

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DE MODELOS PREDITIVOS PARA ESTIMATIVA DA MASSA ESPECÍFICA E DA PRESSÃO DE VAPOR DE ÁLCOOIS LINEARES (C₁ A C₁₉)

AUTORES:

Maxwell Risseli Laurentino da Silva¹, Vitor Pette Kovet Pereira Ferreira², Frederico Ribeiro do Carmo² e Osvaldo Chiovone-Filho¹

INSTITUIÇÃO:

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

²Universidade Federal Rural do Semi Árido (UFERSA)

AVALIAÇÃO DE MODELOS PREDITIVOS PARA ESTIMATIVA DA MASSA ESPECÍFICA E DA PRESSÃO DE VAPOR DE ÁLCOOIS LINEARES (C₁ A C₁₉)

Resumo

Propriedades termofísicas, como pressão de vapor e densidade, são de grande importância no projeto de equipamentos de engenharia: colunas de destilação, trocadores de calor e bombas. Tais propriedades também possuem influência direta no processo de combustão em motores. Neste trabalho, métodos de contribuição de grupos (CG) e princípio dos estados correspondentes (PEC) foram avaliados para predição da massa específica de líquido saturado (ρ) e da pressão de vapor (P^{vap}) para álcoois lineares, possuindo cadeias compreendidas entre 1 e 19 carbonos. Os resultados para ρ e P^{vap} mostraram que métodos de CG, para estas propriedades, são os mais sugeridos, sendo os seguintes métodos, respectivamente, os melhores no quesito exatidão para as propriedades: GCVOL – AARD: 2,71% e Tu – AARD: 10,31%. Os métodos de PEC são mais precisos em situações de altas temperaturas, onde a interação intermolecular é menos expressiva, abrindo assim precedente para realização de melhorias nesta classe de métodos.

Abstract

Thermophysical properties as vapor pressure and density are the greater importance in the design of engineering equipment such: distillation columns, heat exchange, and pumps. Furthermore, such properties have influence on engine combustion process. In this work, it was verified the predictive capability of group contribution (GC) and corresponding states principle (CSP) methods predicting the following properties: saturated liquid density (ρ) and vapor pressure (P^{vap}) for linear alcohols with main chains comprised between 1-19 carbons. The results showed that GC methods are the best choice to predict these properties, obtaining most accurate methods for the properties, respectively, GCVOL – AARD: 2,71% and Tu – AARD: 10,31%. The CSP method are more accurate in high temperature, situations that intermolecular interactions are less expressive, this setting a precedent for improvements in this class of methods.

Introdução

Os combustíveis fósseis são empregados nos mais variados setores produtivos (indústria, transportes etc.), sendo a principal utilização o fornecimento de energia para produção de potência. No entanto, esse tipo de combustível apresenta alta nocividade ao meio ambiente (HUBBERT, 1949).

Uma das alternativas para mitigar os efeitos nocivos gerados pela queima destes combustíveis, principalmente da emissão de CO₂, é através da utilização de álcoois como aditivos, sendo tal classe de compostos extensivamente aplicada em motores ciclo Otto. Recentemente, pesquisadores investigaram a viabilidade de sua adição em *blends* do tipo álcool + diesel + biodiesel, para utilização em motores do ciclo Diesel, com o intuito de reduzir problemas relacionados à performance, ao consumo e às emissões de fumaça gerados quando apenas o biodiesel é aditivado ao diesel (FERREIRA *et al.*, 2021).

Exposto a importância da aditivação utilizando álcoois em motores dos ciclos Otto e Diesel, é de grande valia o conhecimento de propriedades físico-químicas desta classe para caracterização, como também para verificação da acurácia de modelos preditivos para sua utilização em simuladores de processos. Portanto, o presente trabalho propõe-se a investigar modelos preditivos existentes na literatura para a estimativa de propriedades que influenciam diretamente no processo de combustão interna de motores, como a densidade (ρ) e a pressão de vapor (P^{vap}).

