



Ponto de Fulgor de misturas combustíveis: modelagem termodinâmica

Palavras-Chave: Flash Point; Modelagem Termodinâmica; Equilíbrio líquido-líquido

Autores/as:

Maurício Prado de Omena Souza [FEQ/Unicamp]

Profa. Dra. Mariana Conceição da Costa [FEQ/Unicamp]

Prof. Dr. Antonio Marinho Barbosa Neto [UDESC]

Débora Costa do Nascimento [FEQ/Unicamp]

INTRODUÇÃO:

Atualmente, há uma intensa busca por fontes renováveis de energia que possam substituir os combustíveis fósseis. Tal busca é motivada pela poluição causada pelos derivados de petróleo, pela flutuação nos preços e, principalmente, pelo fato dos combustíveis de origem fóssil serem finitos. No Brasil, o biodiesel é um combustível já estabelecido na matriz energética e o biobutanol tem se mostrado um biocombustível promissor. Em se tratando de combustíveis, o ponto de fulgor (FP) é uma propriedade importante por ser capaz de determinar a segurança do combustível, logo, sua verificação torna-se necessária para minimizar os riscos de acidentes e por questões regulatórias. Este projeto de pesquisa teve por objetivo implementar e validar modelos de predição de FP de substâncias puras e soluções parcialmente miscíveis ou com componentes não inflamáveis à ferramenta FLAMMA (FLAsh point Multicomponent: Methods and Algorithms), voltada ao cálculo de FP de biocombustíveis, além de modelos de pressão de vapor.

METODOLOGIA:

Foram implementados à ferramenta FLAMMA modelos de predição de FP de substâncias puras, modelos diversos de cálculo de pressão de saturação e modelos de cálculo de FP de misturas parcialmente miscíveis ou contendo componentes não inflamáveis.

O FLAMMA é uma ferramenta para cálculo do FP de misturas envolvendo biocombustíveis através da regra de Le Chatelier (1981) e do modelo de Liaw et al. (2002), que para uma mistura binária é descrito pela Equação 1:

$$1 = \sum \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} \quad (1)$$

em que x_i é a composição molar, γ_i o coeficiente de atividade e P_i^{sat} é a pressão de vapor do componente i . Esta varia com a temperatura e pode ser estimada pela equação de Antoine, Wagner, entre outros modelos.

No entanto a Equação 1 é aplicável apenas ao cálculo do FP de misturas envolvendo componentes miscíveis e inflamáveis, essa equação só poderá ser utilizada para estimar o FP de sistemas parcialmente miscíveis caso a Equação 2 seja satisfeita, a fim de garantir o equilíbrio líquido-líquido.

$$(x_i\gamma_i)^\alpha = (x_i\gamma_i)^\beta \quad (2)$$

em que α e β são as duas fases líquidas em equilíbrio. Dessa forma, ao satisfazer essa equação é possível calcular o FP pelo modelo proposto por Liaw et al. considerando somente uma das fases. É válido mencionar que os compostos não inflamáveis devem ser excluídos da resolução da Equação (1). Assim, foi implementado ao FLAMMA um algoritmo para resolução da Equação (1), respeitando a Equação (2) ou levando em conta componentes não inflamáveis, como a água, por exemplo.

No caso de substâncias puras, os modelos utilizados para cálculo de FP são apresentados na Tabela 1, assim como os de pressão de saturação, necessários ao cálculo do FP de misturas (Equação 1).

Tabela 1 - Modelos para cálculo de FP e pressão de saturação de substâncias puras

