

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA, VISCOSIDADE, PRESSÃO DE VAPOR E TENSÃO SUPERFICIAL DE ÉSTERES CÍCLICOS UTILIZANDO MÉTODOS PREDITIVOS

AUTORES:

Alanderson Arthu Araújo Alves
Maxwell Risseli Laurentino da Silva
Frederico Ribeiro do Carmo

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA)

DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA, VISCOSIDADE, PRESSÃO DE VAPOR E TENSÃO SUPERFICIAL DE ÉSTERES CÍCLICOS UTILIZANDO MÉTODOS PREDITIVOS

Abstract

The use of additives in engine power systems is a feasible strategy for improving fuel quality. Some improvements that additives can provide are increased engine power, improved fuel efficiency and reduced pollutant gas emissions. For a better understanding of these compounds, it is necessary to know their thermophysical properties, since these are basic parameters for the evaluation of the fuel-additive system operating in the engine. Studies report that some cyclic esters have great potential as fuel additives, however, experimental data on the thermophysical properties of this class of compounds are scarce. In the absence of experimental property data, the use of predictive methods becomes necessary. In this work, predictive methods based on the concept of Group Contribution (GC) and the Corresponding States Principle (CSP) were evaluated for the prediction of four thermophysical properties of three cyclic esters – furfuryl acetate, furfuryl propanoate and furfuryl butyrate. The properties evaluated in the work were density, vapor pressure, viscosity, and surface tension. The number of methods evaluated per property were: 13 for density, 10 for vapor pressure, 7 for viscosity and, 6 for surface tension. The criteria used in the evaluation of the methods were: (1) relative deviation between the calculated and experimental values, (2) physical consistency in relation to temperature extrapolation.

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas observou-se um aumento no interesse em desenvolver novos biocombustíveis, sendo o biodiesel e o etanol alguns dos exemplos já consolidados no mercado. Dentre várias razões que explicam este fenômeno, destacam-se: (1) diversificação da matriz energética das nações, (2) procura por combustíveis ambientalmente amigáveis e (3) diminuição da dependência dos combustíveis fósseis. (FERREIRA et al., 2018).

Nesse contexto surge como alternativa o uso de combustíveis em misturas do tipo biocombustível/combustível fóssil. Segundo Antón *et al.* (2017), um objetivo importante é o desenvolvimento de novas misturas de combustível que otimizem processos de combustão do ponto de vista energético e ambiental. A partir disso, foram iniciados estudos de espécies com propriedades termofísicas que possam ser utilizados como aditivo e que atendam exigências para um bom processo de combustão. Antón *et al.* (2017), em um estudo anterior, já havia concluído que ésteres cíclicos derivados de furanos (Acetato de Fufurila, Proprionato de Fufurila e o Butirato de Fufurila) possuíam potencial para aditivos, pois obtinham altos valores de ponto de ebulição normal, entalpia de vaporização, densidade e velocidade do som, bem como baixa expansividade térmica isobárica e sua viscosidade obtida causava uma boa lubrificação.

Neste trabalho, realizou-se um estudo sobre a predição de quatro propriedades físicas (massa específica, tensão superficial, pressão de vapor e viscosidade dinâmica) dos três compostos furfurílicos (Acetato de Fufurila, Proprionato de Fufurila e o Butirato de Fufurila). É importante salientar que essas propriedades servem como parâmetro de entrada em sistemas de simulação de combustão e essas informações são essenciais para o desenvolvimento de novos processos e para a otimização dos processos existentes envolvendo essas misturas. Uma outra motivação para este trabalho é a dificuldade na obtenção de dados experimentais confiáveis, a partir disso o trabalho vem propor através do auxílio de ferramentas computacionais a estimativa destas quatro propriedades utilizando métodos preditivos, uma vez que é uma estratégia para suprir a dificuldade de obtenção de dados e também uma forma viável de se obter dados de propriedades para simulações de processos (Barábas et al., 2009; Feitosa et al., 2010).