Metodologia

Banco de dados experimental

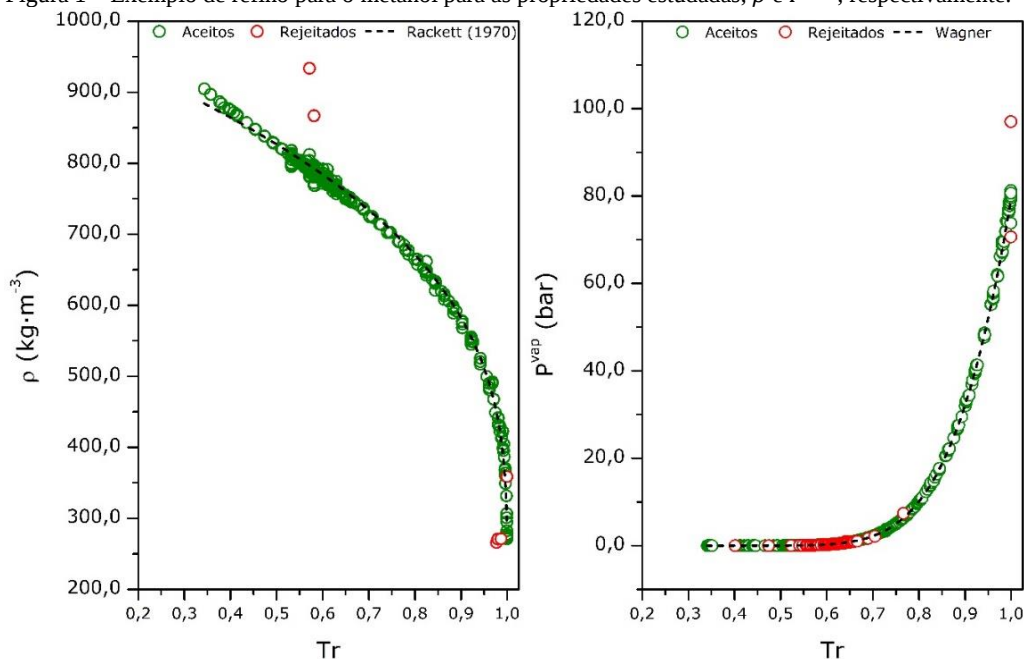
Uma etapa importante para avaliação de modelos preditivos é a construção de um banco de dados experimental. O dado experimental serve para validação dos modelos através da comparação direta entre os valores experimental e calculado (predito). Desta forma, foi construída uma base de dados experimental de ρ e P^{vap} para álcoois lineares com cadeias compreendidas entre C_1 a C_{19} . Para tal, foram consultadas bases de dados online como ThermoLit. Ao todo, foram coletados 11.674 e 9.578 dados experimentais, divididos em 2.633 e 1.725 referências bibliográficas, respectivos a ρ e P^{vap} .

Ao trabalhar com grandes volumes de dados de diferentes fontes bibliográfica, algumas características, como reagentes com diferentes graus de pureza e aparatos experimentais distintos para determinação das propriedades, podem resultar em pontos experimentais com diferentes níveis de incerteza. Para selecionar os melhores dados, um procedimento de refino foi adotado para cada propriedade para manter apenas os dados mais consistentes em seus respectivos bancos de dados.

Para a massa específica, a equação proposta por Rackett (1970) foi utilizada para refinar os dados e para P^{vap} utilizou-se a equação de Wagner (REID; PRAUSNITZ; POLING, 1987), em que para ambas as propriedades se fez uso do parâmetro estatísticos AARD (*average absolute relative deviation*) como critério de refino. Neste caso, realizou-se para cada álcool a otimização dos parâmetros da equação de Rackett (1970) e de Wagner, de modo que cada ajuste deveria fornecer um $AARD \leq 1,0\%$ (GMEHLING et al., 2019).

