

APLICAÇÕES DA TERMODINÂMICA CONTÍNUA NA PRODUÇÃO DE PERFLUOROPOLIÉTER

Eduardo Ramos Ferreira da Silva (1); Luiz Roberto Terron (2)

(1) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN/COPESP 2, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira", São Paulo, SP, CEP 05508-900, Tel.: (011) 817-7632 - Fax (011) 814-4695.

(2) Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP) - Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira", Av. Prof. Mello de Moraes, 2373, São Paulo, SP, CEP 05508-900, TEL.: (011) 818-5640 - Fax: (011) 211-3020

ABSTRACT

The use of Continuous Thermodynamics technics is crescent in the resolution of problems found in the Chemical Engineering process, involving complex mixtures. This new technics substitute, with advantages (larger precision and less CPU time) the tradicional method (pseudocomponents method).

1. INTRODUÇÃO

É comum, na natureza, a ocorrência de misturas que apresentam um grande número de componentes cujas composições são de difícil determinação. Essas misturas são, geralmente, chamadas de misturas complexas.

Como exemplos de tais misturas podem ser citados: petróleo, óleos vegetais, polímeros poli-dispersos, dentre os quais podemos citar os perfluoropoliéteres (PFPE), compostos fundamentais na tecnologia de vácuo, conhecidos comercialmente por FOMBLIN, KRITOX, etc., utilizados por sua alta estabilidade físico-química e em especial, aos compostos fluorados.

A dificuldade em se determinar as composições torna-se um problema para o projeto de equipamentos ou processos que envolvem o tratamento de tais misturas (destilação, extração, craqueamento, reações químicas, etc.).

Há tempos, várias tentativas foram feitas para solucionar tais problemas. As principais, surgidas na primeira metade deste século, partiam de dois métodos, citados a seguir:

1º MÉTODO: supõe que a mistura complexa seja composta por elementos fictícios, chamados de pseudo-componentes, com composições determinadas por técnicas características do método.

2º MÉTODO: admite que a composição possa ser representada por funções de distribuição contínuas de uma das propriedades da mistura complexa (a massa molecular, por exemplo).

Até a década de 1980, o segundo método teve menor desenvolvimento do que o primeiro por requerer tratamento matemático e estatístico mais rigoroso [1]. Porém, a partir da segunda metade dessa mesma década, graças às facilidades computacionais emergentes, foram canalizados esforços na aplicação do segundo método, desenvolvendo-se, então, um novo campo de estudos, atualmente denominado de Termodinâmica Contínua.

2. MODELOS ENCONTRADOS NA LITERATURA UTILIZANDO OS CONCEITOS DA TERMODINÂMICA CONTÍNUA APLICADA À ENGENHARIA QUÍMICA

O enfoque básico da Termodinâmica Contínua é admitir que a composição pode ser representada por uma função de distribuição contínua.

Analisando os trabalhos existentes na literatura, concluiu-se, [1] que os mesmos podem ser divididos em dois grupos, conforme a função de distribuição contínua utilizada:

- a) função de distribuição conforme modelo probabilístico
- b) função de distribuição conforme modelo analítico

2.1 Modelos Decorrentes de Funções de Distribuição Probabilísticas

Os primeiros modelos, provenientes da Termodinâmica Contínua, de interesse na Engenharia Química surgem em [2], [3] e [4] e estão baseados no uso de funções de distribuição gaussiana. Nesses trabalhos dá-se enfoque ao cálculo de um "flash".

Posteriormente aos trabalhos citados anteriormente, [5] fazem uma série de considerações sobre possíveis usos da Termodinâmica Contínua para cálculos do ponto de orvalho e de bolha de gases naturais usando a equação RKS (Redlich-Kwong-Soave, [6]) para a estimativa de propriedades termodinâmicas de alcanos e usando os coeficientes de interação como sendo nulos.

É feita também a apresentação da forma contínua do coeficiente de fugacidade (usando a equação RKS).

