

Resumo

No presente trabalho são inicialmente estabelecidas as relações termodinâmicas fundamentais que governam o equilíbrio entre fases, sendo apresentados os modelos mais utilizados para a descrição do comportamento não ideal de fases líquidas e de vapor, em condições de pressões moderadas.

Atendendo à necessidade de dispor, na obtenção de parâmetros associados aos modelos de correlação e de previsão, de dados de equilíbrio de elevada qualidade, são revistas as principais técnicas experimentais de determinação de equilíbrio líquido-vapor e equilíbrio líquido-líquido a pressões moderadas.

Considerando a importância, em cálculos de unidades de separação operando como unidades de equilíbrio, da quantificação da informação experimental, são analisadas as capacidades dos modelos de correlação e de previsão mais divulgados, sendo discutidas estratégias normalmente adoptadas na estimativa de parâmetros e apontadas as principais deficiências de cada modelo.

São apresentados resultados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para os sistemas binários acetato de etilo/ácido acético a 65 e 73°C, propanoato de etilo/ácido propanóico a 85 e 95°C, formiato de etilo/metiletilcetona a 40 e 50°C e formiato de etilo/tolueno a 48 e 51°C e para o sistema ternário formiato de etilo/metiletilcetona/tolueno a 50°C, que permitem ultrapassar limitações na aplicabilidade de métodos de previsão.

É verificada a consistência termodinâmica dos novos conjuntos de dados experimentais, confirmando-se a qualidade dos mesmos. São ainda apresentados parâmetros obtidos na correlação dos resultados experimentais recorrendo às equações de Margules (1895), de Wilson (1964), NRTL (Renon e Prausnitz, 1968 a) e UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975) para os sistemas binários e UNIQUAC para o sistema ternário.

Com base nos dados binários de equilíbrio líquido-vapor determinados experimentalmente e em informação adicional recentemente publicada por outros autores, é efectuada uma revisão e extensão da última tabela de parâmetros UNIFAC para equilíbrio líquido-vapor (Gmehling et al., 1982). O algoritmo de cálculo adoptado utiliza um método semelhante ao proposto por Marquardt (1963). Uma função de penalização introduzida na função objectivo tende a evitar a obtenção de valores numéricos muito elevados para os parâmetros. Apresentam-se novos parâmetros UNIFAC referentes aos grupos funcionais alceno - C = C - e cloro-alceno - C1CC - (interacções com diversos outros grupos). Apresentam-se igualmente novos parâmetros entre o grupo éster - COOC - e o grupo ácido carboxílico - COOH -, entre os grupos aromáticos - ACH e ACCH₂ - e o grupo éster do ácido fórmico - HCOO - e entre o grupo cetona - CH₂CO - e o grupo HCOO; é assim alargada a gama de aplicabilidade do modelo. Os resultados obtidos para as misturas ternárias são comparados com os previstos pelo modelo UNIFAC; os desvios observados confirmam a validade do modelo em previsões de equilíbrio líquido-vapor.

A utilização de métodos de contribuições de grupo na previsão de relações de equilíbrio em sistemas parcialmente miscíveis pressupõe a disponibilidade de informação experimental de equilíbrio líquido-líquido. É realizada a actualização de um banco de dados de equilíbrio líquido-líquido, com base numa recolha bibliográfica cobrindo o período de 1979 a meados de 1982. Os resultados obtidos na correlação da informação experimental recolhida mostram que, para muitos sistemas ternários, as equações NRTL (Renon e Prausnitz, 1968 a) e UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975) permitem uma representação correcta da curva binodal e da inclinação das linhas de ligação. De um modo geral não é possível efectuar, com ambos os modelos, extrapolações em relação á temperatura.

É também referida a utilização de métodos de contribuições de grupo na previsão de relações de equilíbrio líquido-vapor em sistemas parcialmente miscíveis, sendo evidenciadas algumas dificuldades ainda não ultrapassadas.