O procedimento de refino, para ambas as propriedades, pode ser ilustrado através do exemplo da Figura 1, onde os dados de ρ e P^{vap} para o metanol foram refinados.

Figura 1 – Exemplo de refino para o metanol para as propriedades estudadas, ρ e P^{vap} , respectivamente.



Fonte: Autoria própria (2022).

Os resultados após o refino, para cada álcool, estão disponíveis na Tabela 1. Como pode ser evidenciado na Tabela 2, foram removidos, respectivamente, para ρ e P^{vap} , 34 e 730 dados experimentais para os álcoois nos bancos de dados construídos.

Tabela 1 – Resultado após o refino dos dados experimentais.

Álcool	^a ρ				P^{vap}				Nº Referências
	Nº Dados usados	Nº Dados rejeitados	T _{min} (K)	T _{max} (K)	Nº Dados usados	Nº Dados rejeitados	T _{min} (K)	T _{max} (K)	
Metanol	2083	5	176,19	512,68	1948	54	175,08	512,70	964
Etanol	2199	27	158,97	514,57	2109	49	176,89	518,37	1003
Propanol	1713	0	145,56	536,77	1456	7	273,10	536,77	802
Butanol	1794	0	186,19	562,13	1475	7	273,15	562,13	831
Pentanol	800	0	194,70	588,03	345	57	273,15	588,03	382
Hexanol	789	0	222,69	610,41	419	172	237,95	610,41	341
Heptanol	514	0	237,68	632,65	187	50	258,31	632,65	228
Octanol	618	0	258,08	651,33	340	97	273,29	651,33	266
Nonanol	297	0	268,15	672,27	59	28	273,10	672,27	86
Decanol	425	1	277,85	691,83	119	50	280,10	687,22	151
Undecanol	71	0	293,14	702,94	44	12	293,18	702,94	27
Dodecanol	158	0	293,10	598,15	108	45	300,14	719,34	49
Tridecanol	8	0	313,14	353,13	0	0	-	-	3
Tetradecanol	49	1	293,14	573,18	73	30	312,30	743,00	10
Pentadecanol	9	0	295,54	353,13	28	6	319,40	757,00	4
Hexadecanol	70	0	298,14	573,18	75	41	322,63	770,00	16
Heptadecanol	6	0	323,13	353,13	10	0	298,15	780,00	2
Octadecanol	32	0	332,12	573,18	50	25	331,72	790,00	7
Nonadecanol	5	0	333,13	353,13	3	0	439,64	483,66	1
Total	11640	34	145,56	702,94	8848	730	175,08	790,00	

^aA densidade na condição de líquido saturado, N° total de referências $\rho + P^{vap}$

Métodos preditivos

Para cada propriedade foram avaliados 4 modelos preditivos, sendo dois do tipo de contribuição de grupos (CG) e os outros de princípio dos estados correspondentes (PEC). Os modelos de CG necessitam, em sua grande maioria, de informações da estrutura da espécie em que terá sua propriedade predita, enquanto o de PEC, princípio idealizado por van der Waals, estabelece que o comportamento de todas as propriedades de fluidos puros, quando adequadamente adimensionalizadas, comportam-se de forma idêntica para todos os fluidos (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2001).

Os métodos de CG utilizados para ρ foram: GCVOL (ELBRO; FREDENSLUND; RASMUSSEN, 1991; IHMELS; GMEHLING, 2003) e Pratas *et al.* (ELBRO; FREDENSLUND; RASMUSSEN, 1991; IHMELS; GMEHLING, 2003; PRATAS *et al.*, 2011); Para P^{vap} : Tu (TU, 1994) e Ceriani, Gani e Liu - CGL (CERIANI; GANI; LIU, 2013). Seguindo a mesma ordem de propriedades, os de PEC para ρ : Yamada e Gun - YG (YAMADA; GUNN, 1973) e Rackett e Soave – RS (RACKETT, 1970; SOAVE, 1995); P^{vap} : Ambrose e Walton – AW (AMBROSE; WALTON, 1989) e Lee e Kesler – LK (LEE; KESLER, 1975). Todos os métodos de CG, como mencionado anteriormente, necessitam de informações acerca da estrutura das espécies avaliadas e da temperatura na qual a predição seria realizada. Já os de PEC, em sua grande maioria, precisam de informações acerca das propriedades críticas dos componentes: temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c) e fator acêntrico (ω).