Baseando-se nos modelos anteriores, [7] e [8] apresentam modificações que os aprimoram, gerando, assim, os trabalhos que são considerados, em publicações posteriores, os marcos fundamentais para o desenvolvimento da Termodinâmica Contínua aplicada à Engenharia Química.

Usando, basicamente, a mesma equação de estado (EDE) anterior (RKS), com parâmetros desenvolvidos para misturas contínuas contendo, agora, parâmetros não só para os alcanos, mas, também, para aromáticos e naftalênicos, utilizam dois métodos de solução das equações de balanço para a solução de um "flash": o método dos momentos e o método da quadratura de Gauss.

Os autores fazem uma série de análises das vantagens do uso dos conceitos da Termodinâmica Contínua, sobre os aplicados até então (método dos pseudo-componentes).

Comparam também, entre si, as soluções obtidas pelos dois métodos numéricos, concluindo que o primeiro (método dos momentos) introduz erros na solução do balanço material e que, em comparação com o método dos pseudo-componentes, o segundo (método da quadratura de Gauss) é o que apresenta menor tempo computacional para a solução do problema analisado.

Posteriormente os mesmos autores, [8], aprimoram o método de solução utilizando a quadratura de Laguerre-Gauss.

Usando a mesma metodologia apresentada por [7] e [8], é desenvolvido um modelo para cálculo de um "flash" adiabático [9].

Analisando o problema de resíduos (frações pesadas de petróleo) em reservatórios, [10] apresentam dois algoritmos aplicados à uma série homóloga (parafinas), utilizando a equação PR (Peng-Robinson, [11]) e a distribuição de decaimento exponencial:

1- o da minimização da energia livre de Gibbs [12].

2- o algoritmo da razão de equilíbrio (K); esse é o método usualmente empregado nos cálculos de equipamentos onde ocorrem separações líquido-líquido por estágios em equilíbrio apresentados em diversos livros-textos (veja, por exemplo, [13]).

Simplificações aos equacionamentos até aqui apresentados são propostas por [14] subdividindo a mistura em sub-misturas, que seriam descritas por um reduzido número de variáveis, e considerando que:

- a- os parâmetros de interação em cada sub-mistura, isto é, entre dois componentes da mesma mistura, podem ser ignorados e que,
- b- entre sub-misturas diferentes e entre um componente e uma sub-mistura, serão constantes.

Considerando essas simplificações, o autor apresenta a solução de um "flash", segundo o algoritmo apresentado por [15].

Usos mais complexos da Termodinâmica Contínua surgem posteriormente. Podem ser citados, como exemplos desses usos, os trabalhos devido a [16] e [17] que apresentam, respectivamente, as bases para a resolução de uma destilação de uma mistura multicomponente e a discussão sobre extrações de fluidos supercríticos contidos em petróleo.

Outras EDEs, que não as cúbicas, foram utilizadas pelos pesquisadores. Por exemplo pode-se citar [18] que usa a equação de virial para o cálculo do coeficiente de fugacidade para a fase gasosa. Esse artigo analisa também as vantagens de se utilizar o método UNIFAC, [19], para o cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida.

Para as caracterizações das misturas por funções de distribuição não probabilísticas, tais como as originadas por métodos cromatográficos (veja, por exemplo, [20] e [21]), são empregados modelos derivados de funções de distribuição analíticas. Apesar dessa possibilidade, pesquisas recentes ainda utilizam de funções de distribuição probabilísticas (tome-se, como exemplo os trabalhos devidos a [22] e [23]).

2.2 Modelos Decorrentes de Funções de Distribuição Analíticas

Essas funções são empregadas, em lugar das probabilísticas, quando se quer representar melhor o comportamento físico das misturas complexas, em termos de distribuições de componentes.