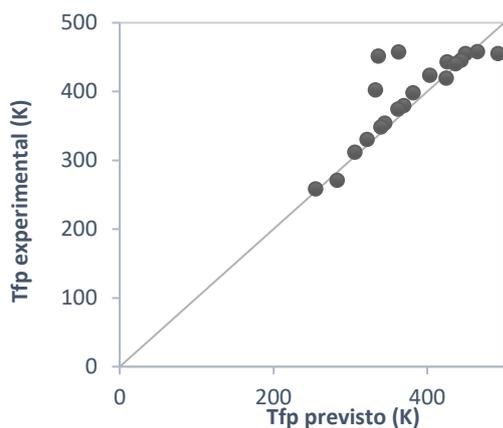
Modelo	Equação	Quando utilizar
Wang	$T_f/K = 33.176 + 0.67465 \cdot (T_b/K)$	Prever o FP de uma substância pura a partir da temperatura de ebulição
Catoire e Naudet eq 1	$FP(K) = 1.477 \times T_{cb}^{+0.79686} \times \Delta H_{vap}^{+0.16845} \times n^{-0.05948}$	Prever o FP de uma substância pura a partir da temperatura de ebulição, entalpia de vaporização e número de carbonos da molécula
Catoire e Naudet eq 2	$FP(K) = 0.3544 \times T_{cb}^{+1.14711} \times n^{-0.07677}$	Prever o FP de uma substância pura a partir da temperatura de ebulição e do número de carbonos
Carareto	$T_{FP,i}(K) = 251.2 + 13.97 \cdot n_c - 0.1198 \cdot n_c^2 - 19.9 \cdot n_{c=C}$	Prever o FP de ésteres puros a partir do número de carbonos e de ligações duplas entre eles
Clausius-Clapeyron	$p_{sat}(T_{FP})_k = p_{atm} e^{\left(\frac{h_{vap,k}}{RT_{b,k}} \left(1 - \frac{T_b,k}{T_{FP}}\right)\right)}$	Calcular a pressão de saturação numa dada temperatura a partir da pressão atmosférica, entalpia de vaporização e da temperatura de ebulição
Antoine Estendida	$P = \exp\left(A + \frac{B}{C+T} + D \cdot T + E \cdot T^2 + F \cdot \ln(T)\right)$	Calcular a pressão de saturação numa dada temperatura a partir dos coeficientes tabelados na literatura
Wagner et al.	$\ln\left(\frac{P_{sat}}{P_c}\right) = \frac{A\tau + B\tau^{1.5} + C\tau^{2.5} + D\tau^5}{1 - \tau}$, where $\tau = 1 - \frac{T}{T_c}$	Calcular a pressão de saturação numa dada temperatura a partir dos coeficientes tabelados na literatura

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

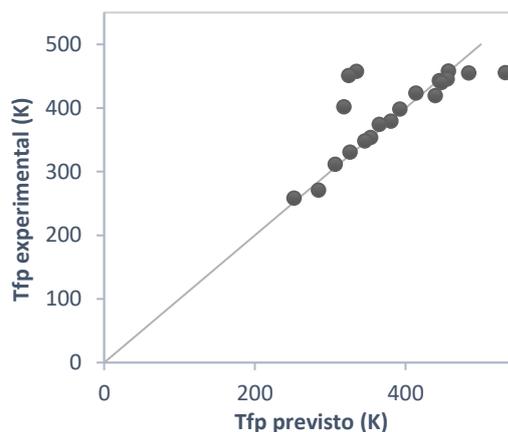
1. FP de substâncias puras (ésteres e ácidos graxos)

Foram implementados em VBA quatro modelos diferentes para predição do FP de substâncias puras, tais modelos se baseiam nas propriedades específicas dos respectivos compostos. Para isso utilizou-se as equações mostradas na Tabela 1 para prever o FP de ésteres etílicos e metílicos, comumente encontrados no biodiesel. A partir disso, com o intuito de validar as rotinas implementadas, os valores obtidos foram comparados com valores experimentais contidos na literatura por meio de gráficos, os quais podem ser visualizados na Figura 1 (a, b, c e d).

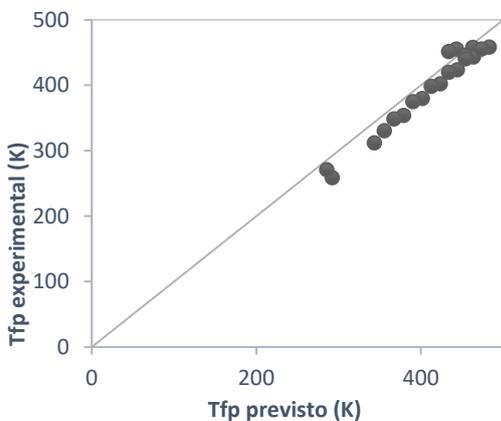
Figura 1: FP predito e experimental de ésteres.