Resultados e Discussões

Para todas as propriedades, a precisão dos modelos foi avaliada utilizando como base o indicador estatístico AARD (%), podendo ser calculado através da Equação 1.

$$AARD (\%) = 100 \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|X_i^{calc} - X_i^{exp}|}{X_i^{exp}} \quad (1)$$

Onde N denota o número total de dados experimentais, X são as propriedades (ρ ou P^{vap}) e os sobrescritos *calc* e *exp*, são, respectivamente, os valores experimentais e preditos pelos modelos para as propriedades avaliadas.

Densidade de líquido saturado

Os resultados de *AARD* obtidos pelos modelos para a densidade de líquido saturado estão de forma crescente a seguir: GCVOL (*AARD* = 2,71 %) < YG (*AARD* = 6,62 %) < RS (*AARD* = 8,26 %) < Pratas et al. (*AARD* = 19,56 %).

O bom desempenho obtido pelo modelo GCVOL já era esperado, tendo os autores, em seu trabalho original, reportado *AARDs* inferiores a 1,0 % para espécies polares, em intervalos de T compreendidos: $T_m \leq T \leq T_b$; sendo os sobescritos respectivos às temperaturas normais de fusão e ebulição, respectivamente. O resultado superior obtido no trabalho é facilmente justificado devido a alguns componentes terem sido avaliados em intervalos de T : $T_m \leq T \leq T_c$, além da impossibilidade de montar corretamente o metanol. A adaptação para montagem no metanol foi feita tanto para o GCVOL quanto para o Pratas et al., tendo os seguintes grupos para montagem de todos os álcoois: CH_3 , CH_2 e CH_2OH . Como o grupo hidroxila está sempre atrelado a um radical alquila secundário com dois hidrogênios, para montagem do metanol adotou-se a estratégia de criar a seguinte Equação aditiva.