Pelo fato de ser ainda, uma abordagem relativamente recente, a quantidade dos trabalhos é pequena. Até o momento o maior mérito dessas pesquisas é o levantamento de alguns pontos falhos, apresentados pelos modelos probabilísticos, [24]:

a) nos modelos probabilísticos, várias correntes de um mesmo processo não podem ser representadas, simultaneamente, por uma única função de distribuição; assim, por exemplo, no modelo de um "flash", a mesma função de distribuição não poderia representar as correntes de alimentação, de vapor e de líquido.

b) o método de resolução numérico utilizando a quadratura de Gauss não deixa de ser, conceitualmente, o mesmo apresentado pelo método dos pseudo-componentes; apenas a arbitrariedade da escolha dos componentes é substituída pela escolha automática dos pontos selecionados pela quadratura.

Assim, para sanar essas limitações, esses autores, propõem que uma das correntes seja representada por uma função de distribuição que reproduza os dados experimentais de sua caracterização: sugerem que a função de distribuição seja uma função "spline" cúbica. Essa alternativa é explorada por [1].

Outros autores [25] e [26] usam, para aprimorar os cálculos, a interpolação de dados experimentais e de funções arbitradas para a representação da mistura.

Tanto a concepção de uso da função "spline" cúbica como a de funções arbitradas são utilizadas na produção de perfluoropoliéteres.

3. PROPRIEDADES FÍSICAS E DADOS DA LITERATURA

Para usos práticos da Termodinâmica Contínua, é necessário o conhecimento de algumas propriedades físicas de misturas complexas, geralmente apresentadas sob a forma de equações empíricas, correlacionadas em função de uma variável randômica, como, por exemplo, a massa molecular.

Como visto anteriormente, há um grande interesse de se aplicar a Termodinâmica Contínua a estudos de casos da Indústria de Petróleo em geral e, em particular, à petroquímica.

Assim, a maioria dos dados apresentados é aplicável aos componentes do petróleo e, normalmente, correlacionados com um ou mais dos seguintes parâmetros (Whitson, [27]): temperatura normal de ebulição (TBP), densidade relativa (SG), massa molecular, etc..

As principais correlações são : de [28], [29], [30], [31], [32], [27], [33], [34] e [35], as quais servem de analogia para uso de EDEs para obtenção de parâmetros a serem utilizados com o perfluoropoliéter.

De maneira similar [27], [35], [36] e [37], apresentam correlações de algumas propriedades do perfluoropoliéter em função da massa molecular.

4. CONCLUSÕES GERAIS ACERCA DA LITERATURA

Pela revisão aqui apresentada, nota-se um crescente interesse no uso das técnicas da Termodinâmica Contínua na resolução dos problemas, encontrados nos processos da Engenharia Química, envolvendo as misturas complexas.

Essa nova técnica vem substituindo, com vantagens (maior precisão e menor tempo computacional consumido nos cálculos) o método tradicional (método dos pseudo-componentes).

Além disso, fica claro que, para o cálculo das propriedades desejadas, existe uma preferência pelo uso das EDEs cúbicas adaptadas pelas regras clássicas de mistura. Essa preferência é devida, principalmente, à facilidade de emprego desses modelos e a precisão obtida nos cálculos.

Outras equações e regras, em menor número foram, também, empregados.

Até o momento, os problemas atacados enfocam o desenvolvimento de modelos que descrevem o equilíbrio líquido-vapor de misturas complexas e, principalmente, a sua separação por destilação "flash". Basicamente, as ferramentas matemáticas e estatísticas empregadas nesse desenvolvimento, levam a uma classificação geral dos modelos em dois grupos: modelos probabilísticos e modelos analíticos.

Os primeiros modelos, de caráter probabilístico, vêm sendo substituídos, devido aos refinamentos das técnicas, pelos modelos analíticos, que se aproximam mais da realidade física.

Assim acredita-se que, embora seja um campo de trabalho relativamente novo (menos de uma década), as técnicas provenientes da Termodinâmica Contínua tenham um futuro bastante promissor na resolução de problemas envolvendo misturas complexas, quer em indústrias já tradicionais, quer em indústrias de tecnologia de ponta, como por exemplo a nuclear, a biotecnologia, etc..