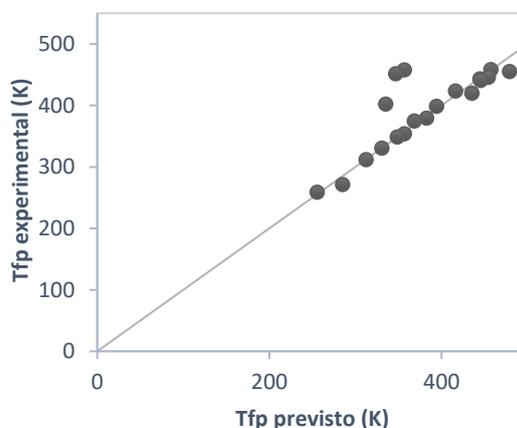
a) Catoire Eq. 1



b) Catoire Eq. 2



c) Carareto



d) Wang

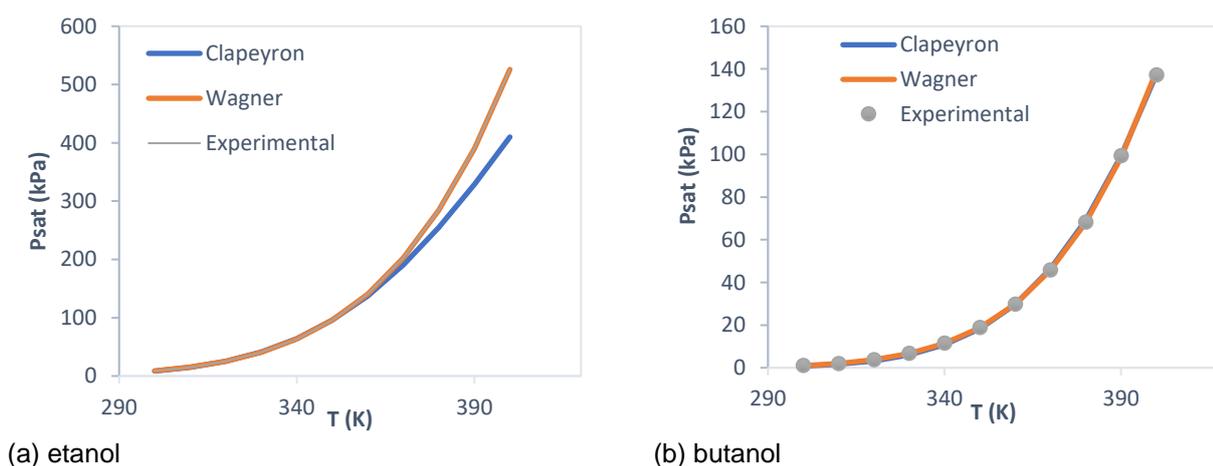
Na Figura 1 quanto mais próximos os pontos estiverem da linha diagonal melhor o resultado do modelo estudado, ou seja, maior a sua capacidade de calcular o FP. Pode-se notar que o desvio entre os valores de FP calculados usando o modelo proposto por Carareto et al. é menor se comparado aos demais. Vale ressaltar que os outros modelos foram muito acurados para o cálculo do FP para a maioria dos ésteres, exceto laurato de etila, linoleato de metila, oleato de etila e o estereato de metila.

2. Pressão de saturação

Para validar as rotinas referentes ao cálculo da pressão de saturação, utilizou-se dados do butanol e do etanol obtidos pela calculadora do Dortmund Data Bank (DDB) que usa a equação de Antoine como referência e fornece valores próximos aos experimentais. Em seguida, as pressões de saturação desses compostos foram calculadas para dez valores diferentes de temperatura, na faixa de 300 K à 400 K, usando os modelos de Wagner e de Clausius-Clapeyron. Os resultados são mostrados na Figura 2.

De acordo com os resultados tanto o modelo de Clausius-Clapeyron quanto o modelo de Wagner são capazes de fornecer resultados suficientemente próximos dos valores obtidos experimentalmente (DDB). No entanto, vale ressaltar que para o caso do etanol, os valores obtidos por meio da equação de Clausius-Clapeyron não coincidem para temperaturas acima de 370 K, isso deve-se à incerteza no valor da entalpia de vaporização dessa substância nessa faixa de temperatura.