$$CH_3OH = CH_3 + CH_2OH - CH_2 \quad (2)$$

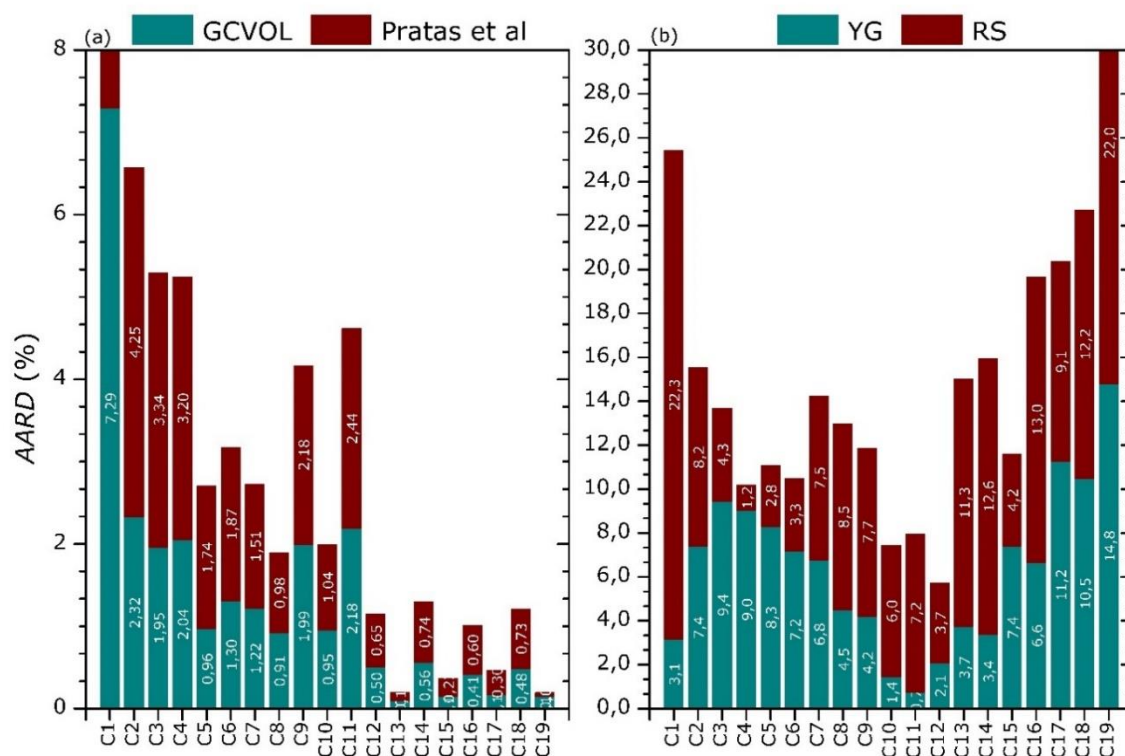
A Equação 2 é uma tentativa forçada de eliminar a contribuição do CH_2 atrelado à hidroxila para o metanol. Tal feito obteve *AARDs* pelos métodos de respectivamente: 7,29% e 96,58 %, mostrando que a mesma resulta em desvios aceitáveis através do modelo GCVOL, mas não pelo Pratas et al. Em contrapartida, se as predições para o metanol fossem removidas, ambos os métodos forneceriam resultados similares (YG-*AARD*: 1,70 % e Pratas et al – *AARD*: 2,70 %). Um comparativo de *AARD's* por ambos os métodos de CG com o acréscimo de cadeia do álcool pode ser visto na Figura 2.

Como apresentado na Figura 2(a), ambos métodos de CG tendem a aumentar suas precisões à medida que a cadeia do álcool cresce, um indício que a qualidade da predição de ρ aumenta à medida que grupos CH_2 são adicionados, possuindo poucas exceções, como C_9 e C_{11} , em que se observou que as predições mais discrepantes para estes álcoois ocorriam para valores próximos à respectiva T_c do álcool, mais especificamente para valores de $T_r > 0,70$.

Os métodos de PEC apresentaram acurácia inferior aos de CG. Mesmo com resultados próximos, YG apresentou *AARD* inferior ao modelo de RS, tal fato pode ser justificado devido a RS ter sido desenvolvido com o objetivo de melhorar as predições de densidade de líquido saturado para fluidos de reservatórios de petróleo (RACKETT, 1970b; SOAVE, 1995), diferentemente da YG que também foi testada para componentes apolares (YAMADA; GUNN, 1973).

Quando verificada a influência da cadeia do álcool, apenas YG apresentou um padrão observável, sendo mais preciso para componentes de cadeias intermediárias, também o mais preciso dos métodos para estimativa do metanol (*AARD* = 3,13%). A Figura 2(b) exemplifica o comportamento de ρ predito pelos métodos de PEC à medida que o número de carbonos aumenta na cadeia do álcool.

Figura 2 – Análise da influência da cadeia do álcool nos valores calculados de AARD pelos métodos de CG (a) e PEC (b).



Fonte: Autoria própria (2022).