2 METODOLOGIA

2.1 Banco de dados

Com o intuito de avaliar os métodos preditivos, uma base de dados experimentais das quatro propriedades estudadas foi desenvolvida. Ao todo, foram coletados 266 dados experimentais de massa específica, pressão de vapor, tensão superficial e viscosidade dinâmica em várias temperaturas e a pressão ambiente para os três compostos estudados. Todos os dados utilizados foram oriundos do trabalho de Antón *et al.* (2017).

2.2 Avaliação de métodos

Os métodos avaliados neste trabalho estão detalhados nas Tabelas 1 a 4. Para os cálculos utilizou-se o suplemento do MS-Excel[®] desenvolvido por Evangelista e do Carmo (2016) denominado OCTOPUS. Neste trabalho, avaliou-se apenas métodos baseados no conceito de contribuição de grupos (CG) e/ou no princípio dos estados correspondentes (PEC).

Tabela 1. Modelos preditivos avaliados para a massa específica.

Método	Abreviatura	Conceito ^b	Parâmetros de entrada ^a						
			EM	Tb	Tc	Pc	Vc	MM	ω
Elbro/Ihmels/Gmehling (2003)	GCVOL60	CG	X					X	
Ihmels/Gmehling (2003)	GCVOL60	CG	X					X	
Pratas et al. (2011)	GCVOL60Pratas	CG	X					X	
	GCVOL60Pratas	CG	X					X	
Bhirud (1978)	Bhirud	PEC			X	X		X	X
Rackett/Soave (1970)	RS	PEC			X	X		X	X
Yamada/Gunn (1973)	YG1	PEC			X		X	X	X
Chueh/Prausnitz (1967)	CP	PEC			X		X	X	X
Reid/Prausnitz/Sherwood (1977)	RPS	PEC			X		X	X	X
Valderrama/Abu-Sharkh (1989)	VA1	PEC		X	X		X	X	
	VA2	PEC		X	X	X	X	X	
Hankinson/Thomson/Brobst (1982)	COSTALD	PEC				X	X	X	X
Mchaweh et al. (2004)	simplifiedMchaweh	PEC			X		X	X	X

^aEM: Estrutura molecular Tb: Temperatura de ebulição; Tc: Temperatura crítica; Pc: Pressão Crítica; Vc: Volume Crítico; MM: Massa molar; ω : Fator acêntrico. ^bCG: Contribuição de grupos; PEC: Princípio dos estados correspondentes.

Tabela 2. Modelos preditivos avaliados para a tensão superficial.

Método	Abreviatura	Conceito ^b	Parâmetros de entrada ^a							
			EM	Tb	Tc	Pc	Vc	ω	DL	DV
Knotts et al.(2001)	Knotts 1	CG	X				X		X	X
	Knotts 2	CG	X				X		X	X
Brock/Bird (1955)	BB	PEC		X	X	X				
Pitzer (1958)	Pitzer	PEC		X	X	X		X		
Zuo/Stenby (1997)	ZS	PEC		X	X	X		X		
Sastri/Rao (1994)	SR	PEC		X	X	X				

^aEM: Estrutura molecular Tb: Temperatura de ebulição; Tc: Temperatura crítica; Pc: Pressão Crítica; Vc: Volume Crítico; ω : Fator acêntrico. ^bCG: Contribuição de grupos; PEC: Princípio dos estados correspondentes; DL: Densidade líquida; DV: Densidade vapor.

Tabela 3. Modelos preditivos avaliados para a pressão de vapor.

Método	Abreviatura	Conceito ^b	Parâmetros de entrada ^a					
			EM	Tb	Tc	Pc	Vc	ω
Tu (1994)	Tu	CG	X				X	
Nannoolal et al. (2008)	Nannoolal	CG	X	X				
Moller/Rarey/Ramjugernath (2008)	MRR	CG	X	X				
Reid/Prausnitz/Sherwood (1977)	RPS	PEC		X	X	X		
Lee/Kesler (1975)	LK	PEC		X	X	X		X
Ambrose/Walton (1989)	AW	PEC			X	X		X
Edalat/Jomehri/Manssor	EJM	PEC			X	X		
Riedel (2001)	Riedel	PEC		X	X	X		
Frost/Kalkwarf/Thodos (1975)	FKT	PEC		X	X	X		
Riedel/Plank/Miller (1963)	RPM	PEC		X	X	X		

^aEM: Estrutura molecular Tb: Temperatura de ebulição; Tc: Temperatura crítica; Pc: Pressão Crítica; Vc: Volume Crítico; ω: Fator acêntrico. ^bCG: Contribuição de grupos; PEC: Princípio dos estados correspondentes.

