIQUAC.

Bibliografia

1. HONG, Gui Bing; LEE, Ming Jer; LIN, Ho Mu. Liquid-liquid equilibria of ternary mixtures of water + 2-propanol with ethyl acetate, isopropyl acetate, or ethyl caproate. **Fluid Phase Equilibria**, [S. l.], v. 202, n. 2, p. 239–252, 2002. DOI: 10.1016/S0378-3812(02)00127-9.
2. SMITH, J. M.; Van NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. Rio de Janeiro, LTC, 7ª ed. 2007.