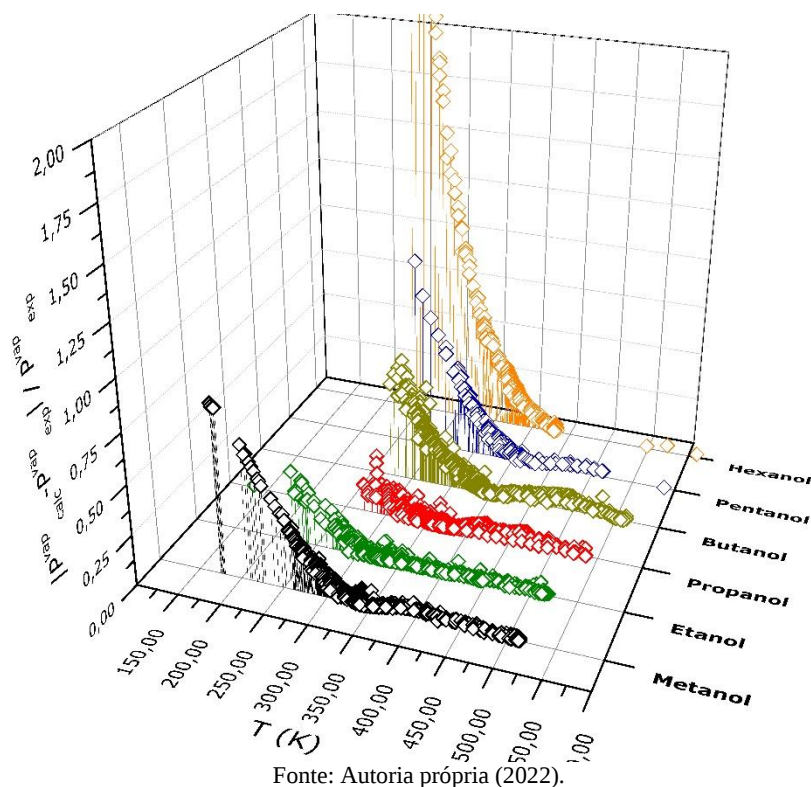
Pressão de vapor

A ordem crescente dos resultados para os AARDs obtidos pelos modelos na estimativa de P^{vap} está disposta a seguir: Tu (AARD = 10,31 %) < AW (AARD = 11,87 %) < CGL (AARD = 17,74 %) < LK (AARD = 24668,58 %).

O melhor AARD obtido pelo método de Tu deve-se, principalmente, a fatores de correção no modelo quando a estimativa é realizada para classe dos álcoois, porém, mesmo com o melhor dos AARDs, o modelo apresentou resultados acima dos reportados para álcoois pelo autor em seu trabalho original, reportando AARD de aproximadamente 5,0 % para classe dos álcoois. A explicação para maior imprecisão obtida neste trabalho pode estar relacionada com a quantidade de dados experimentais utilizada para a avaliação, em que, de acordo com Tu (1994), foram avaliados apenas 612 para 31 álcoois (não informando quais), enquanto no presente trabalho são avaliados mais de 8.800 dados. Tal argumento pode ser utilizado para o resultado obtido por CGL, tendo sido avaliado, também, um menor volume de dados experimentais e apenas para álcoois comuns à produção de biodiesel (CERIANI; GANI; LIU, 2013), ou seja, com menores cadeias.

O resultado satisfatório apresentado por AW, próximo até do melhor resultado obtido para o modelo de Tu, já era previsto, pois AW foi desenvolvido para a predição da propriedade para hidrocarbonetos e álcoois. O método de LK mostrou-se incapaz de realizar predições de P^{vap} para classe avaliada, porém, através de análises, verificou-se que as maiores discrepâncias nas predições foram encontradas em temperaturas próximas as respectivas T_m dos álcoois avaliados, região em que as interações intermoleculares ainda são relativamente fortes, mas diminuindo à medida que T aumentava, intensificando a energia cinética molecular e enfraquecendo as interações intermoleculares (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; DE AZEVEDO, 1986). Este comportamento também foi apresentado pelo método AW, contudo apresentou menores desvios e em menos temperaturas, por isso obteve um valor de AARD inferior ao de LK. A Figura 3 mostra o perfil de desvios relativos absolutos para alguns álcoois de cadeia curta com a temperatura.