Tabela 4. Modelos preditivos avaliados para a viscosidade dinâmica.

Método	Abreviatura	Conceito ^b	Parâmetros de entrada ^a					
			EM	Tb	Tc	Pc	Vc	ω
Joback/Reind (1987)	JR	CG	X					X
Orrick/Erbar (2001)	OE	CG	X					X
Thomas (1946)	Thomas	CG	X			X		
Souders (1938)	Souders	CG	X					X
Hsu/Sheu/Tu (2002)	HST	CG	X				X	
Yinghua-Peisheng-Ping (2002)	YPP	CG	X		X			X
Nannoolal et al. (2009)	Nannoolal	CG	X		X			

^aEM: Estrutura molecular Tb: Temperatura de ebulição; Tc: Temperatura crítica; Pc: Pressão Crítica; Vc: Volume Crítico; ω: Fator acêntrico. ^bCG: Contribuição de grupos; PEC: Princípio dos estados correspondentes.

Todos os métodos mostrados nas Tabela 1 a 4 foram utilizados para prever os valores dos três ésteres cíclicos estudados em todas as faixas de temperatura disponíveis no banco de dados. Ainda sobre as estimativas, como se sabe é necessário para os cálculos dos métodos as propriedades críticas de cada composto, e como não existe na literatura dados experimentais destes três ésteres, se fez necessário também a realização de estimativas, com exceção da temperatura de ebulição que os dados foram extraídos do trabalho de Antón *et al.* (2017). Os métodos utilizados para prever a temperatura, pressão e volume críticos foi o método Li, Xia e Xiang (2016), o mesmo foi escolhido por ser o método mais atual encontrado na literatura, para o fator acêntrico foi escolhido também pelo mesmo critério o método de Shouzhi, Yuanyuan e Peisheng (2005).

2.3 Critério de avaliação

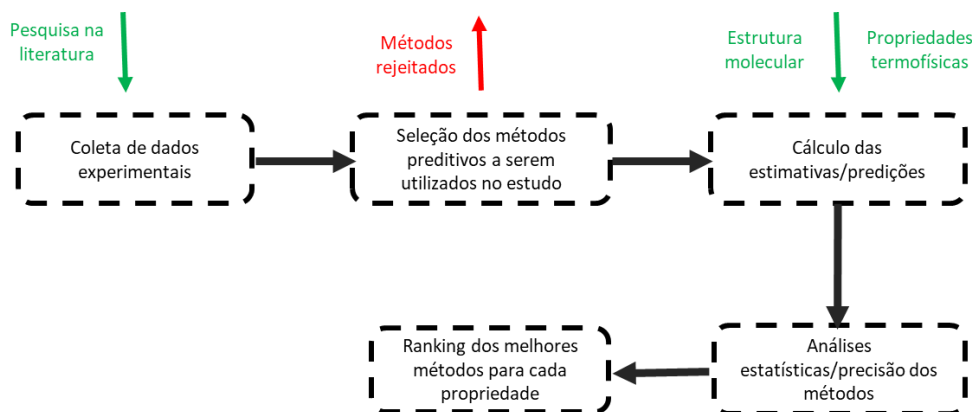
A análise usada para verificar a capacidade de predição dos métodos avaliados foram análises estatísticas envolvendo a comparação direta da propriedade estimada com o seu valor experimental:

$$\%AARD = \frac{100}{N_{data}} \sum_{i=1}^{N_{data}} \left| \frac{X^{exp} - X^{calc}}{X^{exp}} \right| \quad (1)$$

Onde X^{exp} e X^{calc} denota os dados experimentais e calculados, respectivamente. A soma contida na equação (1) envolve todos os dados considerados para estimativa de cada propriedade.