Figura 2: Pressão de vapor



3. FP de misturas binárias aquosas e parcialmente miscíveis inflamáveis

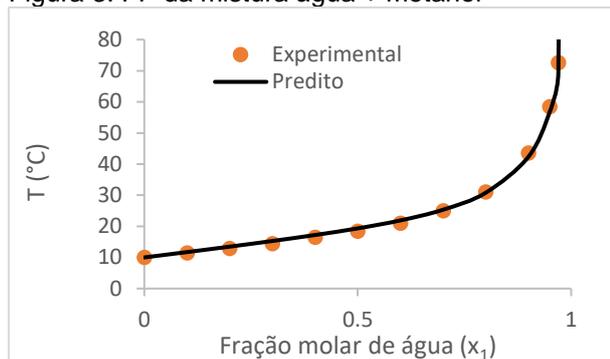
A fim de validar as rotinas implementadas para o cálculo de FP de misturas binárias aquosas, utilizou-se o trabalho proposto por Liaw et al. (2003) para obter os dados experimentais dos sistemas. A partir disso, foi possível comparar os valores de FP experimental e predito para o sistema formado por água e metanol (Figura 3) e pode-se afirmar que o modelo implementado possui uma alta acurácia, tendo em vista que os valores experimentais e preditos são suficientemente próximos, com desvio médio absoluto de 0,8201.

Para validar as rotinas de cálculo de FP de misturas parcialmente miscíveis inflamáveis, tomou-se como base os dados experimentais de composição e FP no equilíbrio contidos no artigo de Liaw et al. (2008) para o sistema formado por metanol + octano. Na Tabela 2 são mostrados os valores preditos e os experimentais e confirma-se a eficácia do modelo preditivo, uma vez que os valores obtidos se aproximam dos experimentais, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2: FP da mistura metanol + octano

	Predito	Experimental	Desvio
x_1^α	0.0574	0.06	0.0026
x_1^β	0.9662	0.97	0.0038
T_{FP} (°C)	1.927	2.12	0.193

Figura 3: FP da mistura água + metanol



CONCLUSÕES:

A partir dos resultados discutidos na sessão anterior, nota-se que o modelo de Carareto et al. é o mais indicado para predição de FP dos ésteres, devido ao baixo desvio entre os dados experimentais e os dados preditos. Além disso, foi possível observar que tanto o modelo de Wagner como o de Clapeyron podem ser utilizados para cálculo da pressão de vapor, uma vez que essas equações forneceram valores próximos aos obtidos experimentalmente.

Por fim, vale mencionar que o modelo de Liaw et al. é capaz de fornecer valores suficientemente próximos dos experimentais tanto para misturas binárias aquosas quanto para as parcialmente miscíveis inflamáveis. Além disso, os testes de validação mostram que esses modelos foram satisfatoriamente implementados ao programa FLAMMA, e poderão ser utilizados no futuro para o cálculo de FP de misturas envolvendo biocombustíveis e componentes não inflamáveis, ou componentes imiscíveis.

BIBLIOGRAFIA

- CATOIRE, Laurent; NAUDET, Valérie. A unique equation to estimate flash points of selected pure liquids application to the correction of probably erroneous flash point values. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 33, n. 4, p. 1083-1111, 2004.
- Carareto, Natália DD, et al. "Flash points of mixtures containing ethyl esters or ethylic biodiesel and ethanol." *Fuel* 96 (2012): 319-326.
- Dias, Rafael Macedo, et al. "Flash point of fatty acid methyl ester binary mixtures." *Journal of Chemical & Engineering Data* 64.8 (2019): 3465-3472.
- Liaw, Horng-Jang, Vincent Gerbaud, and Yi-Hua Li. "Prediction of miscible mixtures flash-point from UNIFAC group contribution methods." *Fluid Phase Equilibria* 300.1-2 (2011): 70-82.
- Forero G, Luis A., and Jorge A. Velásquez J. "Wagner liquid–vapour pressure equation constants from a simple methodology." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 43.8 (2011): 1235-1251.
- Majer, Vladimír, and Václav Svoboda. "Enthalpies of vaporization of organic compounds: a critical review and data compilation." (1986).
- Liu, Xinshuai, and Zhenyi Liu. "Research progress on flash point prediction." *Journal of Chemical & Engineering Data* 55.9 (2010): 2943-2950.
- Liaw, Horng-Jang, and Yi-Yu Chiu. "The prediction of the flash point for binary aqueous-organic solutions." *Journal of hazardous materials* 101.2 (2003): 83-106.
- Liaw, Horng-Jang, et al. "A mathematical model for predicting the flash point of binary solutions." *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 15.6 (2002): 429-438.
- Liaw, Horng-Jang, et al. "Flash-point prediction for binary partially miscible mixtures of flammable solvents." *Journal of hazardous materials* 153.3 (2008): 1165-1175.