Figura 3 – Influência da temperatura no desvio relativo absoluto obtido para o modelo LK para álcoois de cadeia curta.



Fonte: Autoria própria (2022).

Conclusões

Neste trabalho, avaliou-se um total de oito métodos preditivos para estimativa das propriedades ρ e P^{vap} , divididos em quatro para cada propriedade. Para ρ pode-se, de acordo com os resultados obtidos, sugerir o modelo GCVOL para predição de álcoois com cadeias, principalmente, compreendidas entre o C_2 e C_{19} preferencialmente em condições para $T_r < 0,7$. Acima deste valor recomenda-se a utilização do modelo YG.

Para P^{vap} recomenda-se o método de Tu, o qual foi o mais preciso, mostrando-se capaz de prever a propriedade de forma acurada em regiões até mesmo próximas à T_c , todavia apresentando leves desvios em temperaturas próximas a T_m . O método de AW também pode ser aplicado para predição de P^{vap} , com precisão semelhante a Tu, porém exclusivamente em situações de T cerca de 50 % acima de T_m . O método de LK se mostrou incapaz de prever a propriedade, não sendo recomendado em nenhuma situação.

Agradecimentos

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP nº 50/2015.

Referências Bibliográficas

AMBROSE, D.; WALTON, J. Vapour pressures up to their critical temperatures of normal alkanes and 1-alkanols. **Pure and Applied Chemistry**, v. 61, n. 8, p. 1395-1403, 1989. DOI: <https://doi.org/10.1351/pac198961081395>.

CERIANI, R.; GANI, R.; LIU, Y. A. Prediction of vapor pressure and heats of vaporization of edible oil/fat compounds by group contribution. **Fluid Phase Equilibria**, v. 337, p. 53-59, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2012.09.039>.

ELBRO, H. S.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. Group contribution method for the

prediction of liquid densities as a function of temperature for solvents, oligomers, and polymers.

Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 30, n. 12, p. 2576-2582, 1991. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie00060a011>.

FERREIRA, A. G. M. *et al.* Effect of isobutanol addition on the biodiesel density. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 66, n. 12, p. 4542-4562, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00588>.

GMEHLING, J. *et al.* **Chemical Thermodynamics for Process Simulation**. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2019.

HUBBERT, M. K. Energy from fossil fuels. **Science**, v. 109, n. 2823, p. 103-109, 1949. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.109.2823.103>.

IHMELS, E. C.; GMEHLING, J. Extension and revision of the group contribution method GCVOL for the prediction of pure compound liquid densities. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 2, p. 408-412, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie020492j>.

LEE, B. I.; KESLER, M. G. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. **AIChE Journal**, v. 21, n. 3, p. 510-527, 1975. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.690210313>.

PRATAS, M. J. *et al.* Biodiesel density: experimental measurements and prediction models. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 5, p. 2333-2340, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef2002124>.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; DE AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 2. ed. New Jersey: Prentice-Hall, Inc, 1986.

RACKETT, H. G. Equation of state for saturated liquids. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 15, n. 4, p. 514-517, 1970. DOI: <https://doi.org/10.1021/je60047a012>.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The properties of gases & liquids**. 50. ed. New York: McGraw-Hill Education, 2001.

SOAVE, G. S. A noncubic equation of state for the treatment of hydrocarbon fluids at reservoir conditions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 34, n. 11, p. 3981-3994, 1995. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie00038a039>.

TU, C. H. Group-contribution method for the estimation of vapor pressures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 99, n. C, p. 105-120, 1994. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(94\)80025-1](https://doi.org/10.1016/0378-3812(94)80025-1).

YAMADA, T.; GUNN, R. D. Saturated liquid molar volumes. **The rackett equation**. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 18, n. 2, p. 234-236, 1973. DOI: <https://doi.org/10.1021/je60057a006>.