O fluxograma de todos os passos realizados para a avaliação dos métodos encontra-se a Figura 1.

Figura 1. Fluxograma da metodologia utilizada neste trabalho.

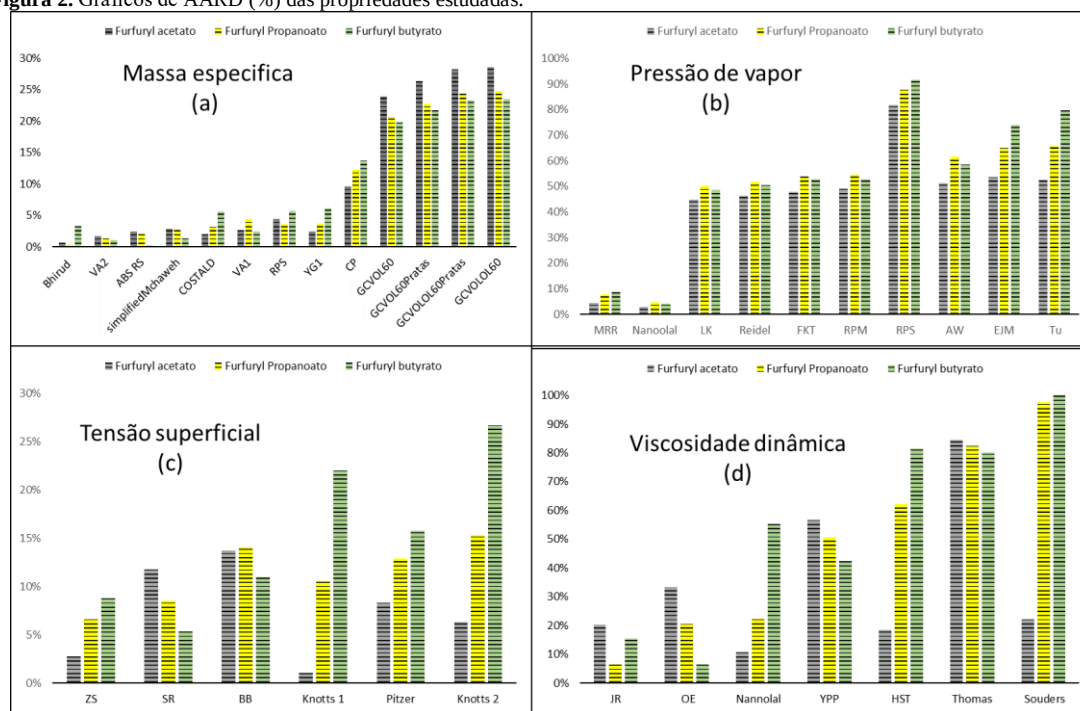


Fonte: Autoria própria (2019)

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos pelos métodos preditivos testados neste trabalho são mostrados na Figura 2. Nestes gráficos estão plotados os valores em porcentagem, de cada AARD (%), para cada composto estudado.