5. REFERÊNCIAS

- [1] SILVA, E.R.F. Contribuição ao estudo da Termodinâmica Contínua na resolução de problemas da Engenharia Química: equilíbrio líquido-vapor de misturas complexas. Dissertação de Mestrado, EPUSP, 1992.
- [2] RÄTZSCH, M.T; KEHLEN, H. Continuous Thermodynamics of Complex Mixtures. Fluid Phase Equilibria, v.14, p.225-234, 1983a.
- [3] RÄTZSCH, M.T; KEHLEN, H. Anwendung der kontinuierlichen Thermodynamik auf das Verdampfungsgleichgewicht. Zeitschrift für Chemie, v.23, p.389-394, 1983b.
- [4] RÄTZSCH, M.T; KEHLEN, H. Equilibrium Flash Vaporization Curves by Continuous Thermodynamics. Z. Phys. Chemie, v.266, n.2, p.329-339, 1985.
- [5] COTTERMAN, R.L.; BENDER, R.; PRAUSNITZ, J.M. Phase Equilibria for Mixtures Containing Very Many Components. Development and Application of Continuous Thermodynamics for Chemical Process Design. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., v.24, n.1, p. 194-203, 1985.
- [6] SOAVE, G. Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. Chem. Eng. Sci., v.27, p.1197-1203, 1972.
- [7] COTTERMAN, R.L.; PRAUSNITZ, J.M. Flash Calculations for Continuous or Semicontinuous Mixtures Using an Equation of State. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., v.24, p.434-443, 1985.
- [8] COTTERMAN, R.L.; PRAUSNITZ, J.M. Comments on "Flash Calculations for Continuous or Semicontinuous Mixtures Using an Equation of State." Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., v.25, p.840-841, 1986.
- [9] CHOU, G.F.; PRAUSNITZ, J.M. Adiabatic Flash Calculations for Continuous or Semicontinuous Mixtures using an Equation of State. Fluid Phase Equilibria, v.30, p.75-82, 1986.
- [10] DU, C.; MANSORI, L.B. Continuous Thermodynamics of Complex Mixtures. Fluid Phase Equilibria, v.17, p.225-234, 1988.
- [11] PENG, D.-Y.; ROBINSON, D.B. A New Two-Constant Equation of State. Ind. Eng. Chem. Fundam., v.15, n.1, p.59-64, 1976.
- [12] GIBBS, J.W.; Diagrammes et Surfaces Thermodynamiques. Paris, DPhys. Mathem., v.22, Gauthier-Villars et C, Éditeurs, 1903.
- [13] WALAS, S.M. Phase Equilibria in Chemical Engineering. Butterworth Publishers, 1st ed., 1985.
- [14] HENDRIKS, E.M. Simplified Phase Equilibrium Equations for Multicomponent Systems. Fluid Phase Equilibria, v.33, p.207-221, 1987.
- [15] MICHELSEN, M.L. Simplified Flash Equations for Cubic Equations of State. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., v.25, p.184-188, 1986.
- [16] KEHLEN, H.; RÄTZSCH, M.T. Complex Multicomponent Distillation Calculations by Continuous Thermodynamics. Chem. Eng. Sci., v.42, n.2, p.221-232, 1987.
- [17] RADOSZ, M.; COTTERMAN, R.C.; PRAUSNITZ, J.M. Phase Equilibria in Supercritical Propane Systems for Separation of Continuous Oil Mixtures. Ind. Eng. Chem. Res., v.26, p.731-737, 1987.
- [18] WANG, S.-H.; WHITING, W.B. A Group-Contribution, Continuous-Thermodynamics Framework for Calculation of Vapor-Liquid Equilibria. Can. J. Chem. Eng., v.65, p.652-661, 1987.
- [19] FREDENSLUND, Aa.; GMEHLING, J., RASMUSSEN, P. Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC - A Group Contribution Method. Elsevier, 1977.
- [20] ABBASIAN, M.J.; WEIL, S.A. Phase Equilibria of Continuous Fossil Fuel Process Oils. AICHE J., v.34, n.4, p.574-582, 1988.
- [21] MOORE, P.K.; ANTHONY, R.G. The Continuous-Lumping Method for Vapor-Liquid Equilibrium Calculations. AICHE J., v.35, n.7, p.1115-1124, 1989.
- [22] RÄTZSCH, M.T.; KEHLEN, H. SCHUMANN, J. Computer Simulation of Complex Multicomponent Hydrocarbon Distillation by Continuous Thermodynamics. Fluid Phase Equilibria, v.51, p.133-146, 1989.