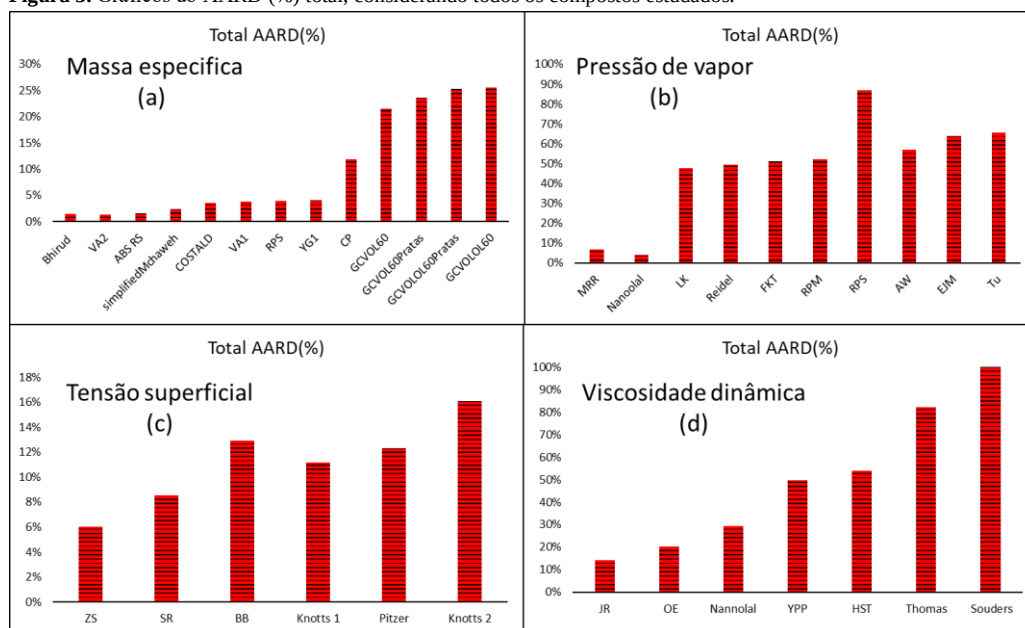
Figura 2. Gráficos de AARD (%) das propriedades estudadas.



Fonte: Autoria própria (2019)

Pode-se observar que para a viscosidade dinâmica, Figuras 1(d), nenhum dos métodos avaliados estimou tais propriedades de maneira satisfatória, uma vez que seus AARD (%) total do método que se mostraram ser mais preciso foi de aproximadamente 14% no método de JR. Por outro lado, para a massa específica e pressão de vapor, Figuras 1(a) e 1(b), respectivamente, alguns métodos apresentaram resultados satisfatório. Para uma melhor visualização do desempenho geral dos métodos, a Figura 2 mostra o AARD (%) total de cada método em relação aos três compostos. Onde pode-se observar que para a massa específica os modelos de VA2 (1,38%) < Bhirud (1,42%) < RS (1,59%) < SimplifiedMchaweh (2,32%) < COSTALD (3,57%) < VA1 (3,76%) < RPS (3,95%) < YG1 (4,09%) apresentaram desempenhos aceitáveis, considerando um erro máximo de 5%.

Figura 3. Gráficos do AARD (%) total, considerando todos os compostos estudados.

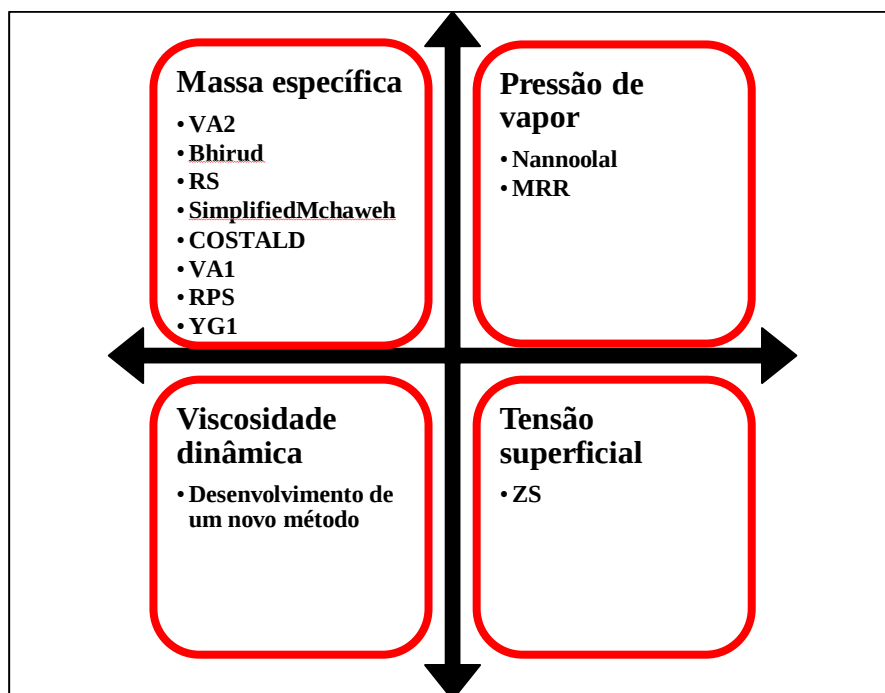


Fonte: Autoria própria (2019)

Para a pressão de vapor, apenas o modelo Nannoolal obteve precisão inferior a 5%, sendo classificado como um método preciso para esta propriedade com um AARD total de 3,95%. Vale ressaltar que outro método de pressão vapor também apresentou um desempenho aceitável, mesmo ultrapassando aproximadamente 2% o limite estabelecido de 5%, o modelo de MRR que apresentou um AARD total de 6,95%. Já para a tensão superficial, o método de ZS obteve um AARD total de 6,05%, podendo ser classificado como um método aceitável para estimar tal propriedade.

Assim pode-se sugerir uma matriz decisão para classificar cada propriedade quanta a sua necessidade ou não de se desenvolver novos métodos, ou até mesmo uma extensão de métodos existentes, porem com adição de moléculas com características das estudadas (Acetato de Fufurila, Propionato de Fufurila e o Butirato de Fufurila). Assim a Figura 3 explana uma matriz decisão com um ranking dos métodos que representam precisamente determinada propriedade.

Figura 3. Matriz sugestão de métodos.



Fonte: Autoria própria (2019)

4 Conclusões

Assim, com este estudo pode-se concluir que dados estimados por métodos preditivos são sempre boas alternativas na ausência de dados experimentais, uma vez que para massa específica, pressão de vapor e tensão superficial, as precisões de alguns métodos foram bem satisfatórias. Com isso para massa específica, podemos sugerir a utilização dos métodos de VA2 (1,38%) < Bhirud (1,42%) < RS (1,59%) < SimplifiedMchaweh (2,32%) < COSTALD (3,57%) < VA1 (3,76%) < RPS (3,95%) < YG1 (4,09%) , pois todos estes obtiveram resultados satisfatórios abaixo do limite estabelecido. Para a pressão de vapor o modelo de Nannolal apresentou ótima precisão, com um AARD Total de 3,95%, podendo sim ser indicado para estimativas destas propriedades, já o método de MRR superou em uma quantidade mínima o limite estabelecido de 5%, sendo classificado como um método aceitável para a predição desta propriedade. E para tensão superficial, o método de ZS, que mesmo com uma precisão da estimativa um pouco acima do limite (6,05%) o método apresenta boa representatividade .

Para a viscosidade dinâmica é encorajador a busca por novos métodos ou até mesmo uma extensão de métodos já existente com inclusão de moléculas com as características dos três ésteres cíclicos estudados, para que assim os dados possam se ajustar de maneira adequada aos modelos.

Referências Bibliográficas

- ANTÓN, Víctor et al. Thermophysical Characterization of Furfuryl Esters: Experimental and Modeling. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 4, p. 4143-4154, 2017.
- BARABÁS, István; TODORUȚ, Ioan-Adrian. Utilization of biodiesel-diesel-ethanol blends in CI engine. In: **Biodiesel-quality, emissions and by-products**. IntechOpen, 2011
- BROCK, James R.; BIRD, R. Byron. Surface tension and the principle of corresponding states. **AIChE Journal**, v. 1, n. 2, p. 174-177, 1955.
- EVANGELISTA, Nathan S.; DO CARMO, Frederico R.; DE SANT'ANA, Hosiberto B. Estimation of vapor pressures and enthalpies of vaporization of biodiesel-related fatty acid alkyl esters. Part 1. Evaluation of group contribution and corresponding states methods. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 8, p. 2298-2309, 2017.
- EVANGELISTA, Nathan S.; DO CARMO, Frederico R.; DE SANT'ANA, Hosiberto B. Estimation of vapor pressures and enthalpies of vaporization of biodiesel-related fatty acid alkyl esters. Part 2. New parameters for classic vapor pressure correlations. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 29, p. 8349-8357, 2017.
- EVANGELISTA, N. S.; DO CARMO, F. R.; DE SANT'ANA, H. B. OCTOPUS: UMA NOVA FERRAMENTA COMPUTACIONAL PARA ESTIMATIVA DE PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DE COMPOSTOS ORGÂNICOS MOLECULARES.
- FEITOSA, Filipe X. et al. Viscosities and densities of binary mixtures of coconut+ colza and coconut+ soybean biodiesel at various temperatures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 9, p. 3909-3914, 2010.
- FERREIRA, L. R. A. et al. Review of the energy potential of the residual biomass for the distributed generation in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 94, p. 440-455, 2018.
- JOBACK, Kevin G.; REID, Robert C. Estimation of pure-component properties from group-contributions. **Chemical Engineering Communications**, v. 57, n. 1-6, p. 233-243, 1987. KNOTTS, Thomas A. et al. Use of the DIPPR database for development of QSPR correlations: Surface tension. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 46, n. 5, p. 1007-1012, 2001.