- [23] KLEIN, T.; SCHULZ, S. Phase Equilibria in Mixtures of Glycerides and Carbon Dioxide and Application of Continuous Thermodynamics to Mixtures of Rapeseed Oil and Carbon Dioxide. Fluid Phase Equilibria, v.50, p. 79-100, 1989.
- [24] YING, X.; YE, R.; HU, Y. Phase Equilibria for Complex Mixtures. Continuous- Thermodynamics Method Based on Spline Fit. Fluid Phase Equilibria, v.53, p.407-414, 1989.
- [25] ROCHOCZ, G.L.; RAJAGOPAL, K. Cálculo de Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas Semicontínuas. In: 2 SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE PROPRIEDADES DE FLUIDOS E EQUILÍBRIO DE FASES EM PROJETOS DE PROCESSOS QUÍMICOS, Gráfica da UFBA, 1989, p.72.1-72.13. 1989..
- [26] ROCHOCZ, G.L.; RAJAGOPAL, K. Termodinâmica Semicontínua Aplicada ao Equilíbrio Líquido-Vapor em Fluidos de Petróleo. Metodologia de Caracterização. In: I SEMINÁRIO SOBRE APLICAÇÕES E DESENVOLVIMENTO EM SIMULADORES DE PROCESSO, Rio de Janeiro, 1990, Meta Marketing, 1990.
- [27] WHITSON, C.H. Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions. Soc. Petrol. Engng. J., August, 1983.
- [28] RIAZI, M.R.; DAUBERT, T.E. Simplify Property Predictions. Hydrocarbon Process, v.59, n.3, p.115, 1980.
- [29] ZHOROV, Y.M. Thermodynamics of Chemical Processes. Mir Publishers, Moscou, 1987.
- [30] FISHER, C.H. Estimating Liquid Densities and Critical Properties of N-Alkanes. Chemical Engineering, January 11, p.107-109, 1982.
- [31] FISHER, C.H. How to Predict N-Alcane Densities. Chemical Engineering, October, p.195, 1989.
- [32] FISHER, C.H. Calculate Critical Values From The Number of Carbons. Chemical Engineering, January, p.110-112, 1991.
- [33] PEDERSEN, K.S.; THOMASSEN, P.; FREDENSLUND, A. Thermodynamics of Petroleum Mixtures Containing Heavy Hydrocarbons. 1. Phase Envelope Calculations by use of the Soave-Redlich-Kwong Equation of State. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., v.23, p.163-170, 1984a.
- [34] PEDERSEN, K.S.; THOMASSEN, P.; FREDENSLUND, A. Thermodynamics of Petroleum Mixtures Containing Heavy Hydrocarbons. 2. Flash and PVT Calculations with the SRK Equation of State. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., v.23, p.566-573, 1984b.
- [35] PEDERSEN, K.S.; THOMASSEN, P.; FREDENSLUND, A. Thermodynamics of Petroleum Mixtures Containing Heavy Hydrocarbons. 3. Efficient Flash Calculation Procedures Using the SRK Equation of State. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., v.24, p.948-954, 1985.
- [35] CAPORICCIO, G.; CORTI, C.; SOLDINI, S.; CARNISELLI, G. Perfluoropolyether Fluids for Vacuum Technologies. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., v.21, p.515-519, 1982.
- [36] CAPORICCIO, G. Perfluoropolyether Fluids: Properties and Applications. J. Fluorine Chem., v.33, p. 314-320, 1986.
- [37] MONTEDISON - Catálogo Técnico, Grupo Montedison, 1964.