NANNOOLAL, Yash et al. Estimation of pure component properties: Part 1. Estimation of the normal boiling point of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 226, p. 45-63, 2004. SILVER, Maria Jorge et al. Densities and viscosities of the fatty acid methyl and ethyl esters. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, no. 9, p. 3983-990, 2010.

SASTRI, SRS; RAO, KK A simple method to predict the surface tension of organic liquids. **Journal of Chemical Engineering and Journal of Biochemical Engineering**, v. 59, no. 2, p. 181-186, 1995. Souders, M. Viscosity and Chemical Constitution. *Jelly*. Chem. Soc. 1938, 60 (1), 154-158.

THOMAS, Leo H. 114. The dependence of the viscosities of liquids on reduced temperature, and a relation between viscosity, density, and chemical constitution. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 573-579, 1946. ZHAO, Hongying et al. Heavy oil viscosity measurements: Best practices and guidelines. **Energy and fuels**, v. 30, no. 7, p. 5277-5290, 2016.

ZUO, you-Xiang; STENBY, Erling H. A linear gradient theory model for calculating interfacial stresses of mixtures. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 182, no. 1, p. 126-132, 1996.

RACKETT, Harold G. Equation of state for saturated liquids. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 15, n. 4, p. 514-517, 1970.

YAMADA, Tomoyoshi; GUNN, Robert D. Saturated liquid molar volumes. Rackett equation. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 18, n. 2, p. 234-236, 1973.

BHIRUD, Vasant L. Saturated liquid densities of normal fluids. **AIChE J.:(United States)**, v. 24, 1978.

POLING, Bruce E. et al. **The properties of gases and liquids**. New York: Mcgraw-hill, 2001.

CHUEH, P. L.; PRAUSNITZ, J. M. Vapor-liquid equilibria at high pressures: Calculation of partial molar volumes in nonpolar liquid mixtures. **AIChE journal**, v. 13, n. 6, p. 1099-1107, 1967.

REID, Robert C.; PRAUSNITZ, John M.; POLING, Bruce E. The properties of gases and liquids. 1987.

VALDERRAMA, Jose O.; ABU-SHARKH, Basel F. Generalized rackett-type correlations to predict the density of saturated liquids and petroleum fractions. **Fluid phase equilibria**, v. 51, p. 87-100, 1989.

THOMSON, G. H.; BROBST, K. R.; HANKINSON, R. W. An improved correlation for densities of compressed liquids and liquid mixtures. **AIChE journal**, v. 28, n. 4, p. 671-676, 1982.

MCHAWEH, A. et al. A simplified method for calculating saturated liquid densities. **Fluid phase equilibria**, v. 224, n. 2, p. 157-167, 2004.

TU, Chein-Hsiun. Group-contribution method for the estimation of vapor pressures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 99, p. 105-120, 1994.

ZUO, You-Xiang; STENBY, Erling H. Corresponding-states and parachor models for the calculation of interfacial tensions. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 75, n. 6, p. 1130-1137, 1997.